

O derivátoch ferocénu (XIV)

Príspevok k syntéze nových látok Michaelovou adíciou aktívnych reakčných zložiek na chalkóny typu cinamoylferocénu

M. FURDÍK, Š. TOMA

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

Venované prof. dr. Jurajovi Gašperíkovi k 60. narodeninám

Študovala sa zásadito katalyzovaná Michaelova adícia na báze cinamoylferocénu, *p*-chlórcinamoylferocénu a β -ferocenylnakryloylbenzénu („obrátený“ cinamoylferocén) s radom aktívnych reakčných zložiek. Zistilo sa, že voľbou vhodnej metódy a reakčných podmienok možno dosiahnuť kladné, resp. dobré výsledky i v takých prípadoch, v ktorých iní autori [1] zaznamenali iba negatívne výsledky alebo značne nízke výťažky.

Pri reakcii s aktívnymi reakčnými zložkami — acetocetanom etylnatým a kyánacetamidom — prebieha následná intramolekulová aldolová cyklizácia za vzniku príslušných hydroxyderivátov a ich dehydratovaných foriem, resp. enolizátov týchto foriem. Štruktúra cyklizovaných látok sa dokázala rozborom absorpčných spektier v ultrafialovej a infračervenej oblasti.

Michaelova adícia sa pomerne málo skúmala na báze derivátov ferocénu. O Michaelovu adíciu pri ferocénových analógoch chalkónu sa doteraz pokúšali J. Tirouflet a spolupracovníci [1], ktorí však pre reakciu zvolili dosť ostré podmienky (reflux v etylalkohole s 1/3 ekvivalentným množstvom alkalického etoxidu), hoci je známa výhodnosť použitia čo možno najmenšieho množstva alkoxidu. Za podmienok uplatnených zmienenými autormi reakcia buď neprebehla, alebo len veľmi slabo. Intramolekulovú Michaelovu adíciu sme uplatnili v niektorých našich prácach týkajúcich sa 1'-acetylovaných ferocénových analógov chalkónu [2—4]. V tejto práci sa zaoberáme objasnením neúspechu autorov práce [1], resp. hľadaním vhodných reakčných podmienok pre prebehnutie Michaelovej adície pri uvedenom type látok.

Experimentálna časť

Analytické a fyzikálne údaje o syntetizovaných látkach sú uvedené v tab. 1 až 3.

Metóda A

Produkt: látka *II, III, IV, V, VII, XII, XIIa, XIV, XV, XVII, XIX, XX, XXI, XXVII a XXVIII*

Adícia malónanu etylnatého, acetocetanu etylnatého, kyánacetamidu, cyklopentanónu

Reakčnú zmes pozostávajúcu z 0,002 mólu príslušného chalkónu a 0,003 mólu zlúčeniny s kyslým vodíkom sme rozpustili v 15 ml bezvodého éteru (časť chalkónu zostala nerozpustená). Do heterogénnej reakčnej zmesi sme pridali 0,3 ml 2 % metylalkoholického

Tabuľka 1
Adukty cinamoylferocénu

Látka	Aktívna reakčná zložka	Me- tóda	Vzorec	M	Analýza			Výťažok %	B. t. °C (Kofler)	Kryštalizované z rozpúšťadla	
					% C vy- počítané zistené	% H vy- počítané zistené	% Fe vy- počítané zistené				
I	nitrometán	B	$C_{20}H_{19}FeNO_3$	377,23	63,68 63,90	5,07 5,16	14,80 14,38	100	127	metanol—voda	
II	malónan etylnatý	A	$C_{26}H_{25}FeO_5$	476,36	65,55 65,71	5,90 5,98	11,72 11,64	55 40	95	97—98 135	éter éter
III			$C_{46}H_{44}Fe_2O_6$	792,55	68,19 68,22	5,95 6,12	14,09 13,61				
IV	acetocetan etylnatý	A	$C_{25}H_{26}FeO_4$	446,33	67,27 57,05	5,87 5,96	12,51 12,60	80 5	85	175 143	acetón—benzín acetón—benzín
V			$C_{25}H_{24}FeO_3$	428,32	70,10 70,35	5,65 5,72	13,04 13,18				
VI	kyánacetamid	C	$C_{22}H_{20}FeN_2O_2$	400,27	66,01 66,27	5,03 5,17	13,95 13,90	7	91	218 169—171	acetón—benzín acetón—benzín
VII			$C_{22}H_{16}FeN_2O$	382,25	69,12 69,41	4,75 4,87	14,61 14,52				
VIII			$C_{22}H_{18}FeN_2O$	382,25	69,12 69,31	4,75 4,98	14,61 14,52	14	280 rozkl.	metanol metanol	
IX = VII . CH_3OH			$C_{23}H_{22}FeN_2O_2$	414,30	66,68 66,32	5,35 5,70	13,48 13,36				—
X	fluorén	E	$C_{32}H_{26}FeO$	482,41	79,67 79,72	5,43 5,51	11,57 11,27	100	212	acetón	
XI	acetylacetón	D	$C_{24}H_{24}FeO_3$	416,31	69,24 69,32	5,81 5,98	13,41 13,23	5	169—171	acetón—benzín	
XII	cyklopentanón	A	$C_{24}H_{24}FeO_2$	400,30	72,01 72,26	6,04 6,21	13,95 13,73	50 50	100	112—113 155—160	acetón—benzín acetón—benzín
XIIa			$C_{43}H_{40}Fe_2O_3$	716,49	72,08 72,48	5,62 5,96	15,59 14,86				
XIII	kyánoctan etylnatý	Fa	$C_{24}H_{23}FeNO_3$	429,31	67,14 67,28	5,40 5,61	13,00 13,30	85	97—99	metanol	

