

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ  $\alpha$ -,  $\beta$ -КЕТОНОВ  
1,1'-ДИЭТИЛФЕРРОЦЕНА

Известен способ получения ферроценсодержащих непредельных  $\alpha$ -,  $\beta$ -кетонров по реакции альдольной конденсации в растворе спирта при 50–90°C и продолжительности синтеза 1,5–5 ч в присутствии 10%-ного водного раствора NaOH [1].

Описан также синтез непредельных  $\alpha$ -,  $\beta$ -кетонров ферроцена в присутствии спиртового раствора KOH [2]. В этом случае продолжительность синтеза сокращалась до 0,5 ч и  $\alpha$ -,  $\beta$ -кетонры ферроцена получались с высоким выходом (до 95%).

Как в первом, так и во втором случае в качестве исходных реагентов были использованы формил ферроцена и кетонры алифатического и ароматического рядов, а также ацетил ферроцена и альдегиды алифатического или ароматического рядов.

В настоящей работе с использованием реакции альдольной конденсации изучено взаимодействие формил 1,1'-диэтилферроцена с кетонры алифатического, циклического, ароматического рядов и ферроцена, а также ацетил 1,1'-диэтилферроцена с *m*-иодбензальдегидом (табл. 1). Для синтезированных соединений изучены некоторые физико-химические свойства.

В отличие от ранее описанных в литературе непредельных кетонров ферроцена вновь синтезированные представляют (за исключением непредельного  $\alpha$ -,  $\beta$ -кетона, полученного конденсацией формил-1,1'-диэтилферроцена с ацетилферроценом) более или менее подвижные жидкости, окрашенные в красный цвет.

Непредельные  $\alpha$ -,  $\beta$ -кетонры 1,1'-диэтилферроцена очищали на колонке, заполненной окисью алюминия 2-й степени активности. По причине глубокой окраски для жидких непредельных  $\alpha$ -,  $\beta$ -кетонров не представлялось возможным определить показатели преломления.

Строение непредельных  $\alpha$ -,  $\beta$ -кетонров подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

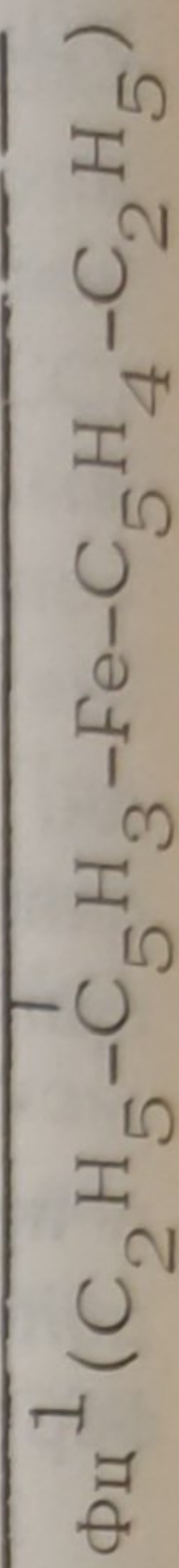
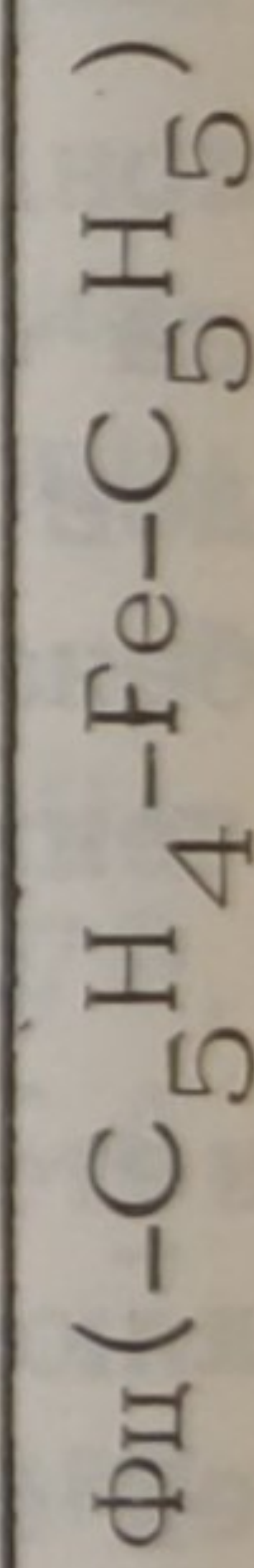
Как и в ранее опубликованной работе [2], в ИК-спектрах поглощения всех соединений присутствовал ряд полос, характерных для ферроценового ядра  $1415 \pm 5$  см<sup>-1</sup> (валентные колебания С – Н – С – С-связи),  $815 \pm 5$  см<sup>-1</sup> (деформированные колебания С – Н – С – С-связи). В связи с отсутствием незамещенных циклопентадиенильных колец у всех соединений, кроме соединения, полученного конденсацией формил 1,1'-диэтилферроцена и ацетилферроцена



