

**O DERIVÁTOCH FEROCÉNU (VII)**  
**DIELS—ALDEROVA REAKCIA FEROCENYLFULVÉNU**  
**A JEHO DERIVÁTOV S N-SUBSTITUOVANÝMI MALEÍNIMIDMI**

M. FURDÍK, Š. TOMA, J. SUCHÝ, M. DZURILLA

Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty  
Univerzity Komenského v Bratislave

Oddelenie chémie prírodných látok Chemického ústavu  
Slovenskej akadémie vied v Bratislave

V tejto práci sme študovali Diels—Alderovu reakciu ferocenyľfulvénu, t. j. cyklopentadienyľidénmetyľferocénu, metyľferocenyľfulvénu, t. j.  $\alpha$ -cyklopentadienyľidénetyľferocénu a 1,1'-bis-( $\alpha$ -cyklopentadienyľidénetyľ)-ferocénu ako diénových zložiek s dienofilmi na báze N-substituovaných maleínimidov. Chceli sme si predovšetkým overiť, či sa prejaví očakávaný stérický efekt objemnej ferocenyľovej skupiny na zamedzení tvorby *exo*-izomérov i napriek inak priaznivému predpokladu pre tvorbu aj tohto typu izomérov pri fulvénoch, zosilnenému v danom prípade priestorovým rozmištením  $\pi$ -elektrónov ferocenyľovej skupiny, vhodným práve z hľadiska vzniku orientačného komplexu.

V práci [1] sme dokázali, že maximálne hromadenie dvojitých väzieb v orientačnom komplexe diénu a dienofilu v prípade vzniku diénového aduktu z dimetyľfulvénu s N-substituovaným maleínimidom (ak N-substituent nie je fenyľová skupina alebo iná objemnejšia skupina) je rovnocenne priaznivé pre vznik *endo*-izomérov, ako aj *exo*-izomérov. Prítomnosť ferocenyľovej skupiny výmenou metyľovej skupiny na fulvenickom mostíku by mala vlastne do určitej miery preferovať tvorbu *exo*-izoméru, ak sa neprejaví stérický činiteľ. Pre porovnanie znázorníme si tvorbu orientačného komplexu pri dimetyľfulvéne a pri metyľferocenyľfulvéne (schéma 1).

V práci [2] sa dokázalo, že pri Diels—Alderovej reakcii metyľetyľfulvénu s N-alkyľmaleínimidmi nevzniká *exo*-izomér príslušného aduktu pre stérickú prekážku vyvolanú objemnejšou etyľovou skupinou naviazanou na metyľén-metyľénovom *endo*-mostíku, zatiaľ čo metyľové skupiny pri analogických aduktoch dimetyľfulvénu neprekážali tvorbe príslušných *exo*-izomérov [1]. Pri aduktoch difenyľfulvénu je pochopiteľne tento jav ešte evidentnejší [3]. Z uvedeného dôvodu právom predpokladáme, že objemná koncová ferocenyľová skupina podobne zabráni tvorbe *exo*-izomérov pri diénovej syntéze ferocenyľfulvénu, resp. metyľferocenyľfulvénu s N-alkyľmaleínimidmi a že vznikajú teda len *endo*-izoméry. Ako sa ďalej podrobnejšie zmienime, platnosť tohto predpokladu sme si overili aj rozborom infračervených absorpčných spektier príslušných aduktov.

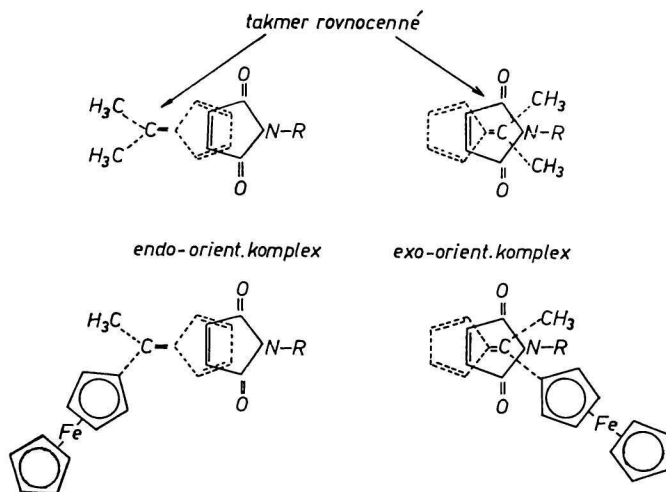


Schéma 1.

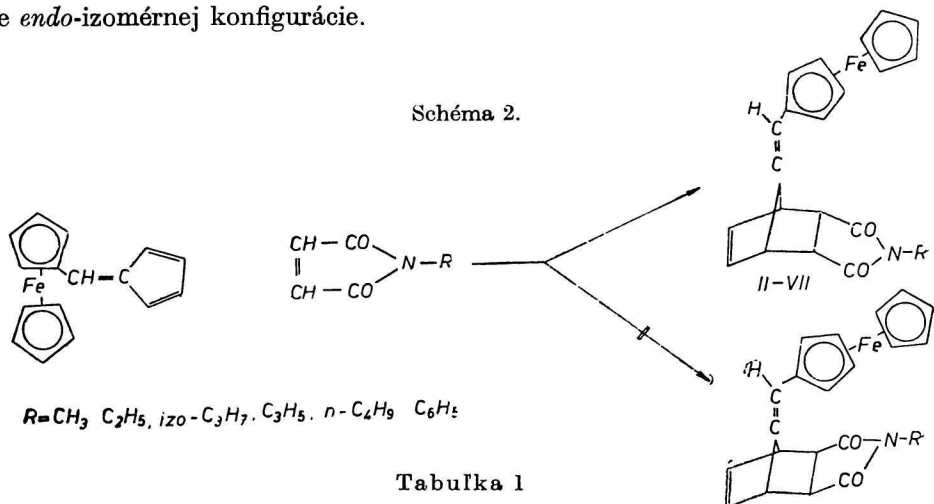
Ferocénaldehyd, ktorý nám slúžil ako reakčná zložka pri syntéze ferocenyľfulvénu, sme pripravili formyláciou ferocénu Vilsmeierovou reakciou v princípe podľa metódy zaznamenatej v literatúre [4], ktorú sme si však upravili (niektoré detaily, najmä intenzívne miešanie po celú dobu reakcie, dôležité pre dosiahnutie vysokého výťažku, neboli uvedené). Oproti literatúre, ktorá udáva 72–77 % výťažok, dosiahli sme 81 % výťažok.

Pri príprave ferocenyľfulvénu sme postupovali podľa metódy aplikovanej pri príprave fulvénu na báze acetylferocénu [5] (použili sme však asi o 20 % menej líhu sodného). Dosiahli sme výťažok 86,5 % na ferocénaldehyd. Potrebne je konštatovať, že zatiaľ čo J. M. Osgerby a P. L. Pauson [6] získali ferocenyľfulvén ako olejovitou látku vo výťažku 98 %, ktorá pri predestilovaní polymerizovala, my sme získali ferocenyľfulvén ako presne definovanú kryštalickú látku v podobe fialových ihličiek o b. t. 59–60 °C. Kryštalický ferocenyľfulvén sa vyzrážal z reakčného prostredia už v priebehu reakcie. Ďalšie diénové zložky: fulvény na báze monoacetylferocénu a 1,1'-diacetylferocénu sme pripravovali podľa metódy opísanej v práci [5].

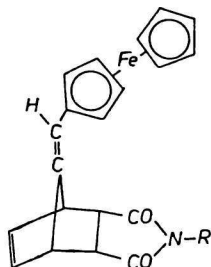
Ako dienofilné zložky sme použili anhydrid kyseliny maleínovej a N-substituované maleínimidy, ktoré sme pripravili podľa metód opísaných v práci [7, 8] z anhydridu kyseliny maleínovej a z príslušných primárnych amínov cez N-substituované kyseliny maleínamidové.

V prvej časti práce sme uskutočnili Diels–Alderovu reakciu ferocenyľfulvénu s N-substituovanými maleínimidmi v ekvimolárnom pomere podľa schémy 2 v prostredí benzénu za refluxovania. Vedľajšou reakciou vzniká polymér ferocenyľfulvénu, ktorý sa v priebehu reakcie vylučuje z reakčného

prostredia (podobne sme uskutočnili reakciu aj s maleínanhydridom). Výťažky sa pohybujú v medziach 30—50 %. Vznikajúci adukt, ako sme sa už zmienili, je *endo*-izomérskej konfigurácie.



