

54
A 88

екз. 11

ТБИЛИССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Л. П. АСАТИАНИ

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ДИОКСИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ФЕРРОЦЕНА**

(072 — Органическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТБИЛИССКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ТБИЛИСИ 1969

СК

Работа выполнена на кафедре органической химии Тбилисского государственного университета

Научный руководитель — член-корреспондент АН Груз. ССР, доктор химических наук, профессор И. М. Гвердцители.

Официальные оппоненты:

1. Доктор химических наук, профессор Е. А. Чернышев
2. Кандидат химических наук Т. П. Доксопуло

Ведущее предприятие — Институт органической и физической химии им. П. Г. Меликишвили.

Автореферат разослан «8» сентября 1969 г.

Защита диссертации состоится «11» октября 1969 г. на Ученом Совете химического факультета Тбилисского государственного университета.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тбилисского государственного университета.

Ученый секретарь: Л. Сепиашвили

Л. Сепиашвили

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

54
A 88

Ферроцен сразу же после открытия привлек внимание химиков ряда стран (Советского Союза, Америки, Германии и др.). Интерес этот вызван большим своеобразием структуры и свойств такого рода соединений.

Ферроцен и его производные привлекают большое внимание не только с теоретической, но и с практической точки зрения. Они обладают ценными техническими свойствами, что дает возможность применять их в технике как антидетонаторы, термически устойчивые теплоносители, полупроводники, диэлектрики, антиоксиданты и т. д.

Особый интерес вызывают непредельные ферроценосодержащие соединения с функциональными группами, которые благодаря наличию тройной связи и гидроксильных групп могут вступать в различные химические превращения и, кроме того, могут быть использованы как сырье для получения высокомолекулярных соединений.

Производные ферроцена также успешно применяются в медицине для лечения железодефицитных заболеваний (анемии и озыны).

К моменту начала наших исследований не был разработан метод синтеза ферроценосодержащих несимметричных ацетиленовых γ -гликолей.

Настоящая работа посвящена разработке метода синтеза ферроценосодержащих несимметричных ацетиленовых γ -гликолей, проведению некоторых химических превращений их и изучению влияния ферроценового ядра на химические свойства полученных веществ.

СИНТЕЗ ДВУТРЕТИЧНЫХ И ВТОРИЧНО-ТРЕТИЧНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ γ -ГЛИКОЛЕЙ РЯДА ФЕРРОЦЕНА

Шлюглю и Эггеру не удалось получить ферроценосодержащие ацетиленовые γ -гликоли конденсацией ацетилферроцена с диметаллпроизводными ацетилена и ацетиленовых карбинолов.

В начале исследования мы решили создать для этой реак-

ции такие условия, в которых ацетилферроцен вступил бы в конденсацию с диметилбромпроизводными ацетиленовых карбинолов и этим сделать возможным получение ферроценосодержащих несимметричных ацетиленовых углекоидов.

Сначала реакцию конденсации ацетилферроцена с диметилбромпроизводным ацетиленилкарбинола проводили в эфире и в тетрагидрофуране в различных условиях. Получение желаемого продукта не удалось. Исходные продукты возвращались не прореагировавшими.

Из литературных данных известно, что присоединение металлпроизводных ацетилена к карбонильным группам в основном протекает нуклеофильно бимолекулярной реакцией.

