

O derivátoch ferocénu (XI) Syntéza halogénderivátov na báze akryloylferocénu

M. FURDÍK, P. ELEČKO, Š. KOVÁČ

*Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty
Univerzity Komenského, Bratislava*

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Pripravili sa β -halogénpropionylferocény adíciou halogenovodíkov na akryloylferocén. Okrem toho sa sledovala adícia elementárnych halogénov na akryloylferocén.

V súvislosti s aplikačným výskumom halogenovaných derivátov ferocénu študovali sme ako jednu z možností prípravy aj adíciu halogenovodíkov a halogénov na dvojité väzbu akryloylferocénu.

Experimentálna časť

β -Chlórpropionylferocén (I)

Do roztoku 2,4 g (0,01 mólu) akryloylferocénu v 50 ml chloridu uhličitého zavádzame za miešania a chladenia studenou vodou prúd suchého chlorovodíka asi 10—15 minút (až sa markantne prejaví, že sa chlorovodík už neabsorbuje). Reakčnú zmes miešame ešte 20 minút. Potom rozpúšťadlo s nadbytočným HCl odparíme prebublávaním suchého vzduchu pri laboratórnej teplote. Zodpovedajúci zvyšok vysušíme a po rozpustení v benzéne chromatografujeme na silikagélovom stĺpci (na oddelenie od nezreagovaného akryloylferocénu a jeho polyméru). Získa sa 2,2 g surového produktu (výťažok 79,6 %). Po prekryštalizovaní z *n*-hexánu dostaneme 1,5 g produktu vo forme jemných kryštálikov tmavooranžovočervenej farby o b. t. 62,5—63,5 °C (Kofler).

Analýza

Pre $C_{13}H_{13}ClFeO$ ($M = 276,54$)

vypočítané:	12,82 % Cl;
zistené:	13,04 % Cl.

β -Brómpropionylferocén (II)

Do roztoku 1,2 g (0,005 mólu) akryloylferocénu v 50 ml chloridu uhličitého (do roztoku pridáme na špičke noža hydrochinín na inhibíciu polymerizácie) privádzame za miešania a chladenia ľadovým kúpeľom (na 5 °C) v priebehu 10 minút zodpovedajúce množstvo plynného bromovodíka (pripraveného z tetralínu a brómu). Miešame ešte ďalších 20 minút, pričom teplota reakčnej zmesi stúpne asi na 10 °C. Prebublávaním vzduchom odparíme chlorid uhličitý z reakčnej zmesi. Získame zvyšok, ktorý rozpustíme v benzéne a chromatografujeme na silikagélovom stĺpci. Odparením benzénového eluátu prebublávaním vzduchom dostaneme 1,3 g produktu (výťažok 81,2 %). Rozpustením

získanej látky v nadbytočnom metylalkohole pri laboratórnej teplote a zahustením roztoku prebubláním vzduchom sa vylúčia kryštáliky tmavooranžovočervenej farby o b. t. 85,5–86,5 °C (Kofler).

Analýza

Pre $C_{13}H_{13}BrFeO$ ($M = 320,99$)

vypočítané: 24,89 % Br;

zistené: 25,13 % Br.

β -Jódpropionylferocén (III)

Do roztoku 1,2 g (0,005 mólu) akryloylferocénu v 40 ml chloridu uhličitého prikvapkávame v priebehu 15 minút za chladenia studenou vodou a za miešania 1,8 g (0,005 mólu) jodovodíka vo forme 56 % vodného roztoku. (Teplota reakčnej zmesi je 10–15 °C.) Potom miešame ešte 30 minút. Prebublávaním vzduchom odparíme chlorid uhčitý z reakčnej zmesi, odparok rozpustíme v benzéne pri laboratórnej teplote a chromatografujeme na silikagélovom stĺpci (Siloxid T, Spolek pro chem. a hut. výrobu). Dostaneme 1 g produktu (výťažok 54,3 %). Získanú látku rozpustíme v nadbytočnom metylalkohole pri laboratórnej teplote. Pri zahutnení roztoku prebublávaním vzduchom sa vylúčia kryštáliky hnedočervenej farby o b. t. 93,5–94 °C (Kofler).

Analýza

Pre $C_{13}H_{13}FeJO$ ($M = 368,00$)

vypočítané: 34,48 % J;

zistené: 34,61 % J.