Tabuľka 1



Látka	R	Vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	% N vy- počítané zistené	% Fe vy- počítané zistené	Vý- ťažok %
II	Metyl	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NFe}$	373,24	171—173,5	3,75 3,92	14,96 14,70	37,6
III	Etyl	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NFe}$	387,27	159—160	3,62 3,84	14,42 14,33	30,9
IV	Izopropyl	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{NFe}$	401,30	165,5—167	3,49 3,65	13,92 13,67	42,4
V	Alyl	$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NFe}$	399,28	166—168	3,51 3,74	13,98 13,65	45,2
VI	n-Butyl	$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{NFe}$	415,32	132—133,5	3,37 3,54	13,45 13,29	43,3
VII	Fenyl	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NFe}$	435,31	194—195	3,22 3,25	12,83 12,75	48,2

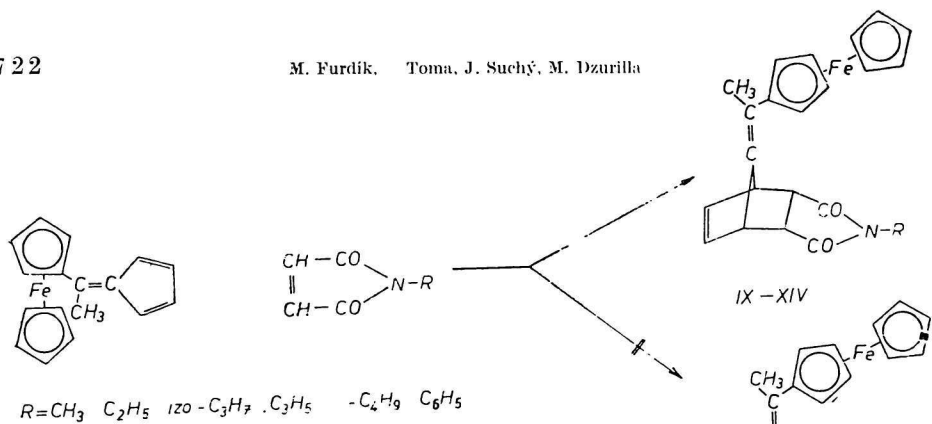


Schéma 3.

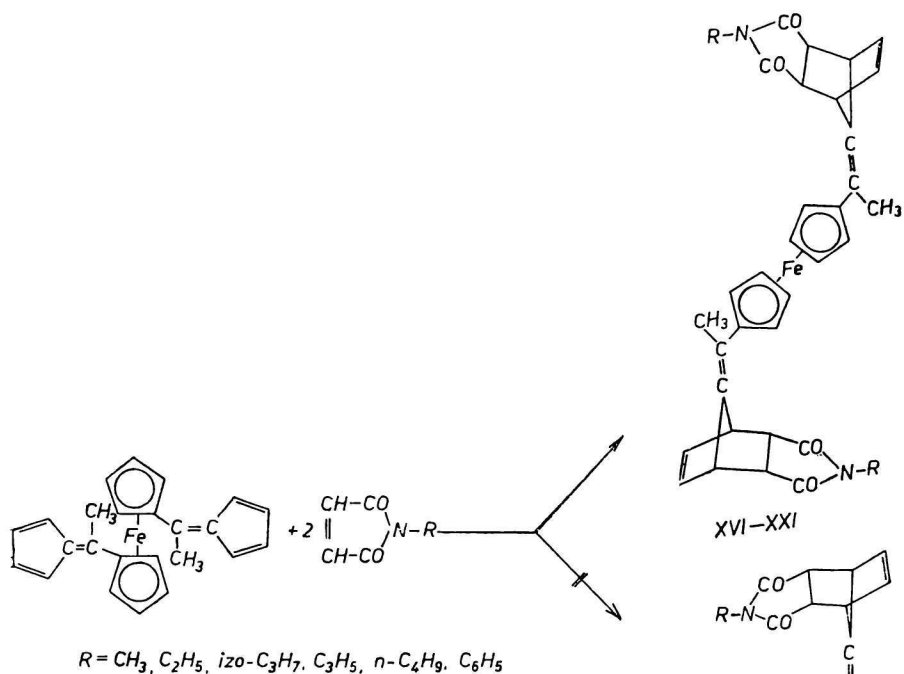
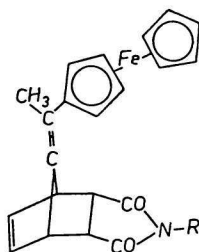


Schéma 4.

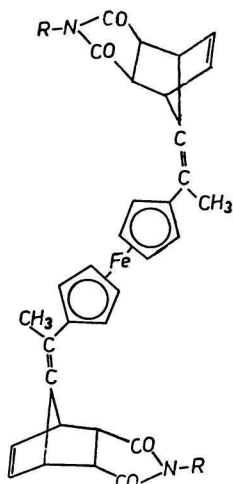
Diels—Alderovu reakciu metylferocenyľfulvénu, t. j.  $\alpha$ -cyklopentadienyľ-dénetyľferocénu s N-substituovanými maleínimidmi (resp. s maleínanhydridom) podľa schémy 3 sme vykonali rovnakým spôsobom ako vyššie uvedenú analogickú reakciu na báze ferocenyľfulvénu v prostredí benzénu, reakčná doba bola však niekoľkonásobne dlhšia. Metylferocenyľfulvén nie je natoľko náklonný k vedľajšej reakcii, t. j. k polymerizácii ako ferocenyľfulvén. Výťažky sa pohybujú v medziach 30—50 %, s výnimkou N-metylového derivátu, pri ktorom výťažok bol len 5,3 %, a N-fenylového derivátu, pri ktorom sme dosiahli maximálny výťažok 88 %. Adukty sú pre rovnakú príčinu ako pri ferocenyľfulvéne *endo*-izomérskej konfigurácii (pozri nižšie rozbor infračervených spektier).

Tabuľka 2



Látka	R	Vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	% N vy- počítané zistené	% Fe vy- počítané zistené	Vý- ťažok %
IX	Metyl	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> NFe	387,27	162—164	3,61	14,42	5,3
					3,78	14,25	
X	Etyl	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> NFe	401,30	148—151	3,49	13,91	42
					3,57	13,76	
XI	Izopropyl	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub> NFe	415,32	142—145	3,37	13,44	33,8
					3,29	13,35	
XII	Alyl	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> NFe	413,30	155—158	3,38	13,51	38,6
					3,52	13,34	
XIII	n-Butyl	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> NFe	429,35	125—127	3,28	13,00	41,8
					3,41	12,84	
XIV	Fenyl	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> NFe	449,34	166—168	3,14	12,47	88
					3,32	12,26	

Tabuľka 3



Látka	R	Vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	% N vy- počítané zistené	% Fe vy- počítané zistené	Vý- ťažok %
XVI	Metyl	$C_{34}H_{32}O_4N_2Fe$	588,50	196—200	4,76	9,49	6
					4,91	9,25	
XVII	Etyl	$C_{36}H_{36}O_4N_2Fe$	616,55	110—115	4,54	9,05	16,6
					4,63	8,92	
XVIIIa	Izopropyl	$C_{38}H_{40}O_4N_2Fe$	644,61	135—137	4,34	8,67	35
					4,23	8,51	
XVIIIb	Izopropyl	$C_{38}H_{40}O_4N_2Fe$	644,61	185	4,34	8,67	10
					4,28	8,53	
XIX	Alyl	$C_{38}H_{36}O_4N_2Fe$	640,57	171—174	4,37	8,71	31,5
					4,45	8,63	
XX	n-Butyl	$C_{40}H_{44}O_4N_2Fe$	672,66	134—138	4,16	8,30	30
					4,26	8,15	
XXIa	Fenyl	$C_{44}H_{36}O_4N_2Fe$	712,64	180—182	3,93	7,83	66,5
					3,84	7,62	
XXIb	Fenyl	$C_{44}H_{36}O_4N_2Fe$	712,64	247	3,93	7,83	43
					3,76	7,67	

Napokon diénovú syntézu na báze 1,1'-bis-( $\alpha$ -cyklopentadienyldiénetyl)-ferocénu (skrátene bisfulvén) a N-substituovaných maleínimidov sme vykonali trochu odlišným spôsobom než syntézy predchádzajúcich dvoch radov, a to voľbou viacerých rozpúšťadiel aplikovaných jednotlivo pre tú-ktorú reakčnú dvojicu. Pomer reakčných zložiek dién: dienofil bol 1 : 2 v zmysle reakčnej schémy 4. V dvoch prípadoch pri diénovej syntéze bisfulvénu s N-izopropylmaleínimidom a s N-fenylmaleínimidom sme okrem tohto mólového pomeru aplikovali aj mólový pomer 1 : 1, aby sme si overili možnosť „polovičnej“ diénovej adície príslušného imidu len na jednu z obidvoch fulvenických častí bisfulvénovej molekuly. Zistili sme však, že i v takomto prípade vzniká len obojstranný adukt a bisfulvén, nachádzajúci sa v relatívnom nadbytku, v priebehu reakcie polymerizuje.

Pri dvojici bisfulvén a N-izopropylmaleínimid sme orientačne preskúšali ako reakčné prostredie: acetón, benzén, toluén a xylén za refluxovania. Pri rovnakej reakčnej dobe (8 hodín) najvyšší výťažok bol v prostredí benzénu (pozri experimentálnu časť). Pri uvedenej reakčnej dvojici sme okrem toho preskúmali optimálnu reakčnú dobu v prostredí acetónu. Ako vidieť z tab. 4, uvedenej v experimentálnej časti, optimálnou reakčnou dobou sú 2 hodiny s dosiahnutým výťažkom 35 % (postupným zvýšením na 8 hodín výťažok značne klesol až na 7 %). Optimálnu reakčnú dobu 2—2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> hodiny sme aplikovali pri prevažnej časti syntéz tohto radu. Výťažky sa pohybovali v medziach 6—43 %.