Эту реакцию проводят в среде эфира и тетрагидрофурана, так как эти растворители благоприятствуют протеканию реакции присоединения нуклеофильным механизмом, который заключается в том, что кислородный атом диэтилового эфира своими несвязанными электронами ассоциирует ^+MgBr катион, карбанион ацетилена остается голым, в результате усиливается нуклеофильная атака ацетиленового карбаниона на карбонильную группу. В тетрагидрофуране ассоциирование ^+MgBr катиона происходит гораздо сильнее, чем в диэтиловом эфире, так как в диэтиловом эфире этиловые радикалы свободно вращаются вокруг простой ($-C-O-$) связи и вызывают экранирование кислородного атома, и поэтому кислородный атом для ^+MgBr катиона становится малодоступным. Тетрагидрофуран является плоским пятичленным циклом, в котором метиленовые группы фиксированы в цикле, в силу чего они не способны экранировать кислородный атом, который становится более доступным для ^+MgBr катиона; в результате этого ассоциирование катиона ^+MgBr происходит с большей степенью и ацетиленовый карбанион становится более активным и его нуклеофильная атака на карбонильную группу протекает более энергично.

Из литературных данных также известно, что ферроценовое ядро имеет сильный электропроводный характер, поэтому в карбонильных производных ряда ферроцена происходит смещение электронов из ферроценового ядра к карбонильной группе и увеличивается электронная плотность на углеродном атоме карбонильной группы, в результате понижается электрофильный характер углеродного атома и действие нуклеофильных реаген-

тов на атом углерода затрудняется; поэтому реакционная способность карбонильной группы в карбонильных производных ферроцена в реакциях нуклеофильного присоединения понижена, например, они не реагируют с HCN и с трудом реагируют с $NaHSO_3$.

В ацетилферроцене понижение реакционной способности карбонильной группы, кроме ферроценового ядра, вызывает также метильный радикал, так как метильный радикал тоже имеет электропроводный характер. В ацетилферроцене, кроме электронных эффектов, его реакционную способность в реакциях нуклеофильного присоединения понижают также пространственные факторы. Ферроценовое ядро и метильный радикал являются большими объемистыми группами, в пространстве занимают большой объем и вызывают экранирование карбонильной группы, в результате чего препятствуют приближению нуклеофильного реагента к карбонильной группе на такое расстояние, чтоб создать активный переходный комплекс и сделать возможным протекание реакции. Пространственные препятствия со своей стороны, в реакции конденсации ацетилферроцена с диметилбромпроизводным ацетиленилкарбинола также вызывают катион ^+MgBr и карбанион ацетиленового карбинола.

На основе наших экспериментальных и теоретических данных, что ацетилферроцен имеет неблагоприятное строение для реакции нуклеофильного присоединения и что в то же время эфир и тетрагидрофуран благоприятствуют протеканию реакции присоединения к карбонильной группе нуклеофильным механизмом, мы пришли к выводу, что ацетилферроцен не вступает в реакции конденсации с диметилбромпроизводными ацетиленовыми карбинолами в среде эфира и тетрагидрофурана.

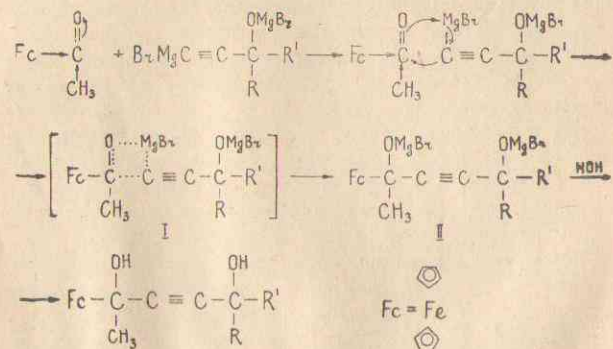
После этого мы решили провести эту реакцию в таком растворителе, в котором для протекания реакции конденсации нуклеофильным бимолекулярным механизмом не создавались благоприятные условия. Таким растворителем мы избрали бензол (в котором не происходит ассоциирование ^+MgBr катиона).

Реакцию проводили следующим образом: диметилбромпроизводный ацетиленового карбинола приготавливали в абсолютном эфире, после этого эфир замменяли абсолютным бензолом и при охлаждении ($0, -3^\circ$) добавляли бензольный раствор ацетилферроцена. После добавления кетона реакционную смесь нагревали

на водяной бане до 30—35° в течение 3 часов и перемешивали при комнатной температуре в течение 8 часов, разлагали при охлаждении на ледяной бане 10%-ным водным раствором хлористого аммония (реакция проводилась в атмосфере азота).