Табл. 1. Характеристика непредельных  $\alpha$ -,  $\beta$ -кетонов 1,1'-диэтилферроцена

Формула	Название	Выход, %	Rf	Агрегатное состояние
$\text{Фц}^1-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	1-1,1'-диэтилферроценил, 3-метилпропен-1, он-3	73	-	Жидкость
$\text{Фц}^1-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5$	1-1,1'-диэтилферроценил-3-этилпропен-1 он-3	74	0,41*	"-
$\text{Фц}^1-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_4\text{H}_9$	1-1,1'-диэтилферроценил-3-изобутил, пропен-1, он-3	73	0,44*	"-
$\text{Фц}^1-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Фц}_1$	бис (1,1'-диэтилферроцен), пропен-1, он-3	63	0,44*	"-
$\text{Фц}^1-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_{13}$	1-1,1'-диэтилферроценил, 3-гексилпропен-1, он-3	57	-	"-
$\text{Фц}^1-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\langle \bigcirc \rangle$	1-1,1'-диэтилферроценил, 3-фенил, пропен-1, он-3	70	-	"-
$\text{Фц}^1-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\langle \bigcirc \rangle \text{Br}$	1-1,1'-диэтилферроценил, 3-о-бромбензол, пропен-1	68	0,65*	"-
$\text{Фц}^1-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\langle \bigcirc \rangle$	1-1,1'-диэтилферроценил, 3-бензил, пропен-1, он-3	65	0,35*	"-
$\text{Фц}^1-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Фц}$	1-1,1'-диэтилферроценил, 3-ферроценил, пропен-1, он-3	88	0,65*	75-76
$\text{Фц}^1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\langle \bigcirc \rangle$	1-м-иодбензол, 3-1,1'-диэтилферроценил, пропен-1, он-3	82	0,46*	Жидкость

\* Эфир: н-гексан 1:1.





полосы поглощения в области  $1010\text{ см}^{-1}$  (деформационное колебание С-связи) и в области  $1110\text{ см}^{-1}$  (деформационное колебание циклопентадиенильного кольца) отсутствовали.

Сопряжение  $\text{C}=\text{O}$ -группы со связью  $\text{C}=\text{C}$  обуславливало значительное смещение полосы поглощения кетогруппы и связи  $\text{C}=\text{C}$  в сторону низких частот. Интенсивность полос валентного колебания двойной связи была идентична интенсивности полос валентного колебания карбонильной группы.

За счет индукционного эффекта [2] наблюдали смещение полосы поглощения карбонильной группы в сторону более низких частот.

### Л и т е р а т у р а

1. Boichard J., Monui J.P., Tirouflet J. Recherches dans la série des métallocènes. 1 - Amines et chalcones dérivées du ferrocénaldehyde. - Bul. Soc. Chim. France, 1963, N 4, p. 851.
2. Синтез и спектры поглощения некоторых ферроценсодержащих  $\alpha$ -,  $\beta$ -кетон<sup>ов</sup> / Н.С.Козлов, Е.А.Каленников, И.П.Стремок, Л.И.Мойсеев<sup>нок</sup>. - Доклады АН БССР, 1979, XVII, № 7, с. 640.