Pri pokusoch Diels—Alderovej reakcie bisfulvénu s N-izopropylmaleínimidom sme zistili zaujímavú skutočnosť: Zatiaľ čo v prostredí acetónu sme získali látku o b. t. 135—137 °C, v prostredí toluénu vznikla látka o b. t. 185 až 190 °C. Aj v prípade reakčnej dvojice bisfulvén a N-fenylmaleínimid sme zistili podobnú skutočnosť, t. j. v prostredí acetónu sme získali látku o b. t. 180—182 °C a v prostredí toluénu látku o b. t. 247 °C (s rozkladom). Pri tejto, ako aj pri vyššie uvedenej dvojici elementárna analýza naznačuje, že ide o látky v každej dvojici o rovnakom sumárnom vzorci, teda v obidvoch prípadoch ide o izoméry. Vzhľadom na to, že *exo*-izoméry z dôvodov už spomínaných vylučujeme, tým viac, že pri diénovej syntéze metylferocenylfulvénu (monofulvénu!) s N-fenylmaleínimidom sme vo vyššie uvedenom prostredí toluénu (priaznivom pre vznik *exo*-izomérov) nedostali odlišnú látku, t. j. *exo*-izomér, príčinou izomérie pri aduktoch bisfulvénu môže byť jedine vzájomná konštelácia obidvoch aduktových častí v molekule bisfulvénu, pravda, pri zachovaní *endo*-izomérskej formy diénovej adície. K hlbšiemu objasneniu tejto zvláštnej izomérie sa vrátíme v niektorej z našich ďalších prác.

Z rozboru získaných infračervených absorpčných spektier vyplývajú nasledujúce závery. Na spektrách aduktov  $\alpha$ -cyklopentadienyldiénetylferocénu a bis-adtov 1,1'-bis-( $\alpha$ -cyklopentadienyldiénetyl)-ferocénu s anhydri-

dom kyseliny maleínovej, resp. s N-substituovanými maleínimidmi nachádzame v oblasti  $1700\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$  vždy dva pásy, ktorých vzdialenosť  $\Delta\bar{\nu}$  je  $60\text{--}70\text{ cm}^{-1}$ . Pri aduktoch s anhydridom kyseliny maleínovej (graf 6 a 10) poloha  $1790\text{ cm}^{-1}$  a ca  $1855\text{ cm}^{-1}$  zodpovedá rozštiepeniu absorpčného pásu v dôsledku väzby fázove posunutých vibrácií skupín C=O. Podobne nachádzame pri aduktoch s N-alkylmaleínimidom pásy  $1710\text{ cm}^{-1}$  a  $1780\text{ cm}^{-1}$  (graf 7 a 8), pri aduktoch s N-fenylmaleínimidom pásy  $1720\text{ cm}^{-1}$  a  $1780\text{ cm}^{-1}$  (graf 9).

V porovnaní so spektrami fulvénov na báze monoacetylferocénu a 1,1'-diacetylferocénu [5] mizne pri aduktoch pás v blízkosti  $1600\text{ cm}^{-1}$ , pretože vznikom aduktu bol porušený pôvodný konjugovaný systém. Medzi spektrami mono-aduktov a bis-aduktov nie sú pritom podstatnejšie rozdiely; na identifikáciu mono-aduktov možno použiť pás  $1110\text{ cm}^{-1}$ , ktorý sa vyskytuje vo všetkých spektrách mono-derivátov a pri bis-derivátoch chýba (graf 10–13) [5, 9, 10].

Pás ca  $1000\text{ cm}^{-1}$  nie je pre rozlíšenie mono-derivátov a bis-derivátov vhodný, pretože sa pri aduktoch vyskytujú v tejto oblasti ďalšie pásy, ktoré identifikáciu sťažujú. Bis-deriváty sú v dôsledku väčšej symetrie jednoduchšie. Rozdiely medzi jednotlivými alkylovými derivátmi a arylovými derivátmi zodpovedajú výskytu bežne známych charakteristických pásov.

Infračervené absorpčné spektrá tretej skupiny látok, t. j. aduktov na báze ferocenyľfulvénu sa podobajú spektrám mono-aduktov  $\alpha$ -cyklopentadienylidénetylferocénu.

Na všetkých spektrách sa vyskytuje pás  $1110\text{ cm}^{-1}$  (monoferocenyľový derivát) a rozštiepený pás skupín C=O, mierne posunutý k nižším vlnočtom. V porovnaní s aduktmi  $\alpha$ -cyklopentadienylidénetylferocénu chýbajú na týchto spektrách pásy  $550\text{ cm}^{-1}$  a  $1320\text{ cm}^{-1}$  (graf 2, 3–5).

Väčšie rozdiely nachádzame medzi spektrami základných fulvénov, t. j. medzi  $\alpha$ -cyklopentadienylidénetylferocénom [5] a ferocenyľfulvénom (graf 1), pri ktorom sa zrejmejšie uplatňuje vplyv skupiny  $-\text{CH}=\text{}$  na konjugáciu medzi obidvoma jadrami.

Pri skúmaní spektier aduktov všetkých troch fulvénov vidíme, že v oblasti  $615\text{--}645\text{ cm}^{-1}$  je absorpčné maximum, ktoré sa zistilo v práci [11] pri *endo*-izoméroch N-substituovaných derivátov bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidov, zatiaľ čo *exo*-izoméry aduktov tohto radu sa neprejavujú absorpčným maximom v uvedenej oblasti. Toto zistenie by len podopieralo platnosť teoretického zdôvodnenia možnosti existencie iba *endo*-izomérov aduktov ferocenyľfulvénu (a druhých dvoch jeho derivátov) s N-substituovanými maleínimidmi, ako sme to vyššie rozviedli na príslušnom mieste. Urobili sme infračervené absorpčné spektrá všetkých pripravených aduktov, uverej-



ňujeme z nich však len spektrá aduktov s anhydridom maleínovým, s N-metyl-maleínimidom, N-etylmaleínimidom a s N-fenylmaleínimidom.

Vzhľadom na to, že adukty fulvénov s N-substituovanými maleínimidmi, ako je známe, vykazujú pomerne dobrú synergeticko-insekticídnu účinnosť na pyretrum [1, 2], budú diénové adukty, ktoré sú predmetom tejto práce, dodatočne preskúvané na uvedenú biologickú účinnosť.

### Experimentálna časť chemická

Analytické a fyzikálne údaje aduktov ferocenyľfulvénu, resp. jeho derivátov s N-substituovanými maleínimidmi uvádzame v tab. 1, 2 a 3 a aduktov s maleínanhydridom v tab. 4 a 5 v experimentálnej časti.

#### *Ferocénaldehyd*

Aplikovali sme metódu opísanú v [4]. Vzhľadom na to, že niektoré detaily, dôležité z hľadiska dosiahnutia vysokých výťažkov, neboli uvedené, podávame nami upravený predpis prípravy.

Do dvojhrdlej banky, opatrenej miešadlom a spätným chladičom s chlórkalciovým uzáverom, dáme 13,2 g (0,096 mólu) suchého čerstvo predestilovaného N-metylformanilidu a 15 g (0,096 mólu) oxychloridu fosforečného, načo zmes miešame pri teplote miestnosti. Potom asi počas 30 minút pridávame 10 g (0,048 mólu) jemne rozotretého ferocénu. Reakčnú zmes intenzívne miešame 72 hodín pri teplote miestnosti, vylejeme ju do 650 ml vody a miešame 20 hodín. Nasleduje extrahovanie chloroformom (asi 2000 ml). Vzniknutý chloroformový roztok hnedej farby dôkladne vysušíme bezvodým síranom sodným (asi 12 hodín). Po prefiltrovaní roztok vákuove zahustíme do sucha. Destilačný zvyšok rozpustíme v 200 ml benzénu a vzniknutý roztok chromatografujeme cez  $Al_2O_3$ . Najprv prechádza nezreagovaný ferocén (žltej farby), potom N-metylformanilid (fialovej farby) a nakoniec červenohnedý roztok ferocénaldehydu (eluácia benzénom). Benzénový roztok ferocénaldehydu vákuove zahustíme a kryštalujeme z petroléteru. Po krátkom čase sa vylučujú červenohnedé kryštáliky o b. t. 115—117 °C v zatavenej rúrke (Kofler). Výťažok je 7,2 g látky, t. j. 81 % teórie.