Tabuľka 2
Adukty *p*-chlórcinamoylferocénu

Látka	Aktívna reakčná zložka	Me-tóda	Vzorec	<i>M</i>	Analýza			Výťažok %	B. t. °C (Kofler)	Kryštalizované z rozpúšťadla			
					% C vy-počítané zistené	% H vy-počítané zistené	% Fe vy-počítané zistené						
<i>XVIII</i>	nitrometán	<i>B</i>	$C_{20}H_{18}ClFeNO_3$	411,68	58,35 58,21	4,40 4,53	13,56 13,59	100	138	metanol—voda			
<i>XIX</i>	malónan etylnatý	<i>A</i>	$C_{26}H_{27}ClFeO_5$	510,81	61,13 61,31	5,26 5,32	10,93 10,76	100	156	éter			
<i>XX</i>	} acetocetan	<i>A</i>	$C_{25}H_{25}ClFeO_4$	480,78	62,45 62,68	6,23 6,46	11,61 11,72	42 } 72	123—125	acetón—benzín			
<i>XXI</i>			} etylnatý	$C_{25}H_{23}ClFeO_3$	462,77	64,88 65,12	5,00 5,21				12,06 12,20	30	160—163
<i>XXII</i>	} kyánacetamid	<i>C</i>	$C_{22}H_{19}ClFeN_2O_2$	434,72	60,78 60,13	4,40 4,75	12,84 12,35	6 } 90	155—160	acetón—benzín			
<i>XXIII</i>			$C_{22}H_{17}ClFeN_2O$	416,70	63,41 63,49	4,11 4,23	13,40 13,47				70	205 rozkl.	metanol
<i>XXIV</i>			$C_{22}H_{17}ClFeN_2O$	416,70	63,41 63,62	4,11 4,24	13,40 13,28				14	290 rozkl.	metanol
<i>XXV</i>	fluorén	<i>E</i>	$C_{32}H_{26}ClFeO$	516,85	74,36 74,22	4,87 4,93	10,80 10,54	100	167	etanol			
<i>XXVI</i>	kyánocetan etylnatý	<i>Fb</i>	$C_{24}H_{22}ClFeNO_3$	463,76	62,15 62,31	4,77 4,92	12,04 12,12	100	153	metanol			
<i>XXVII</i>	} cyklopentanón	<i>A</i>	$C_{24}H_{23}ClFeO_2$	434,75	66,30 66,38	5,33 5,21	12,14 12,79	60 } 100	116	acetón—benzín			
<i>XXVIII</i>			$C_{43}H_{36}Cl_2Fe_2O_3$	785,39	65,77 66,12	4,37 4,42	14,22 13,56				40	77—79	acetón—benzín

Tabuľka 3
Adukty β -ferocenylnakryloylferocénu

Látka	Aktívna reakčná zložka	Metóda	Vzorec	M	Analýza			Výťažok %	B. t. °C (Kofler)	Kryštalizované z rozpúšťadla
					% C vy-počítané zistené	% H vy-počítané zistené	% Fe vy-počítané zistené			
XIV	malónan etylnatý	A	$C_{26}H_{28}FeO_5$	476,36	65,55 65,22	5,90 5,98	11,72 11,57	52	87—90	éter
XV			$C_{46}H_{44}Fe_2O_6$	792,54	68,19 68,55	5,59 5,73	14,09 12,51	41		
XVI	acetylacetón	D	$C_{24}H_{24}FeO_3$	416,37	69,25 69,48	5,81 5,94	13,41 13,94	3,6	175—177	acetón—benzín
XVII	acetocetan etylnatý	A	$C_{25}H_{26}FeO_4$	446,33	67,27 67,15	5,87 5,80	12,51 12,81	93	159—160	acetón—benzín

roztoku metoxidu sodného. Potom sme zmes dva dni miešali pri laboratórnej teplote. Po uvedenej dobe sme vylúčenú zrazeninu odfiltrovali (ak okrem monoadduktu vznikol aj bisaddukt, vylúčená zrazenina bola zvyčajne bisadduktom) a prekryštalizovali. Filtrát spolu s kryštalizačnými tekutinami sme zahustili do sucha. Takto získanú tuhú látku sme rozpustili v benzéne a chromatografovali na stĺpci silikagélu (Siloxid T – Spolek pro chemickou a hutní výrobu, Ústí nad Labem – stĺpec 30 cm, \varnothing 2,5 cm). Na vyvíjanie sme používali benzén. Po zachytení jednotlivých frakcií sme rozpúšťadlo (benzén) oddestilovali, zachytený produkt sme odvážili a prekryštalizovali z vhodného rozpúšťadla (tab. 1 až 3).

Metóda B

Produkt: látka *I* a *XVIII*

Adícia nitrometánu

Do roztoku 0,002 mólu príslušného chalkónu typu cinamoylferocénu v 5 ml absolútneho metylalkoholu, zahriateho na refluxnú teplotu, sme pridali suspenziu sodnej soli nitrometánu, pripravenú osobitne z 0,008 mólu nitrometánu a z 0,006 gramatému sodíka v 3 ml absolútneho metylalkoholu. Po jednohodinovom refluxovaní sme nechali reakčnú zmes cez noc stáť pri teplote miestnosti, načo sme ju okyslili zriedenou kyselinou octovou a nechali kryštalizovať. Po odfiltrovaní a vysušení sme vylúčený produkt prekryštalizovali zo zvoleného rozpúšťadla (tab. 1 a 2).