α,β -Dibrómpropionylferocén (IV)

Rozpustíme 2,4 g (0,01 mólu) akryloylferocénu v 35 ml chloridu uhličitého a za chladenia studenou vodou a za miešania pridáme v priebehu 10 minút pri teplote 10–20 °C roztok 1,59 g (0,01 mólu) brómu v 15 ml chloridu uhličitého. Reakčnú zmes miešame ešte 5 minút, načo ju prefiltrujeme a zahustíme do sucha prebubláním vzduchom pri laboratórnej teplote. Zvyšok rozpustíme v nadbytku metylalkoholu pri laboratórnej teplote a roztok zahustíme pomalým prebublávaním vzduchom, až sa vylúčia tmavočervené kryštáliky. Získame 2,6 g produktu (výťažok 65 %). Po trojnásobnom prekryštalizovaní uvedeným spôsobom dostaneme 0,7 g látky (výťažok 17,5 %). Kryštáliky majú b. t. 150 °C za rozkladu (Kofler).

Analýza

Pre $C_{13}H_{12}Br_2FeO$ ($M = 399,90$)

vypočítané: 39,96 % Br;

zistené: 40,23 % Br.

1-(*p*-Nitrofenyl)-3-ferocenyld²-pyrazolín (V)

Reakčnú zmes, pozostávajúcu z 1,5 g hydrochloridu β -dietylaminopropionylferocénu a 1,5 g *p*-nitrofenylhydrazínu v 10 ml absolútneho etylalkoholu a 10 ml ľadovej kyseliny

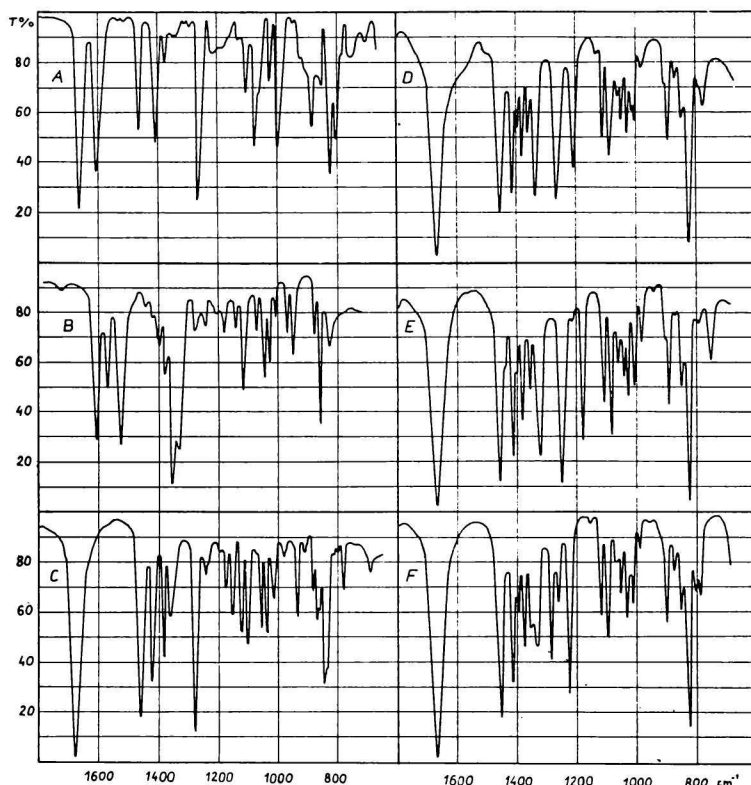
octovej, refluxujeme 6 hodín pod spätným chladičom. Potom ju prefiltrujeme a pri laboratórnej teplote odparíme do sucha prebublávaním vzduchom. Zvyšok rozpustíme v benzéne a chromatografujeme na silikagéle. Benzénový eluát odparíme do sucha prebublávaním vzduchom a získaný zvyšok prekryštalizujeme zo zmesi benzén—*n*-hexán (1 : 1). Získame 0,15 g kryštálikov červenej farby s nádychom do hnedá o b. t. 167 až 168,5 °C (Kofler). Zvyšok, ktorý sa pred chromatografovaním nerozpustí v benzéne, prekryštalizovaním z etylalkoholu sa vylúči ako žltkasté svetlé kryštáliky, identifikované ako *N*-acetyl-*p*-nitrofenylhydrazín (zodpovedajúca analýza na obsah dusíka, vzorka neobsahuje železo).