В этих условиях ацетилферроцен вступает в реакции конденсации с димагнийбромпроизводными ацетиленовых карбинолов и получаются ферроценосодержащие ацетиленовые γ -гликоли с хорошими выходами (50—70%) (см. табл. 1).

Так как в бензоле не происходит ассоциирования ни ^+MgBr катиона и ни карбаниона ацетиленового карбинола, и ацетилферроцен не вступает в реакции конденсации с димагнийбромпроизводными ацетиленовых карбинолов в тех условиях, в которых реакция конденсации протекает нуклеофильно бимолекулярным механизмом, мы предполагаем, что реакция конденсации между ацетилферроценом и димагнийбромпроизводными ацетиленовых карбинолов в бензоле протекает тримолекулярно механизмом „чун-пулл“, который заключается в том, что присоединение ^+MgBr катиона и карбаниона ацетиленового карбинола к карбонильной группе ацетилферроцена происходит одновременно или молекулярно по следующей схеме:

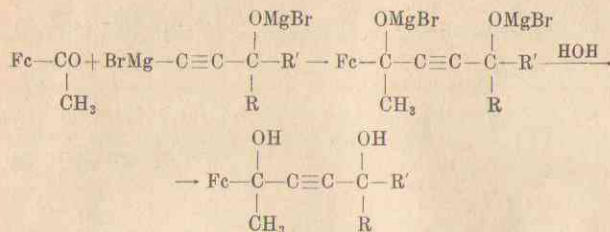


$R = \text{CH}_3$; $R^1 = \text{CH}_3$ (I), $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ (II), $R^1 = \text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$ (III);

$\text{CRR}' = \square$ (IV); $\text{CRR}' = \circ$ (V);

Таким образом, между ацетилферроценом и димагнийбромпроизводным ацетиленилкарбинола происходят круговые или синхронные электронные переходы, образуется активный переходный комплекс (I), который переходит в стабильный комплекс (II), гидролизом которого получается ацетиленовый γ -гликоль ряда ферроцена.

Сначала этим путем были получены двторетичные ацетиленовые γ -гликоли ряда ферроцена. Для подтверждения того, что метод, разработанный нами, является хорошим способом и для синтеза вторично-третичных ацетиленовых γ -гликолей ряда ферроцена, мы в тех же условиях провели реакцию конденсации ацетилферроцена с димагнийбромпроизводными некоторых вторичных ацетиленовых карбинолов (метилэтинил, *n*-пропилэтинил, фенилэтинил) и получили вторично-третичные ацетиленовые γ -гликоли с выходами 50—60% (см. табл. 1) по схеме:



$R = \text{H}$; $R^1 = \text{CH}_3$ (VI), $R^1 = \text{n}-\text{C}_3\text{H}_7$ (VII), $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ (VIII);

Таблица 1

№	Соединение	Т. пл. °С	Молекулярный вес		Выход, %
			най-дено	вычи-слено	
I	$ \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Fc} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	119—120	311	312	66

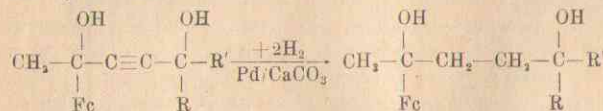
№	Соединение	Т. пл., °С	Молекулярный вес		Выход, %
			най-дено	вычи-слено	
II	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Fe} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	94-94	325	325	70
III	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Fe} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	86-87	341	340	62
IV	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \langle \text{Cyclopentane} \rangle \\ \\ \text{Fe} \end{array}$	112-113	340	338	51
V	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \langle \text{Cyclohexane} \rangle \\ \\ \text{Fe} \end{array}$	126-127	353	352	54
VI	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Fe} \end{array}$	110-113	298	298	50
VII	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Fe} \end{array}$	128-131	329	328	54
VIII	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{Fe} \end{array}$	106-108	361	360	63

Мы еще раз убедились в том, что метод, разработанный нами, является хорошим способом для получения несимметричных ацетиленовых γ -гликолей ряда ферроцена.