Metóda C

Produkt: látka *VI*, *VII*, *VIII*, *IX*, *XXII*, *XXIII* a *XXIV*

Adícia kyanacetamidu

Do reakčnej zmesi 0,002 mólu príslušného chalkónu a 0,003 mólu kyanacetamidu v 10 ml absolútneho metylalkoholu sme po zahriatí na refluxnú teplotu pridali 2,5 ml 2 % metylalkoholického roztoku metoxidu sodného. Potom sme zmes nechali jeden deň stáť pri teplote miestnosti. Vylúčenú kryštalickú látku sme odfiltrovali a kryštalizovali z metylalkoholu. Ak pasívnou redukčnou zložkou bol cinamoylferocén, získali sme ako produkt látku *IX*. Ak sa použil *p*-chlórcinamoylferocén, produktom bola látka *XXIII*.

Roztok po odfiltrovaní vylúčenej látky sme vákuove zahustili do sucha, destilačný zvyšok sme rozpustili v benzéne a chromatografovali na silikagélovom stĺpci uvedeným spôsobom. V oboch prípadoch (s cinamoylferocénom i s *p*-chlórcinamoylferocénom) sme získali najskôr nezreagované východiskové chalkóny, potom žltú látku (pri cinamoylferocéne látku *VI* a pri *p*-chlórcinamoylferocéne látku *XXII*), ďalej fialovú látku (*VIII*, resp. *XXIV*) a napokon oranžovú látku (*IX*, resp. *XXIII*). Tieto látky sme prekryštalizovali z príslušného rozpúšťadla (tab. 1 a 2).

Aby sme sa presvedčili, že fialová látka *VIII*, resp. *XXIV* je enolovou formou oranžovej látky *IX*, resp. *XXIII*, rozpustili sme príslušnú oranžovú látku v 2 % metylalkoholickom roztoku metoxidu sodného, roztok sme nechali niekoľko hodín stáť a potom sme ho okyslili kyselinou octovou. Roztok zmenil sfarbenie z červeného na fialové a po ochladení sa z neho vylúčili fialové kryštáliky enolovej formy, t. j. látka *VIII*, resp. *XXIV*.

Čistú ketoformu aduktu na báze cinamoylferocénu, t. j. látku *VII* sme získali, ak reakcia prebehla v prostredí éteru. Keďže látka *VII* kryštalizáciou z metylalkoholu prechádza na látku *IX* (*VII* CH_3OH), kryštalizáciu sme uskutočnili zo zmesi acetón—benzín.

Metóda D

Produkt: látka *XI* a *XVI*

Adícia acetylacetónu

Do reakčnej zmesi 0,002 mólu príslušného chalkónu a 0,5 mólu acetylacetónu sme pridali 0,2 ml 2 % metylalkoholického roztoku metoxidu sodného a nechali sme týždeň stáť pri teplote miestnosti. Potom sme nadbytočný nezreagovaný acetylacetón vákuovo oddestilovali a destilačný zvyšok sme chromatografovali na stĺpci silikagélu ako vyššie (rozpušťačom bol benzén). Získaný produkt sme kryštalizovali z rozpušťača uvedeného v tab. 1 a 3.

Metóda E

Produkt: látka *X* a *XXV*

Adícia fluorénu

Do reakčnej zmesi 0,002 mólu príslušného chalkónu a 0,003 mólu fluorénu v 10 ml pyridínu sme pridali 0,5 ml nasýteného vodného roztoku hydroxidu sodného a zmes sme dva a pol dňa miešali pri teplote miestnosti, načo sme ju vliali do 60 ml vody a zneutralizovali zriedenou kyselinou soľnou. Vylúčenú zrazeninu sme prekryštalizovali z príslušného rozpušťača (tab. 1 a 2). Chromatografickým testom na tenkej vrstve sme sa presvedčili, že vylúčený produkt neobsahoval nezreagovaný chalkón, ani inú látku.

Metóda Fa

Produkt: látka *XIII*

Adícia kyanoctanu etylnatého (a)

Reakčnú zmes 0,001 mólu cinamoylferocénu a 0,002 mólu kyanoctanu etylnatého v 5 ml absolútneho metylalkoholu sme zahrieli do varu a pridali sme 0,2 ml 2 % metylalkoholického roztoku metoxidu sodného. Po tridsaťminútovom refluxovaní sme reakčnú zmes nechali vychladnúť a dali na dva dni do chladničky (vylúčenie kryštálikov sa urýchlilo občasným škriabaním stien kryštalizačnej banky). Vylúčenú kryštalickú látku sme prekryštalizovali z malého množstva metylalkoholu.

Metóda Fb

Produkt: látka *XXVI*

Adícia kyanoctanu etylnatého (b)

Do reakčnej zmesi 0,002 mólu *p*-chlórcinamoylferocénu a 0,004 mólu kyanoctanu etylnatého v 10 ml absolútneho metylalkoholu sme pridali 0,2 ml 2 % metoxidu sodného a zmes sme dva dni miešali na elektromagnetickom miešadle pri teplote miestnosti. V priebehu reakcie sa vylúčila kryštalická látka, ktorú sme prekryštalizovali z metyl-

alkoholu. Kryštalizačnú kvapalinu sme vákuove zahustili do sucha a destilačný zvyšok sme chromatograficky oddelili na silikagélovom stĺpci ako pri ostatných produktoch (rozpušťačom pre vyvíjanie bol benzén). Produkt získaný z roztoku príslušnej chromatografickej vrstvy sme prekryštalizovali z metylalkoholu.

