

O derivátoch ferocénu (XV) Štúdium Michaelovej adície pri *p*-substituovaných derivátoch cinamoylferocénu

M. FURDÍK, Š. TOMA

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

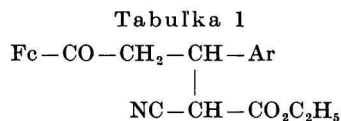
Študoval sa priebeh Michaelovej adície kyánoctanu etylnatého na chalkóny typu $\text{Fc}-\text{COCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}(p)$ (Fc = feroceny). Zistilo sa, že za použitia nadbytku kyánoctanu etylnatého táto reakcia je prvého poriadku vzhľadom na chalkón a že reakčná rýchlosť závisí od substituenta. Pri korelácii $\log k$ oproti Hammettovým $\sigma_{(p)}$ konštantám sa získala hodnota $\rho = 0,65 \pm 0,035$ pre teplotu 60°C a hodnota $\rho = 0,54 \pm 0,026$ pre 50°C . Vypočítala sa aktivačná energia pre adíciu na niektoré chalkóny. Porovnaním reakčných rýchlostí *p*-dimetylaminderivátu, *p*-metoxyderivátu a β -ferocenyakryloylferocénu sa zistilo, že ferocenylový radikál dosahuje asi na 60–70 % elektrónodonorný charakter *p*-dimetylaminoferocenylového radikálu.

Systematickému štúdiu vplyvu substituenta na benzénovom jadre pri chalkónoch na priebeh Michaelovej adície sa doteraz nevenovala pozornosť. Objavilo sa iba niekoľko syntetických prác, v ktorých sa poukazuje na vplyv substituenta. Napríklad L. P. Zalukajev [1] uvádza, že hydroxylová a metoxylová skupina spôsobujú zvýšenie výťažkov pri adícii indandiónu-1,3 na chalkóny. N. S. Kozlov a spolupracovníci [2] zistili, že adícia piperidínu a morfolínu neprebehne pri 4'-nitrochalkóne, ale ani pri 4'-dimetylamino-4-nitrochalkóne, pretože násobná väzba nie je polarizovaná. Pri tejto reakcii — adícii amínov na chalkóny — je potrebné pripomenúť, že podľa [3] i [4] ide takisto o nukleofilnú adíciu, t. j. o Michaelovu adíciu. Pri ferocénových analógoch chalkónov sa Michaelova adícia doteraz opisuje iba v niekoľkých prácach [5–7], avšak ani v jednom z uvedených prípadov sa nevenovala pozornosť meraniu reakčných rýchlostí, teda kvantitatívnemu zhodnoteniu vplyvu substituenta.

Experimentálna časť

Syntézy

Východiskové chalkóny sme pripravili podľa [12] a kyánoctan etylnatý podľa [19]. Všetky pokusy o adíciu kyánoctanu etylnatého sme uskutočnili za nasledujúcich podmienok: Do 25 ml banky sme dali 10 ml metylalkoholu vysušeného sodíkom, 0,002 mólu chalkónu a 0,004 mólu kyánoctanu etylnatého. Po zahriatí na reflux sme do zmesi pridali 0,2 ml 2 % metoxidu sodného (t. j. asi 0,0002 mólu). Reakčnú zmes sme 10 minút



Číslo	Ar	Vzorec	M	Analýza			Výťažok %	B. t. °C (Kofler)	log a pri λ^*	log a pri λ 270 nm	log a pri λ 340 nm
				% C vyp. zist.	% H vyp. zist.	% Fe vyp. zist.					
1	fenyl	$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{FeNO}_3$	429,305	67,14	5,40	13,00	85	97—99	3,40	3,82	3,48
				67,28	5,61	13,30					
2	<i>p</i> -chlórfenyl	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{ClFeNO}_3$	463,747	62,15	4,77	12,04	100	153	3,12	3,84	3,24
				62,31	4,92	12,12					
3	<i>p</i> -fluórfenyl	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{FFeNO}_3$	447,292	64,44	4,95	12,48	95	101—103	3,16	3,91	3,31
				64,30	4,87	12,12					
4	<i>p</i> -kyanofenyl	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{FeN}_2\text{O}_3$	454,312	66,09	4,88	12,29	100	145—147	3,37	3,86	3,15
				66,27	4,49	12,31					
5	<i>p</i> -nitrofenyl	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{FeN}_2\text{O}_5$	474,302	60,77	4,67	11,77	100	155,5— 157	3,51	4,30	3,54
				50,34	4,72	11,46					
6	<i>p</i> -metoxyfenyl	$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{FeNO}_4$	459,343	65,36	5,48	12,15	80	84—86	3,28	3,88	3,51
				65,72	5,23	12,21					
7	<i>p</i> -aminofenyl	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{FeN}_2\text{O}_3$	444,316	64,87	5,44	12,57	80	157,5— 159	3,08	3,98	3,41
				64,53	5,59	12,23					
8	<i>p</i> -dimetyl- aminofenyl	$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{FeN}_2\text{O}_3$	472,345	66,11	5,96	11,82	50	123—125	2,74		
				66,08	6,12	11,73					
9	ferocenyl	$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{Fe}_2\text{NO}_3$	537,229	60,73	5,06	20,79	10	179—181	3,59	3,93	
				61,02	4,87	20,34					