Полученные гликоли являются желтыми стабильными кристаллами. Состав и строение полученных гликолей подтверждены элементарным анализом, определением молекулярного веса, ИК-спектрами и химическими превращениями. ИК-спектры гликолей (I—VIII) содержат характерные частоты колебаний: группы —OH (3600—3110 cm^{-1}), связи —C—H (3020—2800 cm^{-1}) алифатических радикалов и связи —C—H (3100 cm^{-1}) ферроценового ядра.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДВУТРЕТИЧНЫХ И ВТОРИЧНО-ТРЕТИЧНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ γ -ГЛИКОЛЕЙ РЯДА ФЕРРОЦЕНА

Для изучения свойств и строения полученных гликолей (I—VIII) проведено их каталитическое гидрирование в присутствии катализатора Pd/CaCO₃ в этилацетате. Двутретичные и вторично-третичные ацетиленовые γ -гликоли ряда ферроцена гидрируются равномерно, поглощают 2 моля водорода и переходят в соответствующие предельные гликоли (IX—XVI) (см. табл. 2) по схеме:



R = CH₃; R' = CH₃ (IX), R' = C₂H₅ (X), R' = n-C₂H₇ (XI);

CRR' = $\langle \text{Cyclopentane} \rangle$ (XII); CRR' = $\langle \text{Cyclohexane} \rangle$ (XIII);

R = H; R' = CH₃ (XIV), R' = n-C₃H₇ (XV), R' = C₆H₅ (XVI);

Гидрирование гликоля (I) было также проведено в абсолютном спирте в присутствии никеля Ренея и Pd/CaCO₃ и в этих условиях был получен предельный гликоль (IX).

Строение и состав полученных предельных гликолей доказаны элементарным анализом, определением молекулярного веса и ИК-спектрами. ИК-спектры гликолей (IX—XVI) характеризуются наличием широкой полосы поглощения гидроксильной

группы (3600—3140 см⁻¹), а также полосы поглощения характерных связей —С—Н (3020—2800 см⁻¹) алифатических радикалов и связи —С—Н (3100 см⁻¹) ферроценового ядра.

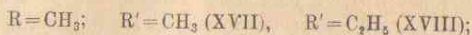
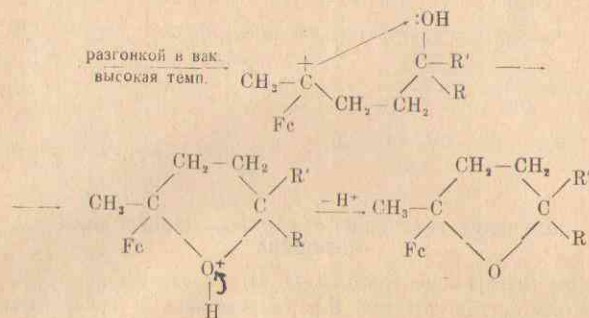
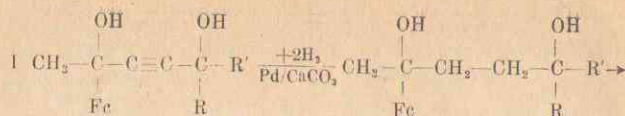
Таблица 2