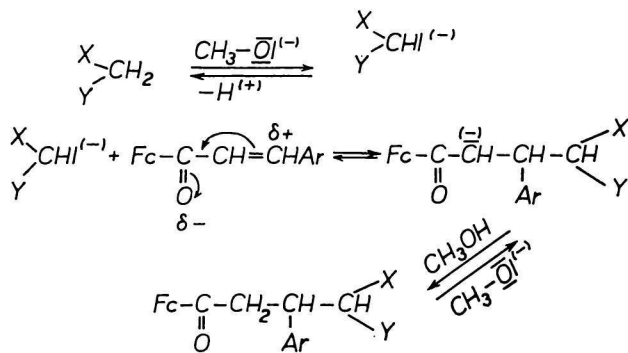
Experimentálna časť spektrálna

Absorpčné spektrá sme merali na univerzálnom spektrofotometri Zeiss v metylalkoholických roztokoch o koncentracii 1,1 až 1,3 · 10⁻⁴ M/l v ultrafialovej oblasti a o koncentracii 5 · 10⁻⁴ M/l vo viditeľnej oblasti. Iba v prípade ferocénu sme pracovali s koncentrovanejšími roztokmi 2,5 · 10⁻⁴ M/l, resp. 1 · 10⁻² M/l a v prípade cinamoylferocénu a enolovej formy aduktu cinamoylferocénu s kyanacetamidom (látka VIII) so zriedenejšími roztokmi 4 · 10⁻⁵ M/l, resp. 6 · 10⁻⁵ M/l.

Absorpčné spektrá v infračervenej oblasti sa pri látkach IV a XVII (dôkaz skupiny OH) zmerali vo fyzikálnochemickom oddelení Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave.

Výsledky a diskusia

Na základe výsledkov doterajších výskumov možno túto bázičky katalyzovanú reakciu považovať za sled niekoľkých rovnovážnych reakcií, nadväzujúcich na seba podľa schémy 1.



Fc = ferocenylová skupina

Schéma 1.

Rozhodujúcim činiteľom pre prvý stupeň tejto bázičky katalyzovanej reakcie je dostatočná pozitívizácia β -uhlíka, vyvolaná elektrónakceptórnym účinkom karbonylového kyslíka (prípadne ovplyvnená skupinou Ar, resp. jej substituentom). Ako vyplýva z uvedených kladných výsledkov, elektrón-donórny účinok ferocenylovej skupiny na karbonylový uhlík nie je taký,

aby podstatne zoslaboval zmieneny elektrónakceptórny účinok karbonylového kyslíka.

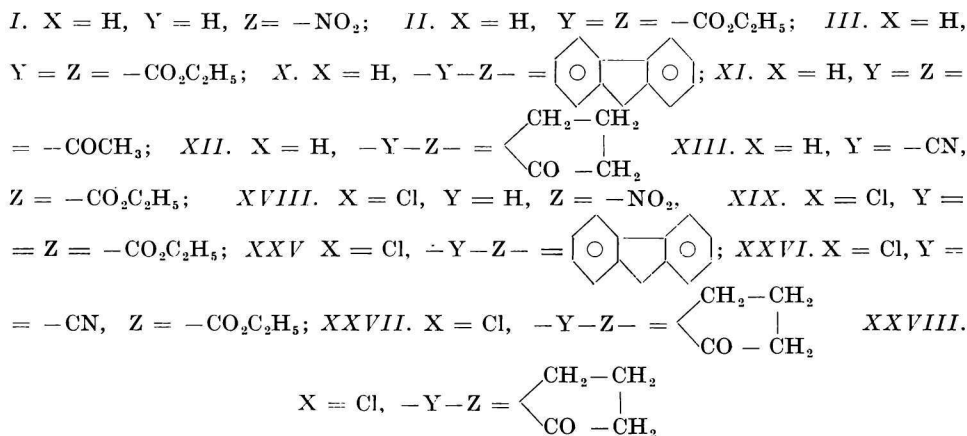
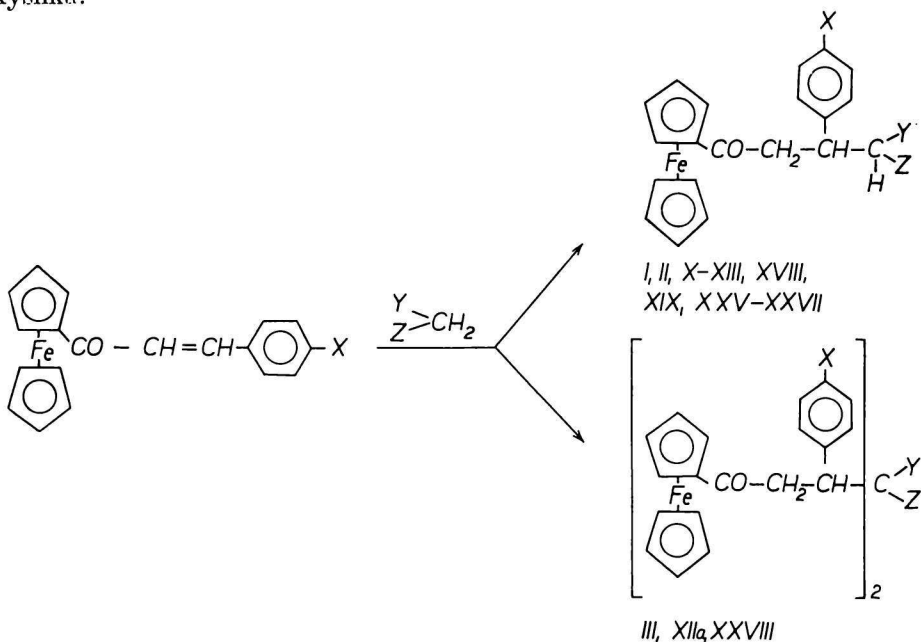