* λ pri ktorom sa uskutočnili merania.

Adukt 7 má okrem toho maximum pri 245 nm (log $a = 4,39$).

Adukt 9 má maximum pri 316 nm (log $a = 3,59$).

Adukt 8 má maximá pri 260 nm (log $a = 4,33$); 300 nm (log $a = 3,73$) a 360 nm (log $a = 3,12$).

zahrievali na bod varu rozpúšťadla a nechali pomaly chladnúť. Po vychladnutí sme reakčnú zmes dali na noc do chladničky. Vylúčené kryštáliky sme odfiltrovali a prekryštalizovali z vhodného rozpúšťadla. Produkt adície na *p*-dimetylaminoferrocén sme kryštalizovali z benzínu a produkt adície na β -ferocenylakryloylferrocén z etylalkoholu. Vo všetkých ostatných prípadoch sme na kryštalizáciu použili metylalkohol.

Výťažky sme zisťovali tak, že sme spojili všetky kryštalizačné lúhy, rozpúšťadlo sme oddestilovali do sucha a tuhý zvyšok sme rozpustili v benzéne a chromatografovali na stĺpci silikagélu (Siloxyd T, Spolek pro chemickou a hutní výrobu, Ústí nad Labem). Na vymývanie sme použili benzén. Chromatografiou sme izolovali nezreagovaný chalkón, ktorý sme odvážili.

Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tab. 1.

Pokus o adíciu kyanoctanu etylnatého na β -ferocenylakryloylferrocén v izobutylalkohole

Použili sme rovnaké molekulové pomery ako v predchádzajúcom prípade a dobu refluxu sme predĺžili na 30 minút. Po oddestilovaní izobutylalkoholu sme chromatograficky zistili a izolovali tri frakcie. Prvá z nich sa prejavila ako fialovomodrý pás (pravdepodobne izomér východiskového chalkónu), druhou frakciou bol adukt (žltý pás) a tretou východiskový chalkón (fialovomodrý pás). Urobili sme aj slepý pokus (bez kyanoctanu etylnatého), avšak sme izolovali iba východiskový chalkón.

p-Chlórcinamoylferrocén reagoval za takýchto podmienok rovnako ako v metylalkohole.

Kinetické merania

5

Všetky merania sme robili na hranolovom spektrofotometri Spektromom 201 (fy MOM Budapešť). Spektrá sme merali v metylalkoholických roztokoch. Používali sme metylalkohol fy Lachema, čistota p. a., pričom meraná látka bola o koncentrácii $4 \cdot 10^{-5}$ M. Vlnové dĺžky maxím, ako aj $\log a$ sú uvedené v tab. 1 a 2. Takisto sme zmerali spektrum kyanoctanu etylnatého v metylalkohole, ktoré v celej oblasti 230–400 nm nemá maximum. Pri meraní v absolútnom metylalkohole, bez katalyzátora, ako aj za prítomnosti katalyzátora sa objavilo maximum pri 250 nm ($\log a = 0,42$). Ďalej sme preskúšali platnosť Lambertovho—Beerovho zákona pri λ_{\max} chalkónu a v uvedenej oblasti koncentrácií, ako aj to, či sa v priebehu reakcie nemení spektrum chalkónu v okolí maxima.