№	Соединение	Т. пл. °С	Молекулярный вес		Выход, %
			най-дено	вычи-слено	
IX	$\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \text{OH} \\ \qquad \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{Fc} \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	65—67	318	316	93
X	$\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \text{OH} \\ \qquad \\ \text{C H}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{Fc} \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	—	331	330	99
XI	$\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \text{OH} \\ \qquad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{Fc} \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	—	346	344	95
XII	$\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \text{OH} \\ \qquad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \end{array} \\ \qquad \\ \text{Fc} \qquad \quad \quad \end{array}$	99—100	344	342	92
XIII	$\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \text{OH} \\ \qquad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \end{array} \\ \qquad \\ \text{Fc} \qquad \quad \quad \end{array}$	111—112	357	356	96
XIV	$\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \text{OH} \\ \qquad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{Fc} \qquad \quad \quad \end{array}$	90—93	—	—	90

№	Соединение	Т. пл. °С	Молекулярный вес		Выход, %
			най-дено	вычи-слено	
XV	$\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \text{OH} \\ \qquad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{Fc} \qquad \quad \quad \end{array}$	70—74	—	—	86
XVI	$\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \text{OH} \\ \qquad \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \qquad \\ \text{Fc} \qquad \quad \quad \end{array}$	120—122	—	—	90

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

При гидрировании гликолей (I, II) мы столкнулись с совершенно другим явлением. При гидрировании в присутствии Pd/C:CO₂ гликоли (I, II) поглощали столько водорода, сколько нужно было для их превращения в предельные гликоли. После удаления растворителя и вакуумной разгонки вместо предельных гликолей получили совершенно другие продукты, которые не содержали гидроксильных групп. Их изучение физико-химическими методами показало, что предельные гликоли (IX, X), полученные при гидрировании, разгонкой в вакууме (высокая температура) претерпевают дегидратацию с образованием тетрагидрофурановых производных ферроцена. Это мы объясняем тем, что ферроценовое ядро является сильным электронодонором и оно хорошо стабилизирует соседний катионный центр, поэтому гидроксильная группа в гликолях (IX, X), которая находится у соседнего углеродного атома ферроценового ядра, является подвижной и ее отщепление при нагревании происходит спонтанно (E₁ механизмом), без присутствия дегидратирующих средств. В результате образовавшийся переходный карбокатион взаимодействует внутримолекулярно электрофильно на несдвоенные электроны кислородного атома второй гидроксильной группы, после чего образуется пятичленный цикл, депротонированием которого получаются тетрагидрофурановые производные ферроцена (XVII, XVIII)

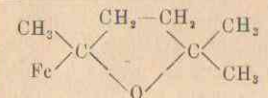
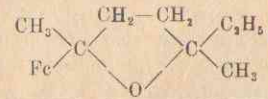
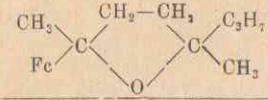
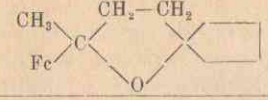
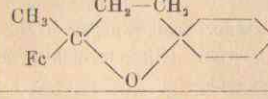
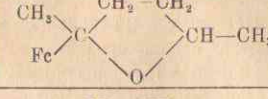
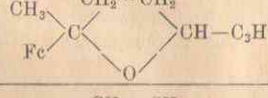



Для подтверждения того, что процесс протекает по схеме (I), мы выделили гидрированные продукты при низкой температуре, изучили физико-химическими методами и убедились в том, что гидрированные продукты являются предельными гликолями (IX, X). После этого их перегоняли в вакууме. Полученные продукты оказались идентичными (температура кипения и показатель преломления) с соединениями (XVII, XVIII).

То, что при дегидратации образуются именно циклические продукты и не происходит дегидратации гликолей (IX, X) в непредельные продукты, подтвердилось гидрированием продуктов (XVII, XVIII); продукты (XVII, XVIII) не гидрируются. Кроме гликолей (IX, X), и все остальные предельные гликоли (XI—XVI) разгонкой в вакууме (высокая температура) дегидратируются с образованием тетрагидрофурановых производных ферроцена (XIX—XXIV) (см. табл. 3).