Analýza

Pre $C_{19}H_{17}FeN_3O_2$ ($M = 375,2$)

vypočítané: 11,20 % N;

zistené: 11,18 % N.



Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrá syntetizovaných látok (10 mg/g KBr).
A. akryloylferocén; *B.* 1-(*p*-nitrofenyl)-3-ferocenylo- Δ^2 -pyrazolín (*V*); *C.* α,β -dibrómpropionylferocén (*IV*); *D.* β -brómpropionylferocén (*II*); *E.* β -jódpropionylferocén (*III*);
F. β -chlórpropionylferocén (*I*).

Poznámka:

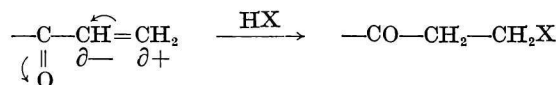
1-(*p*-Nitrofenyl)-3-ferocenylpyrazolín sme vyššie opísaným postupom pripravili aj na báze akryloylferocénu, ďalej β -chlórpropionylferocénu a β -brómpropionylferocénu ako východiskovej reakčnej zložky namiesto uvedenej Mannichovej soli. Aj v týchto prípadoch sme získali rovnaký produkt, identifikovaný elementárnou analýzou a infračerveným spektrom ako žiadanú látku V. Okrem toho sme však v týchto troch prípadoch izolovali pri chromatografovaní veľmi malé množstvo tmavočervených kryštálikov o b. t. 235–236 °C (Kofler), analyticky bližšie neidentifikovaných. (Infračervené orientačné spektrum bolo rozdielne od hlavného produktu, avšak s jasným znakom, že ide o ferocénový monoderivát.)

Infračervené absorpčné spektrá látok I–V sa namerali na dvojlúčovom spektrofotometri UR 10 Zeiss v diskoch z bromidu draselného v oblasti 1800–670 cm^{-1} za použitia hranola z NaCl (obr. 1).

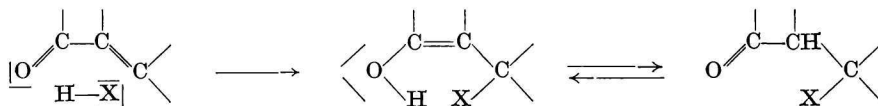
Výsledky a diskusia

Východiskový akryloylferocén sme pripravili Mannichovou reakciou acetylferocénu s formaldehydom a hydrochloridom *sek.* dietylamínu podľa preparatívneho predpisu uvedeného v práci [1].

Adíciu halogenovodíka na etylenickú dvojité väzbu akryloylferocénu sme uskutočnili s chlorovodíkom, bromovodíkom a jodovodíkom. Adícia prebehne vplyvom — M efektu karbonylovej skupiny proti Markovnikovovmu pravidlu:



reakčným mechanizmom:



Vo všetkých troch prípadoch sme reakciu vykonali v prostredí chloridu uhličitého. Halogenovodíkovou zložkou bol suchý plynný chlorovodík alebo bromovodík a v treťom prípade vodný roztok jodovodíka. Nežiadúcu polymerizáciu akryloylferocénu sme inhibovali trochu hydrochinónu. Reakcia prebehla s pomerne dobrými výťažkami okolo 80 %. (Pri jódderivate je nižší výťažok, keďže je v tomto prípade počítaný na prekryštalizovaný produkt.)

Možnosť adície halogénu na dvojité väzbu vinylovej skupiny sme skúmali s chlórrom a brómom. Príprava vicinálneho dijódderivátu neprichádzala do úvahy pre jeho nestálosť pri laboratórnej teplote. Adíciu chlóru sme vykonali zavádzaním plynného chlóru do roztoku akryloylferocénu v chloride uhličitom

pri teplote 0—5 °C. Získali sme však smolovitý produkt, z ktorého sa nepodarilo izolovať žiadaný dichlóorderivát. Podobne neúspešný bol aj pokus vykonaný pri nižšej reakčnej teplote v medziach —10 °C až —15 °C.

Adícia elementárneho brómu v prostredí chloridu uhličitého pri teplote 10—20 °C prebehla však v žiadanom smere (pozri reakčnú schému 1).