Na základe týchto predbežných meraní sme sa rozhodli sledovať priebeh reakcie spektrofotometricky — pomocou úbytku absorbancie chalkónu pri λ_{\max} medzi 300 až 410 nm.

Kinetické merania sme uskutočnili v absolútnom metylalkohole (vysušenom sodíkom, b. v. 65,5 °C) pri teplotách 60, 50 a 40 °C v ultratermostate (presnosť $\pm 0,1$ °C). Koncentrácia chalkónu bola $4 \cdot 10^{-4}$ M, kyanoctanu etylnatého $4 \cdot 10^{-1}$ M a katalyzátora $4 \cdot 10^{-4}$ M. Z reakčnej zmesi sme vo vhodných časových intervaloch (15, 30 a 60 minút) odpipetovali, zriedili (1 : 10) a zmerali absorbanciu. Na riedenie sme použili nevysušený metylalkohol, čím sa reakcia zastavila. Reakcie pri 60 °C sme sledovali v uvedených intervaloch počas 4 hodín a potom ďalšie 4 hodiny v dlhších intervaloch. Hodnotu absorbancie po osemhodinovej reakcii sme použili na výpočet percenta konverzie za podmienok blízkych rovnováhe. Výsledky meraní uvádzame v tab. 2 a 3. Aktivačné energie sme vypočítali pomocou závislostí $\log 10^3 k$ od $10^3/T$.

Tabuľka 2
Fe-CO-CH=CH-Ar

Číslo	Ar	λ^* (nm)	log a	λ (nm)	log a	60 °C		50 °C		40 °C		E (kcal/ /mol)	% zreago- vania ($t = 8$ h)
						$10^3 k$ (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	$10^3 k$ (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	$10^3 k$ (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)		
1	fenyl	306	4,38	390	3,39	6,82 ± 0,35	101,6	5,49 ± 0,03	126,3	3,47 ± 0,10	199	6,97 ± 0,53	34
2	<i>p</i> -chlórphenyl	310	4,44	390	3,86	10,26 ± 0,68	67,4	7,24 ± 0,48	95,9	4,86 ± 0,26	142,6	7,77 ± 0,1	60,6
3	<i>p</i> -fluórphenyl	308	4,34	385	3,59	8,62 ± 0,19	79,9	5,98 ± 0,0	115,3	3,89 ± 0,02	177,3	7,03 ± 1	46,6
4	<i>p</i> -kyanofenyl	303	4,41	390	3,75	15,87 ± 0,16	43,4	12,10 ± 0,82	56,8	10,04 ± 0,84	68,6	4,68 ± 0,07	80
5	<i>p</i> -nitrofenyl	318	4,40	390	3,63	19,86 ± 0,19	34,8	13,71 ± 0,45	50,3	8,66 ± 0,26	79,6	8,88 ± 0,35	85,1
6	<i>p</i> -metoxyfenyl	338	4,37	235	4,20	3,59 ± 0,25	192,2						18

Ak Ar = *p*-aminofenyl, zistili sme pásy pri λ^* 390 nm (log $a = 4,49$); λ 250 nm (log $a = 4,14$).

Ak Ar = *p*-dimetylamino-fenyl λ^* 405 nm (log $a = 4,47$); λ 255 nm (log $a = 4,19$).

Ak Ar = ferocenyl λ^* 320 nm (log $a = 4,17$); λ 385 nm (log $a = 3,64$).

Pri pokuse s látkou 2 o počiatkovej koncentrácii $2 \cdot 10^{-4}$ M $k = 10,35 \pm 0,41$.

Pri pokuse s látkou 2 o počiatkovej koncentrácii $8 \cdot 10^{-4}$ M $k = 10,46 \pm 0,34$.

* λ pri ktorom sa uskutočnili merania.

Tabuľka 3

Číslo	Chalkón	<i>t</i> (min)	<i>A</i>	% zrea- govania od <i>t</i> ₀	%/% <i>I</i>	Priemer	% zrea- govania (<i>t</i> = 8 h)
1	<i>p</i> -dimethylaminoci- namoylferocén	0	0,740			1	11,5
		30	0,720	2,7	1		
		60	0,713	3,5	1		
		90	0,704	4,5	1		
		120	0,697	5,8	1		
2	<i>p</i> -metoxycinamoyl- ferocén	0	0,860			1,95	18
		30	0,820	4,6	1,7		
		60	0,800	7	2		
		90	0,777	9,6	2,1		
		120	0,765	11	2		
3	β -ferocenylnakryloyl- ferocén	0	0,545			1,17	11,8
		30	0,529	2,9	1,07		
		60	0,519	3,9	1,1		
		90	0,512	5,9	1,3		
		120	0,506	7	1,2		

Výsledky a diskusia

Keďže pod Michaelovou adíciou rozumieme adíciu molekuly, ktorá má kyslé vodíky (dávajú Cerevitinovu reakciu), na zlúčeniny s aktivovanou dvojitou väzbou, môžeme priebeh reakcie v našom prípade znázorniť schémou 1.