#### *Ferocenyľfulvén*

Do 250 ml trojhrdlej banky, opatrenej miešadlom, spätným chladičom a prikvapkávacím lievikom, dáme 4,2 g (0,02 mólu) ferocénaldehydu, ktorý rozpustíme v 100 ml etylalkoholu, a za ustavičného miešania a chladenia vodou prikvapkávame 4,2 g (0,006 mólu) cyklopentadiénu a 14 g NaOH rozpusteného v 21 ml  $H_2O$ . Po pridaní vodného roztoku NaOH sa začne vylučovať kryštalická látka fialovej farby. Reakčnú zmes miešame 4 hodiny pri teplote miestnosti a necháme ju stáť 12 hodín. Kryštalickú látku odfiltrujeme a prekryštalujeme z etylalkoholu. Po dvojnásobnom prekryštalovaní získame fialové ihličky o b. t. 59—60 °C (Kofler). Výťažok je 4,6 g látky, t. j. 86,5 % teórie na ferocénaldehyd.

#### *Analýza*

Pre  $C_{16}H_{14}Fe$  ( $M = 262,13$ )

vypočítané	C = 73,31 %	H = 5,38 %	Fe = 21,31 %
zistené	C = 73,18 %	H = 5,49 %	Fe = 21,12 %

*$\alpha$ -Cyklopentadienyldienetylferocén (metylferocenyľfulvén)*

Pripravil sa podľa predpisu opísaného v práci [5].

*1,1'-Bis-( $\alpha$ -cyklopentadienyldienetyl)-ferocén*

Pripravil sa podľa predpisu opísaného v práci [5].

*N-substituované maleínimidy*

Pripravili sa podľa predpisov opísaných v práci [7, 8].

*Anhydrid kyseliny 7-ferocenyľmetyľén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarbónovej (I)*  
(Endo-izomér)

Do 50 ml banky opatrenej spätným chladičom dáme 1,3 g (0,005 mólu) ferocenyľfulvénu a 0,45 g (0,005 mólu) anhydridu kyseliny maleínovej, rozpustíme v 35 ml benzénu a 6 hodín zahrievame za refluxu. Ku koncu refluxovania sa začne vylučovať čiernohnedá látka živičnatého charakteru, o ktorej možno predpokladať, že je polymérom ferocenyľfulvénu, ktorý po skončení refluxovania odfiltrujeme a filtrát necháme 12 hodín stáť pri laboratórnej teplote. Potom filtrát vákuovo zahustíme do sucha a získaný zvyšok kryštalujeme zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1). Po prekryštalovaní z tej istej zmesi dostaneme žlté kryštáliky o b. t. 68—69,5 °C (Kofler). Výťažok je 0,5 g látky, t. j. 28,3 % teórie na ferocenyľfulvén.

*Analýza*

Pre  $C_{20}H_{16}O_3Fe$  ( $M = 360,20$ )

vypočítané	C = 66,68 %	H = 4,47 %	Fe = 15,51 %
zistené	C = 66,52 %	H = 4,60 %	Fe = 15,34 %

*N-metyl-7-ferocenyľmetyľén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximid (II)*  
(Endo-izomér)

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke I s tým rozdielom, že namiesto anhydridu maleínového sa ako dienofil použije N-metylmaleínimid. Použité množstvá reakčných zložiek: 1,3 g (0,005 mólu) ferocenyľfulvénu a 0,56 g (0,005 mólu) N-metylmaleínimidu. Ako reakčné prostredie sa upotrebil benzén (45 ml). Po dvojnásobnom prekryštalovaní surového produktu zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1) získame červenožlté kryštáliky o b. t. 171—173,5 °C (Kofler). Výťažok je 0,7 g látky, t. j. 37,6 % teórie na použitý ferocenyľfulvén.

*N-etyl-7-ferocenyľmetyľén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximid (III)*  
(Endo-izomér)

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke II. Použité reakčné zložky: 1,3 g (0,005 mólu) ferocenyľfulvénu a 0,63 g (0,005 mólu) N-etylmaleínimidu. Po dvojnásobnom prekryštalovaní surového produktu zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1) dostaneme červeno-oranžové kryštáliky o b. t. 159—160 °C (Kofler). Výťažok je 0,6 g látky, t. j. 30,9 % teórie na použitý ferocenyľfulvén.

*N-izopropyl-7-ferocenylnmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximid (IV)*  
(*Endo-izomér*)

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke *II*. Použité reakčné zložky: 1,3 g (0,005 mólu) ferocenylnfulvénu a 0,7 g (0,005 mólu) *N-izopropylmaleinimidu*. Po trojnásobnom prekryštalovaní zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1) získame žltlooranžové kryštáliky o b. t. 165,5—167 °C (Kofler). Výťažok je 0,85 g látky, t. j. 42,4 % teórie na použitý ferocenylnfulvén.

*N-alyl-7-ferocenylnmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximid (V)*  
(*Endo-izomér*)

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke *II*. Použité reakčné zložky: 1,3 g (0,005 mólu) ferocenylnfulvénu a 0,7 g (0,005 mólu) *N-alylmaleinimidu*. Po dvojnásobnom prekryštalovaní zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1) dostaneme žlté kryštáliky o b. t. 166 až 168 °C (Kofler). Výťažok je 0,9 g látky, t. j. 45,2 % teórie na použitý ferocenylnfulvén.

*N-n-butyl-7-ferocenylnmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximid (VI)*  
(*Endo-izomér*)

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke *II*. Použité reakčné zložky: 1,3 g (0,005 mólu) ferocenylnfulvénu a 0,77 g (0,005 mólu) *N-n-butylmaleinimidu*. Po prekryštalovaní zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1) získame červenohnedé kryštáliky o b. t. 132—133,5 °C (Kofler). Výťažok je 0,9 g látky, t. j. 43,3 % teórie na použitý ferocenylnfulvén.

*N-fenyl-7-ferocenylnmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximid (VII)*  
(*Endo-izomér*)

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke *II*. Použité reakčné zložky: 1,3 g (0,005 mólu) ferocenylnfulvénu, 1,4 g (0,005 mólu) *N-fenylmaleinimidu*. Po dvojnásobnom prekryštalovaní zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1) získame žltú kryštalickú látku o b. t. 194—195 °C (Kofler). Výťažok je 1,05 g látky, t. j. 48,2 % teórie na použitý ferocenylnfulvén.

*Anhydrid kyseliny 7-metylferocenylnmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarbónovej (VIII)*

Do 100 ml banky opatrenej spätným chladičom dáme 1,4 g (0,005 mólu) metylferocenylnfulvénu, t. j.  $\alpha$ -cyklopentadienylnidetylferocénu a 0,5 g (0,005 mólu) anhydridu kyseliny maleinovej, rozpustíme v 50 ml benzénu a 22 hodín zahrievame za refluxu. Po skončení zahrievania benzén vákuove odtiahneme a destilačný zvyšok kryštalujeme zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1). Po prekryštalovaní z tej istej zmesi dostaneme žlté kryštáliky o b. t. 159—162 °C (Kofler). Výťažok je 0,97 g látky, t. j. 54 % teórie na použitú fulvenickú zložku.

*Analýza*

Pre  $C_{21}H_{19}O_3Fe$  ( $M = 374,28$ )

vypočítané	C = 67,43 %	H = 4,84 %	Fe = 14,92 %
zistené	C = 67,31 %	H = 4,98 %	Fe = 14,71 %

*N-metyl-7-metylferocenylnetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximid (IX)*

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke VIII s tým rozdielom, že namiesto anhydridu kyseliny maleínovej sa ako dienofil použije N-metylmaleínimid. Použité množstvá reakčných zložiek: 1,4 g (0,005 mólu) metylferocenylnetylénu a 0,6 g (0,005 mólu) N-metylmaleínimidu. Po prekryštalovaní produktu zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1) získame žlté kryštáliky o b. t. 162—164 °C. Výťažok je 0,1 g látky, t. j. 5,3 % teórie na použitú fulvenickú zložku.

*N-etyl-7-metylferocenylnetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximid (X)*  
(Endo-izomér)

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke VIII. Použité reakčné zložky: 1,4 g (0,005 mólu) metylferocenylnetylénu a 0,65 g (0,005 mólu) N-etylmaleínimidu. Po prekryštalovaní produktu zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1) dostaneme žlté kryštáliky o b. t. 148—151 °C (Kofler). Výťažok je 0,84 g látky, t. j. 42 % teórie na použitú fulvenickú zložku.

*N-izopropyl-7-metylferocenylnetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximid (XI)*  
(Endo-izomér)

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke VIII. Použité reakčné zložky: 1,4 g (0,005 mólu) metylferocenylnetylénu a 0,7 g (0,005 mólu) N-izopropylmaleínimidu. Po prekryštalovaní produktu zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1) získame žlté kryštáliky o b. t. 142 až 145 °C (Kofler). Výťažok je 0,7 g látky, t. j. 33,8 % teórie na použitú fulvenickú zložku.

*N-alyl-7-metylferocenylnetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximid (XII)*  
(Endo-izomér)

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke VIII. Použité reakčné zložky: 1,4 g (0,005 mólu) metylferocenylnetylénu a 0,7 g (0,005 mólu) N-alylmaleínimidu. Po prekryštalovaní produktu zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1) získame žlté kryštáliky o b. t. 155—158 °C (Kofler). Výťažok je 0,8 g látky, t. j. 38,6 % teórie na použitú fulvenickú zložku.