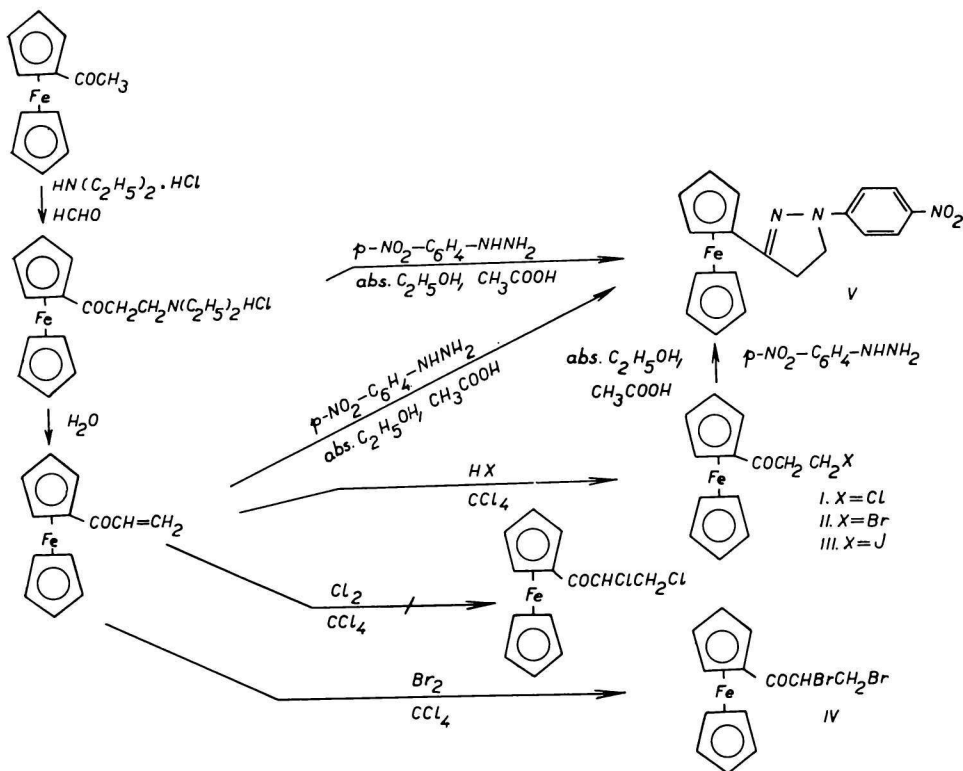


Schéma 1.

V práci [1] je opísaná príprava 1-fenyl-3-ferocenyl- Δ^2 -pyrazolínu na báze hydrochloridu β -dietylaminopropionylferocénu a fenyhydrazínu. Analogickým spôsobom sme z uvedenej Mannichovej soli a p -nitrofenylhydrazínu pripravili 1-(p -nitrofenyl)-3-ferocenyl- Δ^2 -pyrazolín. Okrem toho syntézu tohto pyrazolínového derivátu sme uskutočnili priamo z akryloylferocénu, ako aj z β -chlórpropionylferocénu (látka I) a z β -brómpropionylferocénu (látka II), ktoré zrejme nie sú dost' stále a v priebehu reakcie odštiepujú halogenovodík, v dôsledku čoho vzniknutý hydrazón môže cyklizovať na pyrazolínový de-

rivát (pozri reakčnú schému 1). Pri týchto prípravách sme izolovali ešte veľmi malé množstvo látky o b. t. 235—236 °C, ktoré sme bližšie neidentifikovali. V súvislosti s tým odkazujeme na poznámku uvedenú v experimentálnej časti pri látke V

Infračervené absorpčné spektrá pripravených ferocénových derivátov sú uvedené na obr. 1 a ich charakteristické vibrácie v tab. 1.

Tabuľka 1
Frekvencie väzieb derivátov ferocénu (cm^{-1})

Látka			* $\nu_{\text{C}=\text{C}}$		
akryloylferocén	1666 (vs)	—	1610 (vs)	—	1110 (vs) 1005 (s)
<i>I</i> β -chlórpropionylferocén	1667 (vs)	—	—	—	1113 (s) 1006 (str)
<i>II</i> β -brómpropionylferocén	1665 (vs)	—	—	—	1112 (s) 1006 (str)
<i>III</i> β -jóđpropionylferocén	1666 (vs)	—	—	—	1110 (s) 1010 (str)
<i>IV</i> α, β -dibrómpropionylferocén	1674 (vs)	—	—	—	1114 (s) 1012 (str)
<i>V</i> 1-(<i>p</i> -nitrofenyl)-3-feroceny-1 ² -pyrazolín	—	1606 (vs) 1522 (vs)	1606	1560 (s) 1348 (vs)	1117 (s) 1006 (str)

* C=C v aromatickom jadre, resp. vo vinylovej skupine.