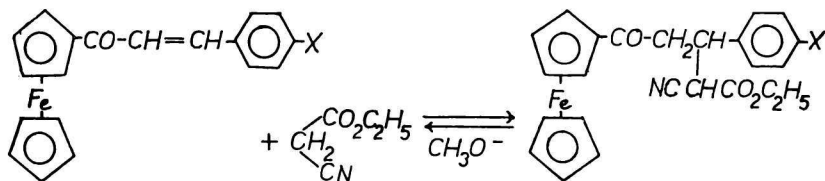


Schéma 1.

Skôr než sme pristúpili ku kinetickým meraniam, zistili sme, aký je poriadok reakcie. Sledovali sme reakciu *p*-chlórcinamoylferocénu s kyanooctanom etylnatým, a to pomocou merania úbytku absorbancie s časom pri λ 310 nm. Merania sme uskutočnili pri troch rôznych počiatočných koncentráciách *p*-chlórcinamoylferocénu, a to $2 \cdot 10^{-4}$ M, $4 \cdot 10^{-4}$ M a $8 \cdot 10^{-4}$ M. Zistili sme, že počas reakcie a teda i rýchlostná konštanta nezávisia od koncentrácie, t. j. že ide o reakciu prvého poriadku vzhľadom na chalkón. Pretože za nami

používaných podmienok reakcia speje do rovnováhy a hodnota A_∞ je neznáma (resp. hodnota, ktorú sme namerali, nie je presná), museli sme na vyhodnotenie používať metódu E. A. Guggenheima [8], ktorá je vhodná pre takéto reakcie [9]. Namerané hodnoty vyhovujú rovnici

$$2,303 \log (A_t - A_{t'}) = -k \cdot t + \text{const},$$

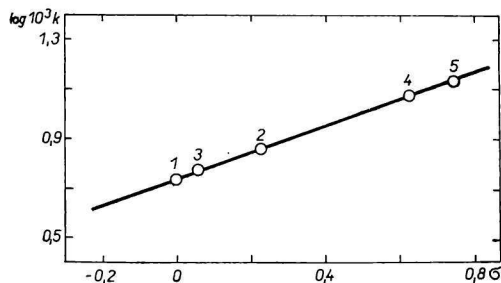
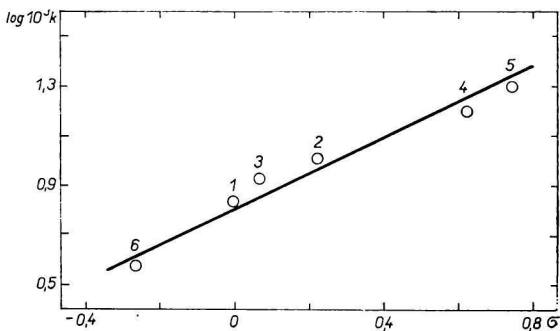
kde A_t = absorbanca v čase t ,

$A_{t'}$ = absorbanca v čase t' , pričom konštantný časový interval $\tau = t' - t$ bol 100 minút.

Ako vidieť z výsledkov uvedených v tab. 2, reakčná rýchlosť, ako aj percento zreagovania závisia od povahy substituenta na benzénovom jadre. Zistilo sa, že prítomnosť elektrónodonórnych substituentov sťažuje priebeh reakcie, na čo poukazuje menšia rýchlostná konštanta, a napomáha spätnú reakciu, čiže rozpad aduktu, o čom zasa hovorí percento zreagovania. Toto je v súhlase s prácou C. F. Allena [10], ktorý študoval tepelný rozpad aduktov a zistil, že elektrónodonórne substituenty tento rozpad uľahčujú.