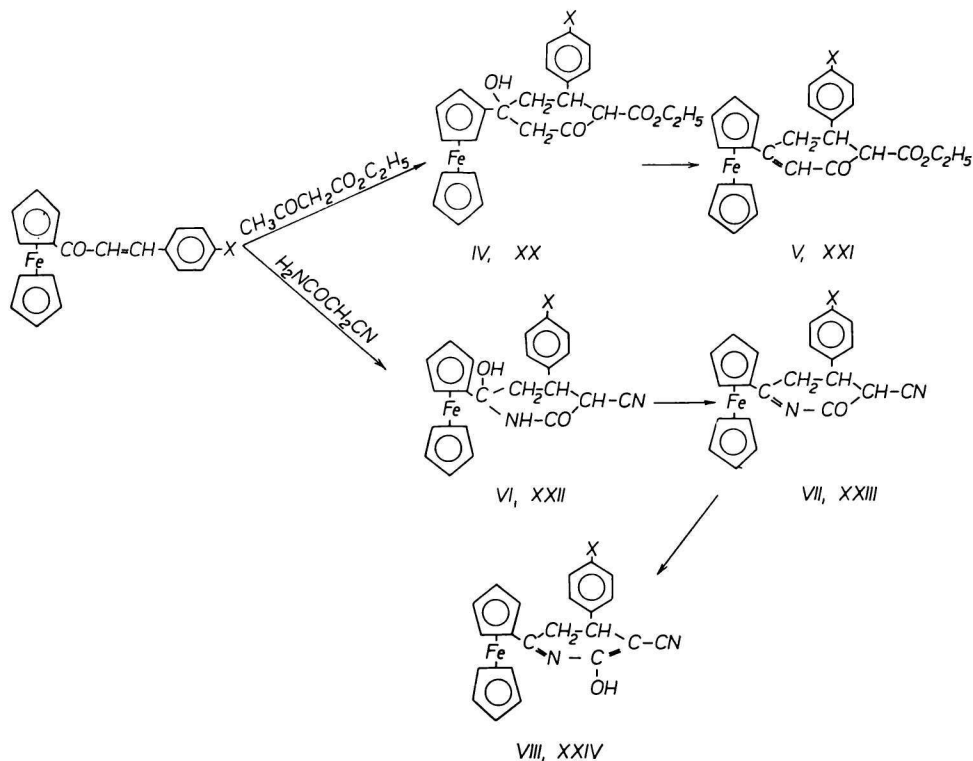
Schéma 2.

Ako pasívnu reakčnú zložku sme zvolili cinamoylferocén, *p*-chlórcinamoylferocén a β -ferocenylakryloylbenzén („obrátены“ cinamoylferocén). Ako aktívnu reakčnú zložku sme použili tieto látky: nitrometán, malónan etylnatý, acetooctan etylnatý, kyánacetamid, kyánoctan etylnatý, fluorén, acetylacetón a cyklopentanón.

Takmer prevažnú časť aduktov sme pripravili v prostredí éteru s prídavkom katalytického množstva metoxidu sodného. Výrazne charakteristické pre takto vykonanú reakciu boli vysoké výťažky. Napríklad v prípade adície malónanu etylnatého na cinamoylferocén sme dosiahli 95 % výťažok (55 % monoaddukt, látka *I*, 40 % bisaddukt, látka *III*), zatiaľ čo J. Tirouflet a spolupracovníci [1] v prostredí etylalkoholu s vysokým obsahom etoxidu sodného (1/3 ekvivalentu) pri refluxnej teplote získali len bisaddukt (látka *III*) v 23,8 % výťažku. Ak sme použili štvornásobný molárny nadbytok malónanu etylnatého (1 mól cinamoylferocénu, 4 móly malónanu etylnatého), vznikol iba monoaddukt (látka *II*). Pri *p*-chlórcinamoylferocéne sme týmto spôsobom dosiahli 100 % výťažok monoadduktu (látka *XIX*) s malónanom etylnatým. Vznik iba monoadduktu s malónanom etylnatým pri *p*-chlórcinamoylferocéne v porovnaní s cinamoylferocénom možno vysvetliť tým, že monoaddukt s *p*-chlórcinamoylferocénom ako menej rozpustný sa v priebehu reakcie vylučuje z reakčného prostredia. Aj v iných prípadoch vznik iba monoadduktov možno si vysvetliť touto okolnosťou. S acetoctanom etylnatým pri cinamoylferocéne náš výťažok bol 85 % monoadduktu, získaného vo dvoch formách (látky *IV* a *V*), o štruktúre ktorých bude reč nižšie, zatiaľ čo autori [1] dosiahli len veľmi nízky výťažok (3,7 % produktu), pozostávajúci z monoadduktu. Podobným spôsobom pri analogických adiciách na *p*-chlórcinamoylferocén sme dosiahli kvantitatívne, resp. vysoké výťažky (látka *XX* a *XXI*). S cyklopentanómom adícia prebehla kvantitatívne pri oboch chalkónoch a v reakčnom produkte boli rovnakým molovým podielom zastúpené monoaddukt i bisaddukt pri cinamoylferocéne a v pomere 6 : 4 pri jeho *p*-chlórderiváte (látka *XII*, *XIIa*, *XXVII* a *XXVIII*).