*N-n-butyl-7-metylferocenylnetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximid (XIII)*  
(Endo-izomér)

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke VIII. Použité reakčné zložky: 1,4 g (0,005 mólu) metylferocenylnetylénu a 0,8 g (0,005 mólu) N-n-butylmaleínimidu. Po prekryštalovaní produktu zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1) dostaneme žlté kryštáliky o b. t. 125 až 127 °C (Kofler). Výťažok je 0,9 g látky, t. j. 41,8 % teórie na použitú fulvenickú zložku.

*N-fenyl-7-metylferocenylnetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximid (XIV)*  
(Endo-izomér)

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke VIII. Použité reakčné zložky: 1,4 g (0,005 mólu) metylferocenylnetylénu a 0,85 g (0,005 mólu) N-fenylmaleínimidu. Po prekryštalovaní produktu zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1) dostaneme žlté kryštáliky o b. t. 166 až 168 °C (Kofler). Výťažok je 2 g látky, t. j. 88 % teórie na použitú fulvenickú zložku.

*1,1'-Ferocenylen-8'',8''-bis-[8''-metyl-7''-metylen-bicyklo-[1,2,2]-hepten-(5'')-2'',3''-dikarboxanhydrid] (XV)*

(*Endo-izomér*)

Do 100 ml banky opatrenej spätným chladičom dáme 1,8 g (0,005 mólu) 1,1'-bis-( $\alpha$ -cyklopentadienyldienetyl)-ferocénu a 1 g (0,01 mólu) maleinanhidridu, rozpustíme v 70 ml benzénu a 22 hodín zahrievame za refluxu. Potom benzén vákuove oddestilujeme a destilačný zvyšok prekryštalujeme zo zmesi dioxán—metylalkohol (1 1). Získame žlté kryštáliky o b. t. 176—180 °C. Výťažok je 0,3 g látky, t. j. 10,7 % teórie na použitú fulvenickú zložku.

*Analýza*

Pre  $C_{32}H_{26}O_6Fe$  ( $M = 562,41$ )

vypočítané	C = 58,34 %	H = 4,65 %	Fe = 9,92 %
zistené	C = 58,12 %	H = 4,88 %	Fe = 9,65 %

*N,N'-dimetyl-1,1'-ferocenylen-8'',8''-bis-[8''-metyl-7''-metylen-bicyklo-[1,2,2]-hepten-(5'')-2'',3''-dikarboximid] (XVI)*

(*Endo-izomér*)

*Postup a)*

Pokus o prípravu diénového aduktu z 1,2 g (0,003 mólu) 1,1'-bis-( $\alpha$ -cyklopentadienyldienetyl)-ferocénu a 0,8 g (0,006 mólu) N-metylmaleinimidu v prostredí 80 ml acetónu bol neúspešný.

*Postup b)*

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke XV s tým rozdielom, že ako dienofil sa namiesto anhydridu kyseliny maleinovej použije N-metylmaleinimid. Použili sa rovnaké reakčné zložky ako pri postupe a (v prostredí benzénu). Reakčná doba bola 4 hodiny. Z reakčnej zmesi vákuove zahustenej sa po niekoľkodňovom státi vylúčia žlté kryštáliky, ktoré po prekryštalovaní zo zmesi petroléter—acetón (1 1) sa topia pri 196—200 °C (Kofler) (pri rýchlom zahrievaní). Výťažok je 0,1 g látky, t. j. 6 % teórie na použitú fulvenickú zložku.

*N,N'-dietyl-1,1'-ferocenylen-8'',8''-bis-[8''-metyl-7''-metylen-bicyklo-[1,2,2]-hepten-(5'')-2'',3''-dikarboximid] (XVII)*

(*Endo-izomér*)

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke XV, avšak namiesto anhydrickej zložky sa použije imidická zložka. Použitú reakčnú zložku: 1,8 g (0,005 mólu) 1,1'-bis-( $\alpha$ -cyklopentadienyldienetyl)-ferocénu a 1,5 g (0,01 mólu) N-etylmaleinimidu. Po vákuovom oddestilovaní benzénu z reakčnej zmesi destilačný zvyšok kryštalujeme zo zmesi dioxán—metylalkohol (1 1). Po prekryštalovaní z uvedenej zmesi získame žlté kryštáliky o b. t. 110—115 °C (Kofler). Výťažok je 0,6 g látky, t. j. 16,6 % teórie na použitú fulvenickú zložku.

*N,N'*-diizopropyl-1,1'-ferocenylen-8",8"-bis-[8"-metyl-7"-metylen-bicyklo-  
-[1,2,2]-heptén-(5")-2",3"-dikarboximid] (XVIII)  
(*Endo*-izomér)

## Postup a)

Diénová syntéza sa vykonala v prostredí acetónu za postupne odstupňovanú reakčnú dobu (od 1 hodiny po dobu 8 hodín, ako je uvedená v tab. 4). Použitá reakčná zložka boli pre každú reakčnú dobu rovnaké: 0,6 g (0,0016 mólu) 1,1'-bis-( $\alpha$ -cyklopentadienyliidényl)-ferocénu a 0,5 g (0,0035 mólu) N-izopropylmaleinimidu. Ako rozpúšťadlo slúžil acetón v množstve 40 ml. Reakčná zmes sa zahrievala za refluxu a po skončení príslušnej reakčnej doby sa acetón z reakčnej zmesi vákuovo oddestiloval. Destilačný zvyšok sa prekryštaloval zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1), pričom sa vo všetkých prípadoch (rôzne dlhé reakčné doby) získali žlté kryštálky o rovnakom b. t. 135—137 °C (Kofler).

Prehľad výťažkov v závislosti od reakčnej doby uvádzame v tab. 4.

Tabuľka 4

Reakčná doba v hod.	Výťažok v g	Výťažok v % teórie
1	0,08	8
	0,35	35
3	0,29	29
4	0,18	18
6	0,15	15
8	0,07	7

## Postup b)

Diénová syntéza sa uskutočnila z rovnakých množstiev reakčných zložiek ako pri postupe a, avšak namiesto acetónu sa ako reakčné prostredie použil toluén za refluxu a reakčná doba bola 2 hodiny. Po prekryštalovaní produktu zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1) získame žlté kryštálky v množstve 0,1 g (10 % teórie) o b. t. 185—190 °C za rozkladu (Kofler). (Látka o rovnakom % obsahu dusíka ako látka získaná pri postupe a.)

Náväzky reakčných zložiek pri pokusoch v rozpúšťadlách boli rovnaké ako pri postupe a. Reakčná doba bola 8 hodín pri teplote refluxu príslušného rozpúšťadla. Spôsob izolácie bol rovnaký: vákuové oddestilovanie rozpúšťadla a kryštalizácia, resp. rekryštalizácia zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1).

Výťažky v závislosti od rozpúšťadla zachycuje tab. 5.

*N,N'*-dialyl-1,1'-ferocenylen-8",8"-bis-[8"-metyl-7"-metylen-bicyklo-  
-[1,2,2]-heptén-(5")-2",3"-dikarboximid] (XIX)  
(*Endo*-izomér)

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke XVIII (postup a). Reakčná doba bola 2½ hodiny. Použitá reakčná zložka: 1,2 g (0,003 mólu) 1,1'-bis-( $\alpha$ -cyklopentadienyliidényl)-ferocénu a 0,9 g (0,006 mólu) N-alylnaleinimidu. Po prekryštalovaní produktu zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1) získame žlté kryštálky o b. t. 171—174 °C. Výťažok je 0,6 g látky, t. j. 31,5 % teórie na použitú fulvenickú zložku.

Tabuľka 5

Rozpúšťadlo	Výťažok v g	Výťažok v % teórie
acetón	0,08	8
benzén	0,10	10
toluén	0,05	5
xylén	—	—

*N,N'*-di-*n*-butyl-1,1'-ferocenyln-8",8"-bis-[8"-metyl-7"-metyln-bicyklo-  
-[1,2,2]-heptén-(5")-2",3"-dikarboximid] (XX)

(*Endo*-izomér)

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke *XVIIIa*, resp. *XIX*. Použité reakčné zložky: 1,2 g (0,003 mólu) 1,1'-bis-( $\alpha$ -cyklopentadienyliidényl)-ferocénu a 1 g (0,006 mólu) *N-n*-butylmaleinimidu. Po skončení refluxovania (2½ hodiny v prostredí acetónu) reakčnú zmes necháme stáť jeden deň. Po vákuovom oddestilovaní acetónu destilačný zvyšok prekryštalujeme zo zmesi petroléter—acetón (1 1). Získame žlté kryštáliky o b. t. 134—138 °C (Kofler). Výťažok je 0,6 g látky, t. j. 30 % teórie na použitú fulvenickú zložku.