Jasnejšie sa vplyv substituentov ukázal, ak sme $\log k$ korelovali oproti Hammettovým σ konštantám [11]. Uvedenú koreláciu sme uskutočnili jednak pre reakcie pri teplote 60 °C, pričom sme získali závislosť $\log k/k_0 = (0,65 \pm 0,035) \cdot \sigma$ (obr. 1); $r = 0,979$, jednak pre reakcie pri teplote 50 °C, kde sme dostali závislosť $\log k/k_0 = (0,54 \pm 0,026) \sigma$ (obr. 2); $r = 0,998$.

Obr. 1. Závislosť $\log 10^3 k$ od σ pre reakcie chalkónov typu $\text{Fc-CO-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-X}(p)$ s kyánoctanom etylnatým pri 60 °C. Číselné označenie bodov je rovnaké ako v tab. 2.

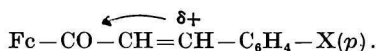


Obr. 2. Závislosť $\log 10^3 k$ od σ pre reakcie chalkónov typu $\text{Fc-CO-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-X}(p)$ s kyánoctanom etylnatým pri 50 °C. Číselné označenie bodov je rovnaké ako v tab. 2.

Ako vidieť na obr. 1, do korelácie sme nemohli zahrnúť rýchlostné konštanty pre *p*-dimetylaminderivát a pre *p*-aminoderivát, pretože prvý reaguje tak pomaly, že sa rýchlostná konštantá nedá vypočítať, kým druhý vôbec ne-reaguje. Na obr. 2 nie je z dôvodu pomalej reakcie uvedená hodnota rýchlostnej konštanty pre *p*-metoxyderivát.

Skutočnosť, že je takáto korelácia možná, upozornila nás už závislosť polvlnových potenciálov redukcie chalkónov od σ [12], kde sme zistili závislosť $\Delta E_{1/2} = 0,17 \sigma$ (pri pH 2,48). To, že sme si mohli dovoliť tento predpoklad, umožnili nám práce T. A. Geismanna [13], J. Tiroufleta [14] a J. Boicharda [15], ktorí na základe polarografického štúdia došli k záveru, že redukcia sa začína adíciou elektrónu a potom protónu na β uhlík násobnej väzby a že v prvom štádiu nastane redukcia tejto väzby, pričom skupina —CO— zostane zachovaná, teda prebehne analogická reakcia Michaelovej adície.

Z výsledkov vyplýva, že karbonylová skupina pri chalkónoch spôsobuje polarizáciu α, β -násobnej väzby tak, že sa na β uhlíku vytvára čiastkový kladný náboj a substituent sa uplatňuje tým, že zväčšuje alebo znižuje svojím účinkom elektrónovú medzeru:



Toto zistenie vyvracia pozorovanie v jednej našej predchádzajúcej práci [6], kde sme hovorili, že produkt cyklizácie sme neizolovali z toho dôvodu, že násobná väzba nie je polarizovaná. Takisto možno povedať, že zvýšenie výťažkov, ktoré pozorovali L. P. Zalukajev [1] a spolupracovníci pre metoxylovú a hydroxylovú skupinu, bude vyvolané skôr rozpustnosťou produktov než vplyvom substituenta na reaktivitu chalkónu. Podobne sa týmto vyvracia i tvrdenie N. S. Kozlova a spolupracovníkov [2], že reakcia s niektorými chalkónmi neprebehla preto, lebo dvojitá väzba nebola polarizovaná.

Pretože sme pre ferocénové analógy chalkónu (na ich polarografickú redukciu) [12] zistili rovnakú závislosť ako V. D. Bezuglij [16] pre chalkóny benzénového radu ($\rho = 0,17$), možno očakávať, že i pri vlastnej Michaelovej adícii na chalkóny benzénového radu bude platiť závislosť

$$\log k/k_0 = (0,65 \pm 0,035) \sigma.$$

Pozorovali sme malú závislosť reakčnej rýchlosti od teploty, o čom svedčia i vypočítané aktivačné energie (tab. 3). Zvýšenie teploty o 20 °C sa prejavilo približne dvojnásobným zvýšením reakčnej rýchlosti.