Úspešný priebeh reakcie s uvedenými reaktantami v porovnaní s prácou J. Tiroufleta a spolupracovníkov [1] možno si vysvetliť jednak nižšou polaritou éterického prostredia (nenastáva špecifická solvatacia alkoxidových aniónov vodíkovými väzbami) a jeho menšou rozpúšťacou schopnosťou pre reakčný produkt oproti alkoholickému prostrediu, v dôsledku čoho vylučovaním produktu z prostredia sa porušuje rovnováha a reakcia prebieha vpravo, jednak pomerne nízkou reakčnou teplotou (laboratórna teplota oproti refluxnej teplote v etylalkohole!), pri ktorej rozpustnosť reakčného produktu je pomerne nízka, čo veľmi závaží v koncentrovanejších reakčných zmesiach. Prídavok iba katalytického množstva metoxidu sodného postačil a podstatne neovplyvňoval polaritu prostredia, ako je to pri použití 1/3 ekvivalentu alkoxidu.

Adíciu s nitrometánom, fluorénom a s acetylacetómom sme uskutočnili odlišne od uvedeného spôsobu a pre neuspokojivé výsledky sme nepoužili éterické prostredie. Spoločným znakom použitých spôsobov v týchto prípadoch bola nízka reakčná teplota, podobne ako sme ju s dobrým výsledkom uplatnili pri adícii v éterickom prostredí. Adíciu s nitrometánom sme vykonali



IV. X = H; V. X = H; VI. X = H; VII. X = H; VIII. X = H; IX. X = H;
 XX. X = Cl; XXI. X = Cl; XXII. X = Cl; XXIII. X = Cl; XXIV. X = Cl.

Schéma 3.

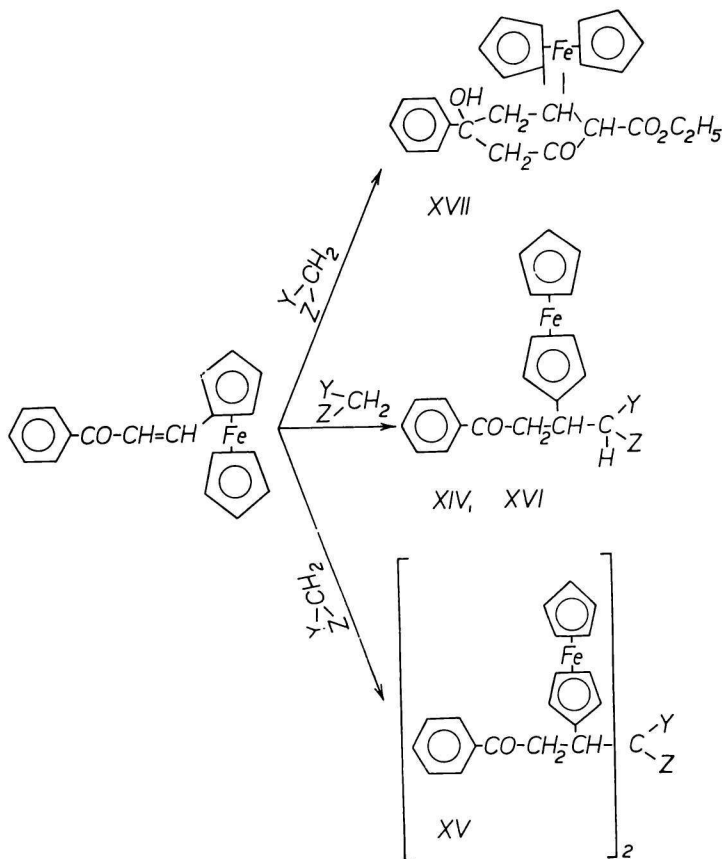
podľa práce [5] v prostredí absolútneho metylalkoholu a aktívnu reakčnú zložku sme pridali vo forme suspenzie ako sodnú soľ. Týmto spôsobom sme pri oboch chalkónoch dosiahli kvantitatívne výťažky monoadduktu (látky I a XVIII).

Adíciu s fluorénom sme uskutočnili v prostredí pyridínu za prídavku vodného roztoku hydroxidu sodného podľa spôsobu použitého v práci [6]. Pri cinamoylferrocéne i jeho *p*-chlórderiváte sme týmto spôsobom získali monoaddukty v kvantitatívnom výťažku.

J. Tirouflet a spolupracovníci [1] uvádzajú, že sa im nepodarilo pripraviť addukt cinamoylferrocénu s acetylacetónom. My sme ho pripravili v nízkom výťažku (5 %) tým spôsobom, že sme cinamoylferrocén nechali v priebehu jedného týždňa reagovať pri laboratórnej teplote so značným nadbytkom acetylacetónu (nahradzujúcom rozpúšťadlo popri úlohe aktívnej reakčnej zložky) za prídavku katalytického množstva metoxidu sodného.

Kyánoctan etylnatý zreagoval s cinamoylferocénom v prostredí éteru síce kvantitatívne, avšak z reakčného produktu sa nám nepodarilo vyizolovať pekne kryštalickú látku. Preto adíciu s obidvoma chalkónmi sme uskutočnili v prostredí absolútneho metoxidu dvoma spôsobmi (*Fa*, *Fb* experimentálna časť) s vysokými výťažkami monoadduktov.