*N,N'*-difenyln-1,1'-ferocenyln-8",8"-bis-[8"-metyl-7"-metyln-bicyklo-  
-[1,2,2]-heptén-(5")-2",3"-dikarboximid] (XXI)

(*Endo*-izomér)

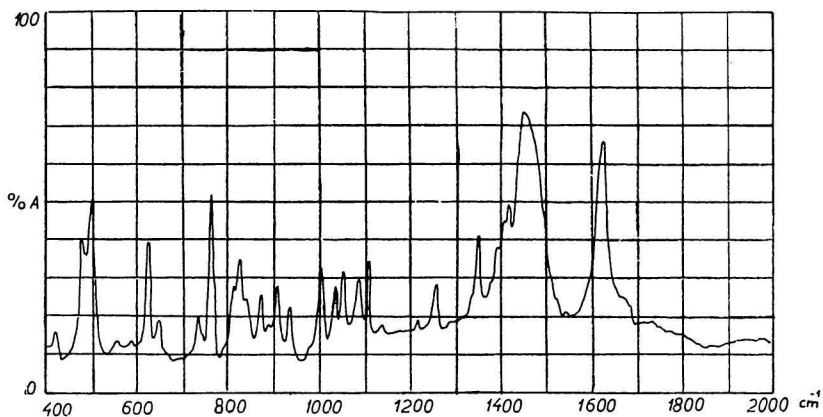
Postup a)

Postup prípravy je rovnaký ako pri látke *XVIIIa*, resp. *XIX*. Použité reakčné zložky: 0,6 g (0,0015 mólu) 1,1'-bis-( $\alpha$ -cyklopentadienyliidényl)-ferocénu a 0,6 g (0,003 mólu) *N-fenyl*maleinimidu. Prekryštalovaním produktu zo zmesi petroléter—acetón (1 1) získame žlté kryštáliky o b. t. 180—182 °C (Kofler). Výťažok je 0,8 g látky, t. j. 66,5 % teórie na použitú fulvenickú zložku.

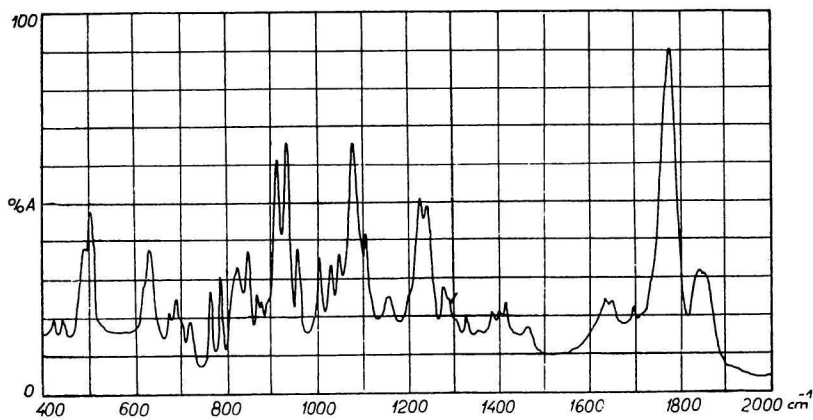
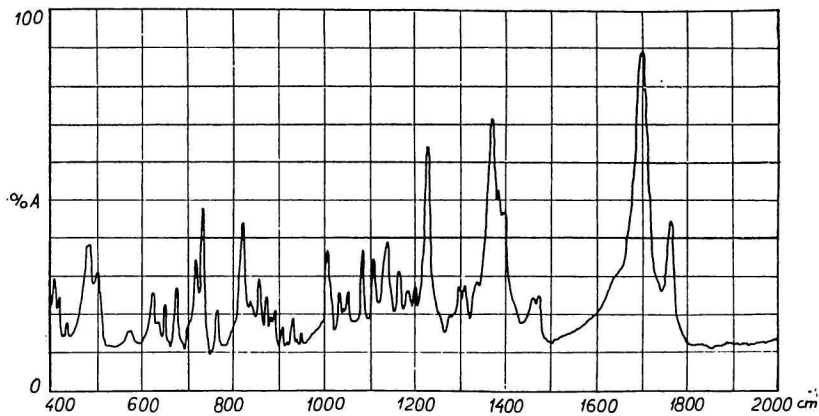
Postup b)

Do 100 ml banky opatrenej spätným chladičom dáme 1,8 g (0,005 mólu) 1,1'-bis-( $\alpha$ -cyklopentadienyliidényl)-ferocénu, 1,8 g (0,01 mólu) *N-fenyl*maleinimidu a 70 ml toluénu. Po dvojhodinovom zahrievaní reakčnej zmesi pri teplote refluxu sa vylúči 1,2 g špinavožltej látky, ktorú odfiltrujeme. Pri pokuse o kryštalizáciu tejto látky z toluénu, benzénu, dioxánu a acetónu zistíme, že látka je v nich prakticky nerozpustná (pravdepodobne polymér netopiaci sa do 310 °C) a rozpustí sa z nej len veľmi málo žltého produktu, ktorý ju sprevádza. Po čiastočnom zahutnení filtrátu (na polovicu) sa vylúči 1,5 g žltej látky, ktorú prekryštalujeme z toluénu. Získame žlté kryštáliky o b. t. 247 °C za rozkladu (Kofler). Výťažok je 43 % teórie na použitú fulvenickú zložku.

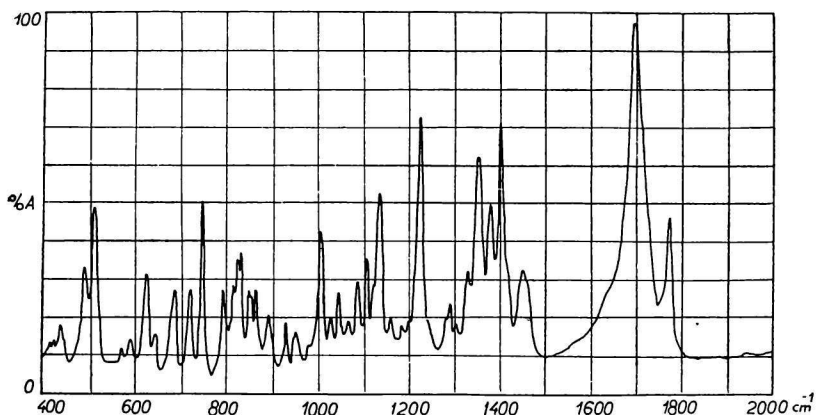
*Poznámka:* Aj v prípade aplikácie zmenených mólových pomerov obidvoch reakčných zložiek v prostredí toluénu, t. j. bisfulvén : imid = 1 : 4, resp. 1 1 (namiesto 1 : 2) získame látku o rovnakom b. t. 245 °C za rozkladu (Kofler).



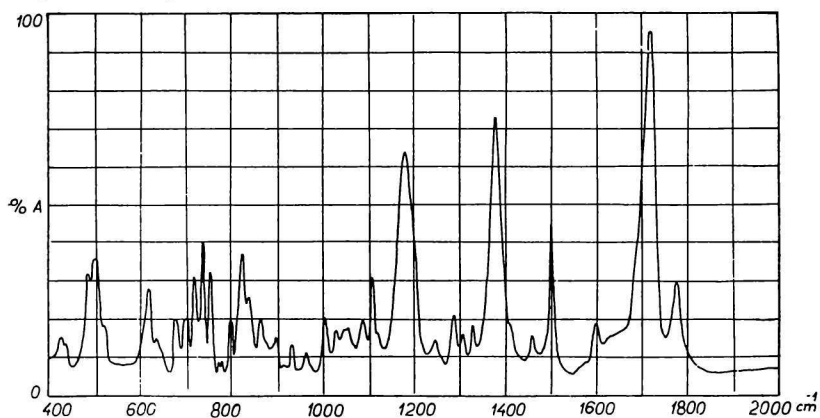
Graf 1. Infračervené spektrum ferocenyľfulvénu.

Graf 2. Infračervené spektrum anhydridu kyseliny  
7-ferocenyľmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarbónovej (I).Graf 3. Infračervené spektrum  
N-metyl-7-ferocenyľmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu (II).