Lákala nás možnosť využiť závislosť reakčnej rýchlosti od elektrónodonórnosti substituenta na posúdenie elektrónodonórnosti ferocenylového radikálu. Pretože však β -ferocenyllakryloylferocén reaguje slabo, pokúsili sme sa získať nejakú približnú hodnotu nasledujúcim spôsobom:

Vypočítali sme percento zreagovaného *p*-dimetylaminoferonylderivátu, *p*-metoxyferonylderivátu, ako aj ferocenylderivátu za rovnaké časové intervaly (vzhľadom na $t = 0$). Potom sme si zvolili percento zreagovaného dimetylaminoferonylderivátu za jednotku reakčnej rýchlosti (tab. 3). Ak zvolíme elektrón-donórnosť radikálu *p*-metoxyferonylu rovnú 0 a elektrón-donórnosť radikálu *p*-dimetylaminoferonylu rovnú 100, vychádza pre ferocenyl hodnota 72.

V podstate rovnaké výsledky sme dosiahli porovnaním polvlnových potenciálov:



Ako vidieť, ferocenyl dosahuje elektrón-donórny charakter *p*-dimetylaminoferonylu na 60 %. Podobné výsledky dostali aj A. E. Collin a spolupracovníci [17] meraním pK_a konjugovanej kyseliny k acetylferocénu, ktorí tvrdia, že ferocenyl je oveľa elektrón-donórnejší než *p*-metoxyferonyl, avšak nedosahuje elektrón-donórnosť *p*-dimetylaminoferonylu.

Pri syntéze sa vplyv substituentov neprejavil natoľko výrazne. Je to spôsobené tým, že sme pracovali približne s 500 krát koncentrovanejšími roztokmi, takže sa uplatňovalo narušenie rovnováhy vylučovaním kryštálikov a pod. Obzvlášť sa to prejavilo pri *p*-aminoderiváte, ktorý zreagoval veľmi pekne, lebo produkt adície patril k najmenej rozpustným látkam, zatiaľ čo *p*-dimetylaminoferonylderivát zreagoval slabo, keďže produkt adície je natoľko rozpustný, že sme na kryštalizáciu nemohli použiť metylalkohol, ale benzín. Skutočnosť, že stanovené teploty topenia sú rozťahnuté cez 1,5–2 °C, možno vysvetliť čiastočným rozpadom aduktu pri teplote topenia. Takéto rozťahnuté teploty topenia pri adiciách na chalkón uvádza A. Ostaczynski [18].

Odlíšne sa pri syntéze choval ferocenylderivát. Pretože v metylalkohole zreagoval slabo, snažili sme sa zvýšiť výťažky zvýšením teploty — reakciou v izobutylalkohole — pričom výsledky sú uvedené v experimentálnej časti. Vzniknutý produkt sa pravdepodobne rozpadá za tvorby izoméneho chalkónu, ktorý sa od východiskového produktu líši okrem R_F veľkou rozpustnosťou. Pri meraní jeho spektra sme zistili, že maximá sú posunuté o 5 nm k väčším vlnovým dĺžkam. Podobný rozpad nastáva pravdepodobne už v metylalkohole pri dlhšom státi. Keď sme zmerali A po osemhodinovej reakcii a po státi cez noc, zistili sme, že po státi stúpla hodnota A dokonca niečo nad A_0 (kým pri ostatných derivátoch ostáva nezmenená ako pred státím cez noc).

Ďakujeme G. Blöckingerovi a D. Štefkovej z Laboratória chémie PFUK za vykonanie analýz.

О ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА (XV)
ИЗУЧЕНИЕ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО МИХАЭЛУ ПРИ *n*-ЗАМЕЩЕННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ЦИННАМОИЛФЕРРОЦЕНА

М. Фурдик, Ш. Тома

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

Изучался ход присоединения по Михаэлу циануксусноэтилового эфира к хальконам типа $\text{Fc}-\text{COCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4(p)$ (Fc = ферроценил). Определилось, что при применении избытка циануксусноэтилового эфира эта реакция является реакцией первого порядка относительно халькона. Определилось, что скорость реакции зависит от заместителя. При сопоставлении $\log k$ отношению констант Хамметта $\sigma_{(p)}$ получилась величина $\rho = 0,65 \pm 0,035$ для температуры 60° и величина $\rho = 0,54 \pm 0,026$ для 50° . Вычислилась энергия активации для реакции присоединения к некоторым хальконам. Обнаружилась относительно малая зависимость скорости реакции от температуры. При повышении температуры на 20° повысилась скорость реакции приблизительно в два раза. Сопоставлением скоростей реакций *n*-диметиламинодеривата, *n*-метокси-производного и β -ферроценилакрилоилферроцена определилось, что ферроцениловый радикал достигает около 60—70 % электродонорного характера *n*-диметиламинофенила. При β -ферроценилакрилоилферроцену наблюдалось образование изомерного халькона. Изомеризация происходит через продукт присоединения.