S kyánacetamidom sme adíciu vykonali podľa práce [7] v prostredí absolútneho metylalkoholu. Pri obidvoch chalkónoch reakcia prebehla s vysokými výťažkami (okolo 90 %) za tvorby monoadduktu vo troch formách, o štruktúre ktorých sa zmienime nižšie (látka *VI*, *VII*, *VIII*, *XXII*, *XXIII* a *XXIV*).



XIV Y = Z = $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; *XVI*. Y = Z = $-\text{COCH}_3$; *XVII*. Y = $-\text{COCH}_3$,
Z = $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; *XV*. Y = Z = $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Schéma 4.

Čo sa týka dôkazu enolovej formy, resp. prevedenia ketoformy na enolovú formu, odkazujeme na vysvetlenie uvedené v experimentálnej časti (spôsob *C*).

Čistú ketoformu aduktu kyánacetamidu s cinamoylferocénom, t. j. látku VII sme získali vykonaním reakcie v prostredí éteru (spôsob A). Táto látka z hľadiska rozpustnosti mala rovnaké chromatografické chovanie ako látka XXIII, vzniknutá na báze *p*-chlór cinamoylferocénu (zle rozpustná v benzéne). Kryštalizáciou z metylalkoholu prechádzala na látku IX, preto sme ju kryštalizovali zo zmesi acetón—benzín.

Treťou látkou, ktorá bola pasívnou reakčnou zložkou, bol β -ferocenylnakryloylbenzén („obráteneý“ chalkón, t. j. „obráteneý“ cinamoylferocén). Adíciu malónanu etylnatého na túto látku sme vykonali rovnakým spôsobom ako pri cinamoylferocéne. Reakcia prebehla s vysokým výťažkom za tvorby monoaduktu (52 %, látka XIV) i bisaduktu (41 %, látka XV). Ak sme použili štvornásobný molárny nadbytok malónanu etylnatého, získali sme len monoadukt (94 %). Podobne aj adíciu acetylacetónu sme uskutočnili rovnakým spôsobom ako pri cinamoylferocéne. Získali sme monoadukt vo výťažku 3,6 % (látka XVI), zatiaľ čo J. Tirouflet a spolupracovníci [1] zaznamenali s touto dvojicou reakčných zložiek negatívny výsledok. S acetocyanom etylnatým sme adíciu vykonali obdobným spôsobom ako pri cinamoylferocéne, pričom vznikol monoadukt vo výťažku 93 % (látka XVII) v porovnaní s výťažkom 20,4 %, ktorý dosiahli autori [1]. Kladné prebehnutie Michaelovej adície pri β -ferocenylnakryloylbenzéne nasvedčuje tomu, že elektrónodórny účinok ferocenylovej skupiny nie je taký veľký, aby podstatne paralyzoval pozitívizujúci účinok karbonylovej skupiny na β -uhlík, takže môže prebehnúť naviazanie aniónu aktívnej reakčnej zložky na tento uhlík (schéma 5).

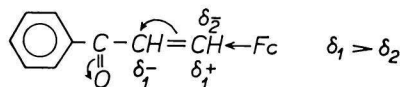


Schéma 5.

Pri monoaduktoch cinamoylferocénu a jeho *p*-chlórderivátu s acetocyanom etylnatým a s kyánacetamidom predpokladáme, že môžu aldolovou kondenzáciou vznikáť intramolekulové cyklizáty za prípadného odštiepenia vody resp. z ketoforiem cyklizátov príslušné enolové formy. Na potvrdenie štruktúry uvedených aduktov slúžil okrem výsledkov elementárnej analýzy aj rozbor absorpčných, najmä ultrafialových spektier (tab. 4).

Pre objasnenie štruktúry monoaduktu acetocyanu etylnatého s cinamoylferocénom sme porovnali ultrafialové spektrá ferocénu, acetylferocénu, ako aj uvedeného aduktu. Predpokladali sme, že ak nenastane zmienená cyklizácia, musí sa spektrum aduktu polohou maxim i celkovým charakterom podobáť spektru acetylferocénu s ohľadom na zachovanú konjugáciu aromatického ferocénového jadra s karbonylovou skupinou, a ak cyklizácia nastane,

malo by sa spektrum podobat spektru ferocénu pre stratu uvedenej konjugácie. Keďže získané spektrum aduktu sa podobá viac spektru ferocénu než spektru acetylferocénu, usudzujeme na prebehnutie cyklizácie. Aby sme sa presvedčili, ako ovplyvní prítomnosť fenylovej i karbetoxylovej skupiny charakter spektra, zmerali sme spektrum aduktu kyanoctanu etylnatého s cinamoylferocénom, ktorý má obidve zmienené skupiny a pri ktorom cyklizácia nemôže nastať. Toto spektrum sa úplne podobá spektru acetylferocénu. Z tohto vyplýva, že monoadukt cinamoylferocénu s acetocetanom etylnatým (látka *IV*) je cyklizovaný nedehydratovaný produkt. Okrem toho aj infračervené spektrum tejto látky (t. j. absorpčné maximum v oblasti 3600 cm^{-1}) poukazuje na prítomnosť hydroxylovej skupiny, vzniknutej intramolekulovou aldolovou kondenzáciou, čo takisto potvrdzuje identitu predpokladanej štruktúry látky *IV*