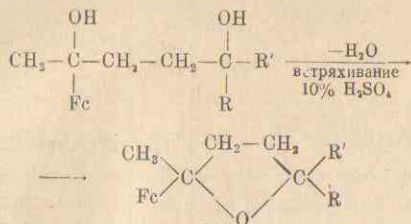
Строение полученных веществ (XVII—XXIV) подтверждено элементарным анализом, ИК-спектрами и определением молекулярного веса. В ИК-спектрах продуктов (XVII—XXIV) содержится полоса поглощения в области 1070—1010 см⁻¹, харак-

Таблица 3

№	Соединение	Т. кип. °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярный вес		Выход, %
					най- дено	вычи- слено	
XVII		146— —148 (2)	1,5735	1,2089	298	298	94
XVIII		158,5— —159,5 (2)	1,5692	1,1899	313	312	97
XIX		170— —172 (2)	1,5610	1,1714	327	326	89
XX		164,5— —165,5 (2)	1,5775	1,1914	325	324	86
XXI		192— —193 (3)	1,5728	1,1922	339	338	95
XXII		116— —118 (2)	1,5852	1,2440	287	284	88
XXIII		146— —147 (2)	1,5642	1,1833	315	312	89
XXIV		190— —202 (2)	1,6170	1,1586	347	346	80

терная для валентных колебаний связи —С—О—С— тетрагидрофурановых циклов, и отсутствует поглощение соответствующих групп —ОН.

Тот факт, что предельные гликоли ряда ферроцена (IX—XVI) разгонкой в вакууме (высокая температура) дегидратируются с образованием тетрагидрофурановых производных ферроцена, был также подтвержден дегидратацией некоторых ферроценодержащих предельных гликолей (IX, XIII, XIV) по методу Судзуки. Дегидратация была проведена следующим образом: тетрагидрофурановые растворы гликолей (IX, XIII, XIV) помещали в делительную воронку и встряхивали с 10%-ным водным раствором H₂SO₄. Разгонкой в вакууме получили продукты, которые оказались идентичными (температура кипения и показатель преломления) с соединениями (XVII, XX, XXI).



Этим еще раз было подтверждено, что гликоли (IX—XVI) разгонкой в вакууме дегидратируются с образованием тетрагидрофурановых производных ферроцена.

Нами также была проведена дегидратация несимметричных ацетиленовых γ -гликолей (I—VIII) ряда ферроцена по методу Римшнейдера и по методу Судзуки, однако продукты дегидратации выделить не удалось. В обоих случаях получили смолообразные продукты. Это мы объясняем тем, что во время дегидратации гликолей (I—VIII), вероятно, образуются глубоко не-предельные продукты, которые легко полимеризуются и переходят в смолистые вещества.

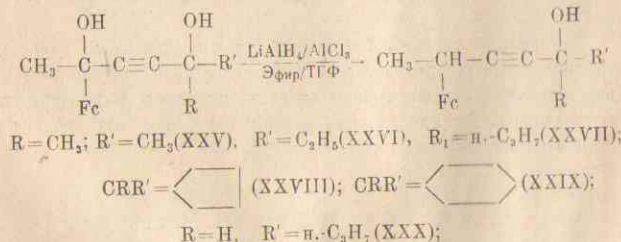
ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕСИММЕТРИЧНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ γ -ГЛИКОЛЕЙ РЯДА ФЕРРОЦЕНА КОМПЛЕКСОМ LiAlH₄/AlCl₃

Нами было проведено восстановление несимметричных ацетиленовых γ -гликолей ряда ферроцена комплексом LiAlH₄/AlCl₃,

Восстановления такого же типа были проведены Шлеглом и Мохаром. Они проводили восстановление симметричных ацетиленовых и диациленовых гликолей, которые с обеих сторон содержали ферроценовое ядро. В результате восстановления они выделяли соответствующие ацетиленовые и диациленовые водороды ряда ферроцена.