Preložil M. Fedoroňko

ÜBER DERIVATE DES FERROCENS (XV)
STUDIUM DER MICHAEL-ADDITION BEI *p*-SUBSTITUIERTEN
DERIVATEN DES CINNAMOYLFERROCENS

M. Furdík, Š. Toma

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

Es wurde der Verlauf der Michael-Addition des Cyanessigsäureäthylesters an Chalkone des Typs $\text{Fc}-\text{COCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4(p)$ (Fc = Ferrocenyl) einem Studium unterworfen. Es wurde festgestellt, daß unter Verwendung eines Überschusses von Cyanessigsäureäthylester diese Reaktion eine Reaktion erster Ordnung ist, u. zw. im Hinblick auf das Chalkon. Es wurde ferner festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit vom Substituenten abhängig ist. Bei der Korrelation $\log k$ gegen die Hammettschen $\sigma_{(p)}$ Konstanten wurde der Wert $\rho = 0,65 \pm 0,035$ für die Temperatur von 60°C , und der Wert $\rho = 0,54 \pm 0,026$ für 50°C erhalten. Es wurde die Aktivationsenergie für die Addition an einige Chalkone berechnet. Weiter wurde eine verhältnismäßig geringe Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur beobachtet. Bei einer Erhöhung der Temperatur um 20°C erhöhte sich die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd um das Zweifache. Durch den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit des *p*-Dimethylaminderivats, des *p*-Methoxyderivats und des β -Ferrocenylacryloylferrocens wurde festgestellt, daß das Ferrocenylradikal zu etwa 60—70 % einen Elektronendonator-Charakter des

p-Dimethylaminophenyls erreicht. Bei β -Ferrocenylacryloylferrocen wurde die Entstehung eines isomeren Chalkons beobachtet. Die Isomerisation verläuft über das Additionsprodukt.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Zalukajev L. P., Klykova L. V., *Ž. obšč. chim.* **35**, 184 (1965).
2. Kozlov N. S., Kozlov G. N., *Ž. obšč. chim.* **33**, 2184 (1963).
3. Kost A. N., Suminov S. I., *Ž. org. chim.* **1**, 1341 (1965).
4. Nesmejanov A. N., Rybinskaja M. I., Rybin L. V., *Izv. Akad. nauk SSSR, Otd. chim. nauk* **1965**, 1382.
5. Boichard J., Monin J. P., Tirouflet J., *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 851.
6. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Elečko P., *Chem. zvesti* **15**, 45 (1961).
7. Furdík M., Toma Š., *Acta Facult. rer. Natur. Univ. Comenianae, Chimia* **7**, 545 (1963).
8. Guggenheim E. A., *Phil. Mag.* **2**, 538 (1926).
9. Frost A. A., Pearson R. G., *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, 45. Verlag Chemie, Weinheim 1964.
10. Allen C. F., Happ G. P., *Can. J. Chem.* **42**, 641 (1964).
11. Jaffe H. H., *Chem. Revs* **53**, 191 (1953).
12. Toma Š., *Chem. zvesti* **19**, 703 (1965).
13. Geismann T. A., Friess S. L., *J. Chem. Soc.* **71**, 3893 (1949).
14. Tirouflet J., Laviron E., Metzger J., Boichard J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **25**, 3277 (1960).
15. Boichard J., *Dissertation No 55 Faculté des Sciences*, Dijon 1962.
16. Bezuglij V. D., Lavrušin V. F., Belous G. S., *Ž. obšč. chim.* **35**, 606 (1965).
17. Collin A. E., Bushick R. D., *J. Org. Chem.* **27**, 111 (1962).
18. Ostaczynski A., Urbański T., Wielgat J., *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* **12**, 1 (1964).
19. Vogel A., *Practical Organic Chemistry*, 423. Longmans, Green and Co., London 1948.

Do redakcie došlo 1. 11. 1965

V revidovanej podobe 2. 2. 1966

Adresa autorov:

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