Tabuľka 4
Vlnové dĺžky a hodnoty $\log \epsilon$ maxim absorpcie

Látka	λ nm	$\log \epsilon$	λ nm	$\log \epsilon$	λ nm	$\log \epsilon$	λ nm	$\log \epsilon$
ferocén	240	3,408	—	—	326	1,698	440	1,941
acetylferocén	235	3,875	270	3,800	336	3,148	460	2,698
cinamoylferocén	—	—	306	4,375	390	3,389	510	3,352
<i>VII</i>	235	3,862	270	3,779	338	3,226	460	2,725
<i>VIII</i>	250	4,072	280	3,943	380	3,970	500	3,342
<i>XIII</i>	—	—	270	3,826	336	3,483	460	2,788
<i>XI</i>	—	—	270	3,812	330	3,270	460	2,742
<i>IV</i>	240	3,586	—	—	326	2,408	440	2,136
<i>V</i>	—	—	270	3,714	326	3,489	450	2,672

Podobne infračervené spektrum aduktu β -ferocenyakryloylbenzénu s acetocetanom etylnatým (látka *XVII*) svedčí o prítomnosti hydroxylovej skupiny, čiže i pri tomto adukte je cyklická štruktúra analogická štruktúre látky *IV*. Ak sme látku *IV* podrobili dehydratácii, získali sme produkt (látka *V*) identický s tým, ktorý opísali J. Tirouflet a spolupracovníci [1]. Z porovnania ultrafialových spektier nedehydratovanej látky *IV* a dehydratovanej látky *V* je zrejmé, že spektrum látky *V* sa podobá spektru acetylferocénu s tým rozdielom, že maximá sú o niečo posunuté ku kratším vlnovým dĺžkam. Toto zistenie je v súhlase s údajmi v literatúre [8], t. j. že maximá cyklického

α,β -nenасыteného ketónu sú pri kratších vlnových dĺžkach v porovnaní s ketónmi, neobsahujúcimi α,β -etylenickú dvojité väzbu. Maximá enolovej formy cyklického monoadduktu cinamoylferocénu s kyánacetamidom (látka VIII) v porovnaní s maximami ketoformy (látka VII) sú dost posunuté k dlhším vlnovým dĺžkam.

Ďakujeme G. Blöckingerovi a D. Štefkovej z Laboratória chémie Prírodovedeckej fakulty UK za vykonanie analýz a inž. M. Livařovi z fyzikálnochemického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za nameranie infračervených spektier.

О ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА (XIV)
ВКЛАД К СИНТЕЗУ НОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИСОЕДИНЕНИЕМ АКТИВНЫХ
РЕАКЦИОННЫХ КОМПОНЕНТОВ ПО МИХАЕЛУ НА ХАЛЬКОНЫ ТИПА
ЦИНАМОИЛФЕРРОЦЕНА

М. Фурдик, Ш. Тома

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

Изучалось щелочно — катализированное присоединение по Михаелу на основании цинамоилферроцена, *n*-хлорцинамоилферроцена и β -ферроценилакрилоилбензола („превращенный“ цинамоилферроцен) с рядом активных реакционных компонентов, какими являются: нитрометан, диэтиловый эфир малоновой кислоты, ацетуксусный эфир, амид цианоуксусной кислоты, этиловый эфир цианоуксусной кислоты, ацетилацетон, циклопентанон, и флуорен. Определилось, что выбором удобного метода и реакционных условий можно достигнуть положительные, или хорошие результаты даже в случаях, при которых некоторые авторы [1] отмечают отрицательные результаты, или очень низкие выходы.

При реакции с активными реакционными компонентами ацетуксусным эфиром и цианацетамидом происходит последовательная внутримолекулярная альдольная циклизация с образованием соответствующих гидроксипроизводных и их дегидратированных, или энольных форм. Структура циклизированных веществ доказалась анализом абсорбционных спектров в области 230—430 μm , а также инфракрасными спектрами.

Preložil M. Fedoroňko

ON FERROCENES (XIV)
A CONTRIBUTION TO THE SYNTHESIS OF NEW SUBSTANCES
BY MICHAEL ADDITION STARTING FROM CHALCONES
OF CINNAMOYLFERROCENE TYPE WITH ACTIVE REACTANTS

M. Furdík, Š. Toma

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

A basic-catalysed Michael addition was investigated with the respective cinnamoylferrocene, *p*-chlorocinnamoylferrocene and β -ferrocenylnacryloylbenzene (a „reverse“ cinnamoylferrocene) as a substrate and nitromethane, ethyl malonate, ethyl acetoacetate,

cyanoacetamide, ethyl cyanoacetate, acetylacetone, cyclopentanone and fluorene, respectively, as a reactant. It was ascertained that by selection of a convenient method and reaction conditions, positive or good results could be obtained even when other authors [1] reported negative or considerably low yields only.

Moreover, an intramolecular aldol cyclization took place when reacting ethyl acetoacetate or cyanoacetamide to form the proper hydroxyderivatives and their anhydrides, eventually the enolates. The structure of these cyclic substances was proved by the analysis of the absorption spectra in both the UV and IR region.

Preložil Z. Votický

LITERATÚRA

1. Tiroufflet J., Boichard J., *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 851.
2. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Elečko P., *Chem. zvesti* **15**, 45 (1961).
3. Furdík M., Toma Š., Suchý J., *Chem. zvesti* **15**, 789 (1961).
4. Furdík M., Toma Š., Suchý J., *Chem. zvesti* **16**, 449 (1962).
5. Drake N. L., Gilbert H. W., *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 4965 (1930).
6. Pinck L. A., Hilbert G. E., *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2014 (1946).
7. Kohler L. P., Souther B. L., *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 2903 (1922).
8. Rao C. N. R., *Ultra-violet and Visible Spectroscopy, Chemical Applications*, 41–61. Butterworths, London 1961; ruský preklad, Moskva 1964.

Do redakcie došlo 10. 8. 1965

Adresa autorov:

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