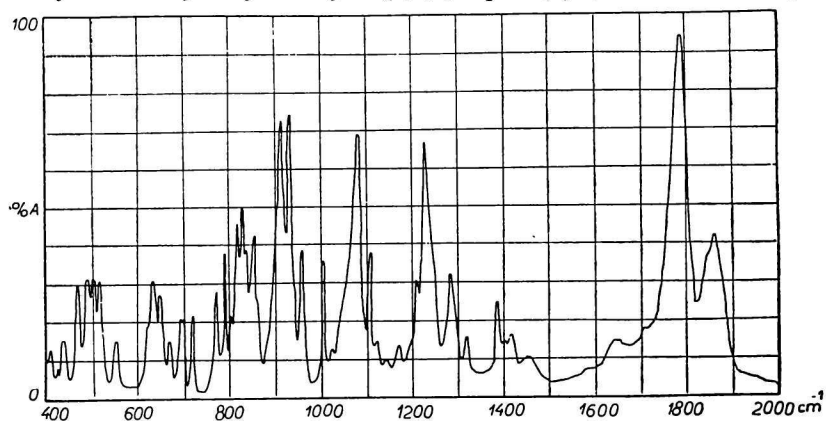




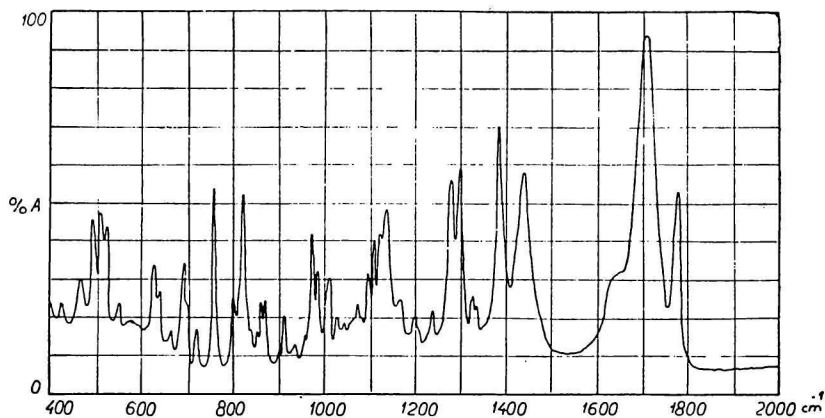
Graf 4. Infračervené spektrum  
N-etyl-7-ferocenylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu (III).



Graf 5. Infračervené spektrum  
N-fenyl-7-ferocenylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu (VII).

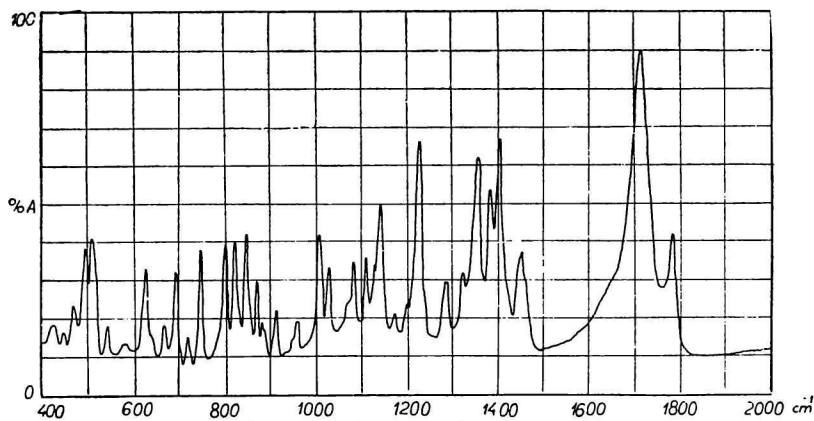


Graf 6. Infračervené spektrum anhydridu kyseliny  
7-metylferocenylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarbónovej (VIII).



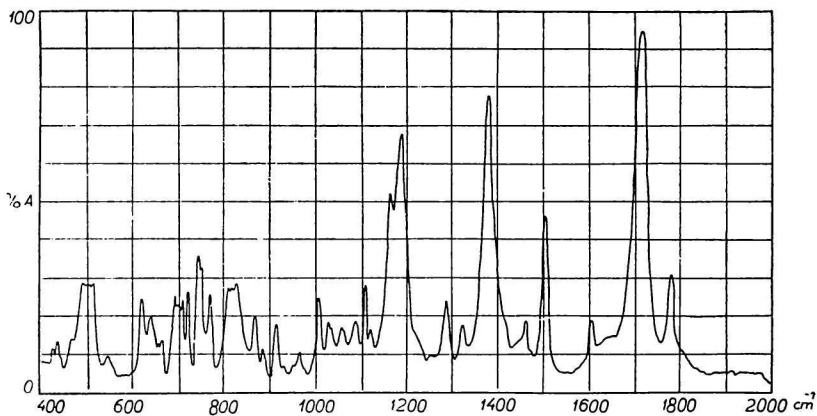
Graf 7. Infračervené spektrum

N-metyl-7-metylferocenylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu (IX).



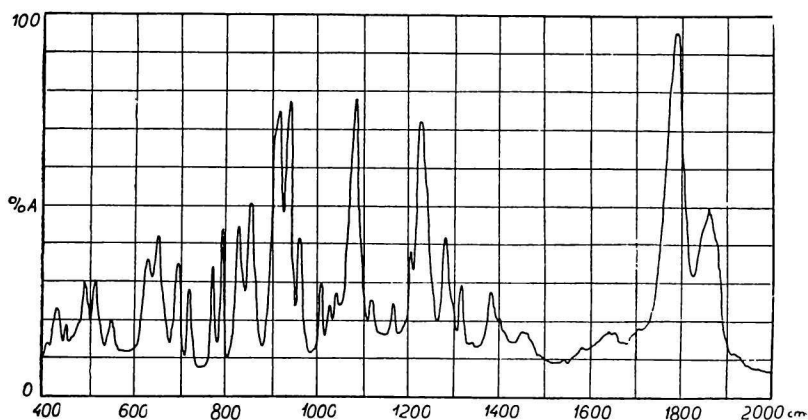
Graf 8. Infračervené spektrum

N-etyl-7-metylferocenylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu (X).

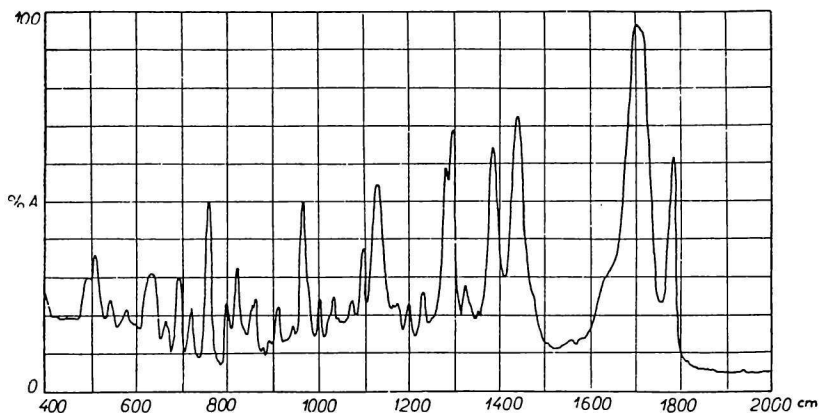


Graf 9. Infračervené spektrum

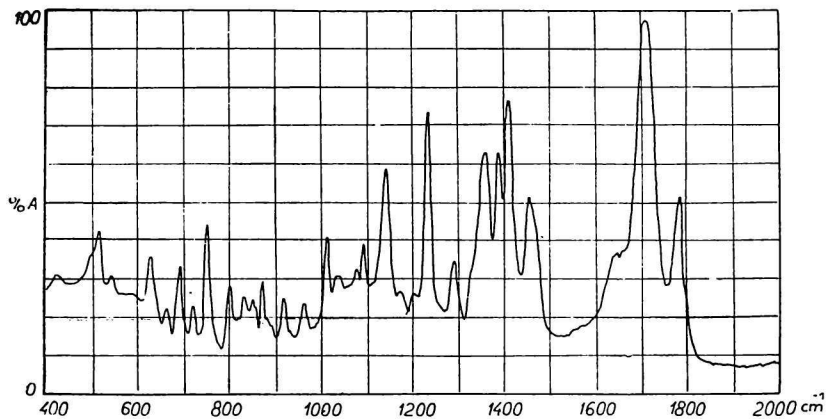
N-fenyl-7-metylferocenylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu (XIV).



Graf 10. Infračervené spektrum 1,1'-ferocenylen-8,8"-bis-[8"-methyl-7"-metylen-bicyklo-[1,2,2]-hepten-(5")-2",3"-dikarboxanhydridu] (XV).



Graf 11. Infračervené spektrum N,N'-dimethyl-1,1'-ferocenylen-8,8"-bis-[8"-methyl-7"-metylen-bicyklo-[1,2,2]-hepten-(5")-2",3"-dikarboximidu] (XVI).

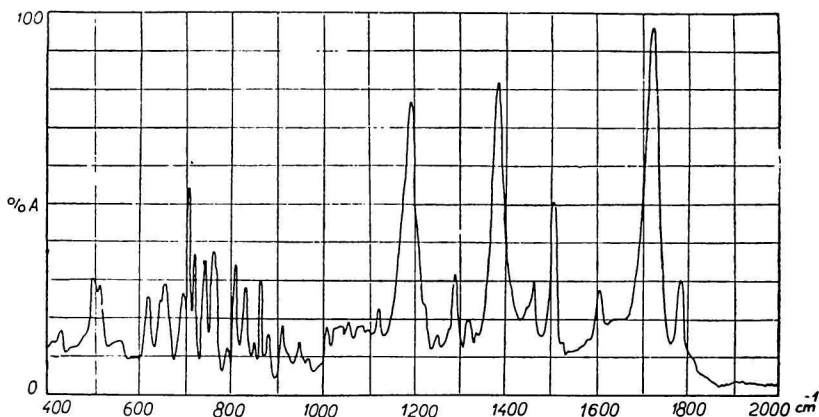


Graf 12. Infračervené spektrum N,N'-diethyl-1,1'-ferocenylen-8,8"-bis-[8"-methyl-7"-metylen-bicyklo-[1,2,2]-hepten-(5")-2",3"-dikarboximidu] (XVII).