Нам было интересно, в каком направлении пойдет восстановление в нашем случае, так как мы проводили восстановление несимметричных гликолей, которые, с одной стороны, содержали ферроценовое ядро, а с другой, алифатические и циклические радикалы.

Комплекс из LiAlH₄ и AlCl₃, достаточный для восстановления обоих гидроксидов, готовили при охлаждении в абсолютном эфире и при комнатной температуре добавляли тетрагидрофурановые растворы гликолей (I—V, VII); реакция протекала экзотермично, после добавления тетрагидрофуранового раствора реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 15—20 минут и разлагали малым количеством ледяной воды. Разгонкой в вакууме получали темно-красные вязкие вещества. Изучением полученных веществ физико-химическими методами обнаружили, что при восстановлении гликолей (I—V, VII) комплексом LiAlH₄/AlCl₃ восстанавливается только одна гидроксильная группа и получаются ацетиленовые карбинолы ряда ферроцена (XXV—XXX) (см. табл. 4) по схеме:



Как известно из литературных данных, ферроценовое ядро гораздо сильнее стабилизирует соседний катионный центр, чем алифатические и ароматические радикалы, в результате чего гидроксильная группа, которая стоит у соседнего углеродного атома ферроценового ядра, является более реакционноспособной,

чем вторая. Поэтому при восстановлении несимметричных ацетиленовых γ -гликолей ряда ферроцена комплексом $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ восстанавливается та гидроксильная группа, которая стоит у соседнего углеродного атома ферроценового ядра, а вторая остается невосстановленной.

Строение и состав полученных продуктов доказаны ИК-спектрами и элементарным анализом. То, что при восстановлении несимметричных ацетиленовых γ -гликолей ряда ферроцена комплексом $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ восстанавливается только одна гидроксильная группа, подтверждено количественным определением активного водорода по методу Чугаева-Церевитинова. ИК-спектры полученных карбинолов (XXV—XXX) были сняты как в растворе (CCl_4), так и без растворителя. ИК-спектры, которые были сняты без растворителя, содержат полосы поглощения, характерные для следующих групп: $-\text{OH}$ ($3680-3180\text{cm}^{-1}$), между которыми существуют межмолекулярные водородные связи, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ (2225cm^{-1}), $-\text{C}-\text{H}$ (3100cm^{-1}) ферроценового ядра и $-\text{C}-\text{H}$ ($3020-2740\text{cm}^{-1}$) алифатических радикалов. ИК-спектры, снятые в растворителе, подтвердили, что в продуктах (XXV—XXX) имеется только одна гидроксильная группа. Так как в растворе межмолекулярные водородные связи между гидроксильными группами исключаются, в спектрах продуктов (XXV—XXX) исчезает полоса поглощения $3680-3180\text{cm}^{-1}$ и появляется полоса поглощения, характерная для одной группы $-\text{OH}$ (3618cm^{-1}).

Эту реакцию можно применить как удобный метод синтеза труднодоступных ацетиленовых карбинолов ряда ферроцена, так как при восстановлении ферроценосодержащих несимметричных ацетиленовых γ -гликолей комплексом $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ они получают с хорошими выходами (60–70%).

Таблица 4

№	Соединение	Т. кип. °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход %
XXV	$\text{CH}_3-\underset{\text{Fe}}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2$	$145-148$ (2)	1,5840	1,1875	65

16

№	Соединение	Т. кип. °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход %
XXVI	$\text{CH}_3-\underset{\text{Fe}}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	$155-157$ (2)	1,5780	1,1732	75
XXVII	$\text{CH}_3-\underset{\text{Fe}}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	$166-168$ (2)	1,5725	1,1472	65
XXVIII	$\text{CH}_3-\underset{\text{Fe}}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})-\text{C}_5\text{H}_9$	$178-181$ (2)	1,5910	1,2055	74
XXIX	$\text{CH}_3-\underset{\text{Fe}}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_{11}$	$189-191$ (2)	—	—	70
XXX	$\text{CH}_3-\underset{\text{Fe}}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	$170-172$ (2)	1,5826	1,1981	68

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция конденсации ацетиленферроцена с диметилбромпроизводными ацетиленовых карбинолов (диметилаэтинил, метилаэтинил, метил-*n*-пропилаэтинил, циклопентаэтинил, циклогексаэтинил, метилаэтинил, *n*-пропилаэтинил и фенилаэтинил).