Na spektrách všetkých skúmaných látok sú okrem látky V veľmi intenzívne absorpčné pásy v oblasti okolo 1666 cm^{-1} , prislúchajúce frekvenciám väzieb C=O. Poloha týchto pásov je približne rovnaká pri všetkých látkach s výnimkou α, β -dibrómpropionylderivátu (látka IV), kde je posunutá o niekoľko cm^{-1} k vyšším vlnočtom (1674 cm^{-1}). Možno to vysvetliť tým, že v α -polohe vzhľadom na karbonylovú skupinu je naviazaný bróm, ktorý svojím —I efektom skracuje väzbu C=O.

Na infračervenom absorpčnom spektre 1-(*p*-nitrofenyl)-3-ferocenylypyrazolínu (látka V) sa pozorujú silné absorpčné pásy pri 1606 a 1522 cm^{-1} , ktoré môžu prisúdiť frekvenciám väzieb C=N [1].

Charakteristické frekvencie väzieb vinylovej skupiny pri východiskovom akryloylferocéne sa prejavujú veľmi intenzívnym absorpčným pásom pri 1610 cm^{-1} . Pri ostatných látkach uvedený absorpčný pás chýba v dôsledku adície halogenovodíka a brómu na etylenickú dvojitzú väzbu akryloylového reťazca, resp. v dôsledku jej eliminácie intramolekulovou cyklizáciou hydrazónu na pyrazolínový derivát (látka V).

Charakteristické frekvencie ferocénových kruhov sa pozorujú na spektrách všetkých skúmaných látok (monoderiváty) v oblasti 1110 a 1015 cm^{-1} [2–4].

Ďakujeme inž. J. Krskovi z analytického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za vykonanie analýz.

ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНА (XI)
СИНТЕЗ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ НА БАЗЕ АКРИЛОИЛФЕРРОЦЕНА

М. Фурдик, П. Элечко, Ш. Ковач

Кафедра органической химии и биохимии Естественного факультета
Университета им. Коменского, Bratislava

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
Bratislava

Изучено получение β -галогенпропионилферроценов присоединением галогенводородов и элементарных галогенов на акрилоилферроцен. На основании полученных β -галогенпропионилферроценов, или хлоргидрата β -диэтиламинопропионилферроцена был приготовлен конденсацией с *n*-нитрофенилгидразином и последующей циклизацией 1-(*n*-нитрофенил)-3-ферроценил- Δ^2 -пиразолин.

У вышеприведенных синтетическим путем полученных производных ферроцена снялись их инфракрасные абсорбционные спектры.

Preložil M. Fedoroňko

ON FERROCENES (XI)
SYNTHESIS OF HALOCOMPOUNDS DERIVED FROM ACRYLOYLFERROCENE

M. Furdík, P. Elečko, Š. Kováč

Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Faculty of Natural Sciences,
Komenský University, Bratislava

Department of Organic Chemistry, Slovak Technical University,
Bratislava

The addition of hydrogen halides and halogenes to acryloylferrocenes was investigated to prepare β -halopropionylferrocenes. Starting from β -halopropionylferrocenes and β -diethylaminopropionylferrocene hydrochloride, respectively, 1-(*p*-nitrophenyl)-3-ferro-

cenyl- Δ^2 -pyrazoline was prepared by condensation with *p*-nitrophenylhydrazine followed by a cyclization.

The infra-red spectra of the above mentioned ferrocene derivatives were also studied.

Preložil Z. Votický

LITERATÚRA

1. Hauser R. Ch., Pruett L. R., Mashburn T. A., Jr., *J. Org. Chem.* **26**, 1800 (1961).
2. Pauson P. L., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2187 (1954).
3. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Elečko P., *Chem. zvesti* **15**, 45 (1961).
4. Furdík M., Toma Š., Suchý J., *Chem. zvesti* **15**, 547 (1961).

Do redakcie došlo 22. 10. 1964

Adresa autorov:

Prof. inž. Mikuláš Furdík, prom. chemik Pavel Elečko, Katedra organickej chémie a biochémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.

Doc. inž. Štefan Kováč, CSc., Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska ul.