## Experimentálna časť spektrálna

Infračervené absorpčné spektrá syntetizovaných látok sme merali technikou tablet z KBr (1,5 mg látky + 0,7 g KBr,  $\varnothing$  tablety 17 mm) na infračervenom spektrofotometri UR 10 Zeiss (pozri grafy 1—13).

Ďakujeme inž. J. Krskovi z analytického oddelenia Vyskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za starostlivé vykonanie analýz. Ďakujeme M. Pavlovičovej z laboratória fyzikálnej chémie Oddelenia chémie prírodných látok Chemického ústavu SAV v Bratislave za starostlivú technickú pomoc.



Graf 13. Infračervené spektrum N,N'-difenyl-1,1'-ferocenyln-8'',8''-bis-[8''-metyl-7''-metyln-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5'')-2'',3''-dikarboximidu] (XXIb) o b. t. 247 °C (za rozkladu).

## Súhrn

Študovala sa Diels—Alderova reakcia ferocenyľfulvénu,  $\alpha$ -cyklopentadienyldienetylferocénu a 1,1'-bis( $\alpha$ -cyklopentadienyldienetyl)-ferocénu s N-substituovanými maleínimidmi a s anhydridom kyseliny maleínovej. Pripravili sa príslušné adukty. (Diénové adukty s N-substituovanými maleínimidmi sú uvedené v tab. 1, 2 a 3 a s anhydridom kyseliny maleínovej v experimentálnej časti.)

Teoreticky sa zdôvodnilo syntetickým postupom, ako aj rozborom infračervených absorpčných spektier, že v dôsledku sterickej zábrany, vyvolanej prítomnosťou ferocenylovej skupiny, pri Diels—Alderovej reakcii vyššie uvedených reakčných zložiek vznikajú len adukty *endo*-izomérskej konfigurácie. Okrem toho sa pri aduktoch 1,1'-bis( $\alpha$ -cyklopentadienyldienetyl)-ferocénu tvoria (zistené pri aduktoch s N-izopropylmaleínimidom a s N-fenylmaleínimidom) izoméry, ktorých štruktúra nie je zatiaľ objasnená.

Opisuje sa modifikovaná úprava formylácie ferocénu Vilsmeierovou metódou

na ferocénaldehyd s výťažkom okolo 80 % [4], ako aj príprava ferocenyľfulvénu, ktorý sa získal vo forme jemných kryštálikov (b. t. 59—60 °C), zatiaľ čo autori práce [6] ho získali v olejovitej forme.

О ДЕРИВАТАХ ФЕРРОЦЕНА (VII)  
ДИЕЛС—АЛЬДЕРОВА РЕАКЦИЯ ФЕРРОЦЕНИЛФУЛЬВЕНА  
И ЕГО ДЕРИВАТОВ С N-СУБСТИТИРОВАННЫМИ  
МАЛЕИНИМИДАМИ

М. ФУРДИК, Ш. ТОМА, Я. СУХИ, М. ДЗУРИЛА

Кафедра органической химии и биохимии Естественного факультета  
Университета имени Коменского в Bratislave

ЧСАН, Химический институт Словацкой академии наук в Bratislave

Была исследована Диелс—Альдерова реакция ферроценилфульвена,  $\alpha$ -циклопентадиенилиденэтилферроцена и 1,1'-бис-( $\alpha$ -циклопентадиенилиденэтил)-ферроцена с N-субституированными малеинимидами и с ангидридом малеиновой кислоты и были приготовлены соответствующие адукты. (Диеновые адукты с N-субституированными малеинимидами приведены в таб. 1, 2, 3 а с ангидридом малеиновой кислоты в экспериментальной части.)

Синтетическим способом а также и анализом инфракрасных абсорбционных спектров было объяснено, что вследствие пространственных препятствий, вызванных присутствием ферроцениловой группы, при Диелс—Альдеровой реакции вышеприведенных реакционных частей получаются только адукты *эндо*-изомерной конфигурации. Кроме того при адуктах 1,1'-бис-( $\alpha$ -циклопентадиенилиденэтил)-ферроцена получают (обнаружено при адуктах с N-изопропилмалеинимидами и с N-фенилмалеинимидом) изомеры, структура которых пока что не была выяснена.

В работе описывается также модифицированный способ формилиции ферроцена Вильсмайеровым методом на ферроценоальдегид с вытяжкой около 80 % [4] и кроме того приготовление ферроценфульвена, который был получен в форме нежных кристалликов (т. п. 59—60°), тогда как авторы работы [6] получили его в маслянистой форме.

Поступило в редакцию 15. 6. 1962 г.

ÜBER DERIVATE DES FERROCENS (VII)  
DIELS—ALDERSCHE REAKTION DES FERROCENYLFULVENS  
UND DESSEN DERIVATE MIT N-SUBSTITUIERTEN  
MALEINSÄUREIMIDEN

M. FURDÍK, Š. TOMA, J. SUCHÝ, M. DZURILLA

Lehrstuhl für organische Chemie und Biochemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
an der Komenský-Universität in Bratislava

ČSAV, Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften  
in Bratislava

Es wurde die Diels—Aldersche Reaktion des Ferrocenylfulvens, des  $\alpha$ -Cyclopentadienyliidenäthylferrocens, und des 1,1'-Bis-( $\alpha$ -cyclopentadienyliidenäthyl)-ferrocens mit

N-substituierten Maleinsäureimiden und mit Maleinsäureanhydrid untersucht, ferner wurden die entsprechenden Addukte hergestellt. (Die Dienaddukte mit N-substituierten Maleinsäureimiden werden in den Tab. 1, 2, 3, und jene mit Maleinsäureanhydrid im experimentellen Teil angeführt.)

Sowohl theoretisch durch ein synthetisches Verfahren, als auch durch die Analyse der Infrarotabsorptionsspektren wurde der Grund dafür angegeben, dass infolge einer sphärischen Hinderung, hervorgerufen durch die Gegenwart der Ferrocenylgruppe, bei der Diels—Alderschen Reaktion der obenangeführten Reaktionskomponenten nur Addukte einer *endo*-isomeren Konfiguration entstehen. Ausserdem entstehen bei den Addukten des 1,1'-Bis-( $\alpha$ -cyclopentadienylidenäthyl)-ferrocen (festgestellt bei den Addukten mit *N*-Isopropylmaleinsäureimiden und mit *N*-Phenylmaleinsäureimiden) Isomere mit einer bisher noch nicht aufgeklärten Struktur.

Es wird auch eine modifizierte Gestaltung der Formylierung des Ferrocens nach der Vilsmeierschen Methode zum Ferrocenaldehyd mit einer Ausbeute um 80 % [4] beschrieben, ausserdem auch die Herstellung des Ferrocenylfulvens, das in Form feiner Kriställchen erhalten wurde ( $F = 59-60^\circ\text{C}$ ), während die Autoren dieser Arbeit [6] diese Verbindung bisher nur in öligem Form erhalten haben.

In die Redaktion eingelangt den 15. 6. 1962

#### LITERATÚRA

1. Furdík M., Sutoris V., Chem. zvesti 14, 564 (1960). — 2. Sutoris V., Chem. zvesti 15, 807 (1961). — 3. Furdík M., Sutoris V., Chem. zvesti 15, 173 (1961). — 4. Graham P. J., Lindsay N. V., Parschall G. V., Peterson M. L., Witman C. M., J. Am. Chem. Soc. 79, 3416 (1957). — 5. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Chem. zvesti 15, 547 (1961). — 6. Osgerby J. M., Pauson P. L., J. Chem. Soc. 1961, 4605. — 7. Furdík M., Drábek J., Sutoris V., Pelikán J., Acta Facult. rer. natur. Univ. Comenianae, Tom. I, fasc. X (Chimia) 483 (1957). — 8. Furdík M., Sutoris V., Drábek J., Acta Facult. rer. natur. Univ. Comenianae, Tom III, fasc. II—III (Chimia) 99 (1959). — 9. Furdík M., Elečko P., Toma Š., Suchý J., Chem. zvesti 14, 501 (1960). — 10. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Elečko P., Chem. zvesti 15, 45 (1961). — 11. Furdík M., Sutoris V., Suchý J., Chem. zvesti 15, 490 (1961).

Do redakcie došlo 15. 6. 1962

#### Adresa autorov:

Prof. inž. Mikuláš Furdík, prom. chemik Štefan Toma, prom. chemik Milan Dzurilla, Bratislava, Šmeralova 2, Katedra organickej chémie a biochémie PFUK.

Inž. Ján Suchý, C. Sc., Bratislava, Mlynské nivy 37, Chemický ústav SAV