2. Показано, что реакция конденсации между ацетиленферроценом и диметилбромпроизводными ацетиленовых карбинолов не протекает в нуклеофильных растворителях (эфир и тетрагидрофуран).

2

17

3. Установлено, что ацетилферроцен вступает в реакции конденсации с димагнийбромпроизводными ацетиленовых карбинолов в бензоле.

4. Высказано предположение о механизме реакции конденсации ацетилферроцена с димагнийбромпроизводными ацетиленовых карбинолов.

5. Разработан метод синтеза дитретичных и вторично-третичных ацетиленовых γ -гликолей ряда ферроцена.

6. Проведено каталитическое гидрирование дитретичных и вторично-третичных ацетиленовых γ -гликолей ряда ферроцена в присутствии катализатора Pd/CaCO₃.

Показано, что дитретичные и вторично-третичные ацетиленовые γ -гликоли ряда ферроцена в присутствии Pd/CaCO₃ гидрируются равномерно до соответствующих предельных гликолей.

7. Обнаружено, что предельные гликоли ряда ферроцена разгонкой в вакууме (высокая температура) дегидратируются с образованием тетрагидрофурановых производных ферроцена.

8. Для идентификации полученных тетрагидрофурановых производных ферроцена проведен встречный синтез — дегидратация ферроценсодержащих предельных гликолей по методу Судзуки. Физические константы полученных тетрагидрофурановых производных ферроцена как дегидратацией ферроценсодержащих предельных гликолей по методу Судзуки, так и при разгонке в вакууме (высокая температура) в хорошем совпадении.

9. Проведено восстановление дитретичных и вторично-третичного ацетиленовых γ -гликолей ряда ферроцена комплексом LiAlH₄/AlCl₃. Оказалось, что при восстановлении несимметричных ацетиленовых γ -гликолей ряда ферроцена комплексом LiAlH₄/AlCl₃ восстанавливается только одна гидроксильная группа, которая стоит у соседнего углеродного атома ферроценового ядра.

10. Найдено, что восстановление дитретичных и вторично-третичных ацетиленовых γ -гликолей ряда ферроцена комплексом LiAlH₄/AlCl₃ может служить удобным методом синтеза труднодоступных ферроценсодержащих ацетиленовых карбинолов.

11. Синтезировано и изучено 30 не известных в литературе ферроценсодержащих соединений.

Материалы диссертации изложены в следующих работах:

1. И. М. Гвердцители, Л. П. Асатиани. Сообщ. АН Груз. ССР, т. 51, 1, 91 (1968)
2. И. М. Гвердцители, Л. П. Асатиани. Сообщ. АН Груз. ССР, т. 51, 3, 585 (1968)
3. И. М. Гвердцители, Л. П. Асатиани. Сообщ. АН Груз. ССР, т. 53, 1, 97 (1969)
4. И. М. Гвердцители, Л. П. Асатиани. ЖОХ (в печати).

ლევან პავლეს ძე ასათიანი
ფეროდენის დიოქსიკავთილენური წარმოებულების სინთეზი და
ჯრბიერთი ბარდაქვენები

(რუსულ ენაზე)

თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა
თბილისი 1969

БЕСПЛАТНО

Заказ 1225

УД 06356

Тираж 180

თბილისის უნივერსიტეტის სტამბა, თბილისი, ი. ჭავჭავაძის პროსპექტი, 1.
Тизოგრაფია Тбилисского университета, Тбилиси, пр. И. Чавчавадзе, 1.