

УДК 547.1'13+546.72+546.711+542.951.2

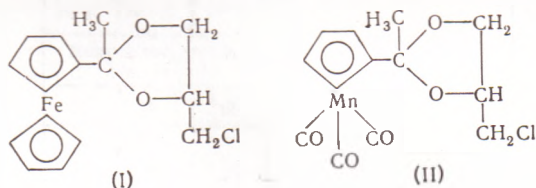
ХИМИЯ

Академик АН СССР Я. М. ПАУШКИН, А. М. ШЕВЧИК,
Л. П. РОМАНОВСКАЯ

ФЕРРОЦЕН- И ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛТРИКАРБОНИЛМАРГАНЕЦ- СОДЕРЖАЩИЕ ДИОКСОЛАНЫ-1,3

Одним из методов синтеза циклических кеталей — диоксоланов-1,3 является реакция присоединения эпихлоргидрина к карбонильным соединениям в присутствии четыреххлористого олова, хлористого алюминия, треххлористой сурьмы и хлорного железа. В результате этой реакции получают 4-хлорметил-диоксоланы-1,3, замещенные в положении 2 (¹). Диоксоланы находят некоторое техническое применение: служат пластификаторами эфиров целлюлозы, синтетических каучуков, некоторых смол, используются для получения поверхностноактивных и биологически важных веществ.

В настоящей работе сообщается о синтезе не описанных в литературе 2-метил-2-ферроценил-4-хлорметил-диоксолана-1,3 (I) и 2-метил-2-циклопентадиенилтрикарбонилмарганец-4-хлорметил-диоксолана-1,3 (II), которые получают взаимодействием соответствующих циклопентадиенильных кетонов с эпихлоргидрином:



Исходный ацетилферроцен получали из ферроцена и уксусного ангидрида в присутствии фосфорной кислоты (²), а ацетилциклопентадиенилтрикарбонилмарганец — при действии хлористого ацетила на циклопентадиенилтрикарбонилмарганец в присутствии хлористого алюминия в растворе дихлорэтана (³).

Полученные соединения неустойчивы на свету, легко гидролизуются в присутствии кислот и устойчивы к омылению.

Строение полученных соединений подтверждено и.-к. спектрами в области 1000—1200 см⁻¹ и элементарным анализом.

Диоксоланы-1,3 (I, II), к смеси 0,01 моля ацетилпроизводного в растворе CCl₄ и некоторого избытка эпихлоргидрина при энергичном перемешивании прикапывали раствор SnCl₄ в CCl₄ в количестве 5—20% от веса карбонильного соединения. При этом наблюдается некоторое повышение температуры. Реакционную массу перемешивали в течение 1—3 час., затем обрабатывали раствором соды или сегнетовой соли и водой. Продукт реакции отделяли и дополнительно экстрагировали эфиром. После сушки продукт I, полученный в виде низкоплавкого вещества, чистили на окиси алюминия, а продукт II перегоняли в вакууме.

Продукт I — желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 45—46° С.

Найдено %: Fe 17,65; C₁₈H₁₇ClFeO₂. Вычислено %: Fe 17,40

Продукт II — вязкая тяжелая жидкость желтого цвета, т. кип. 144—145°/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5722; d_4^{20} 1,457.

Найдено %: Mn 16,22; $C_{13}H_{12}ClMnO_6$. Вычислено %: Mn 16,23

MR_D найдено 76,46; вычислено 76,75.

Было изучено влияние продолжительности и температуры реакции, количества катализатора и соотношения реагентов на выход продуктов реакции.

На рис. 1а представлено изменение выхода кеталей I и II от температуры реакции. Выход кетала I растет с увеличением температуры, выход

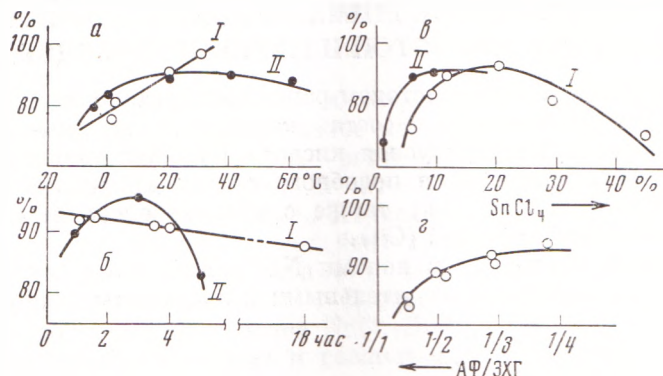


Рис. 1. Зависимость выхода кеталей I и II от температуры (а), от продолжительности реакции (б), от количества взятого $SnCl_4$ (в) и от соотношения взятых в реакцию ацетилферроцена и эпихлоргидрина (г)

кетала II увеличивается при повышении температуры от -5 до 20° и затем остается постоянным.

Далее при том же соотношении реагентов и температуре 20° была выяснена зависимость выхода кеталей от продолжительности реакции (рис. 1б). Оказалось, что с увеличением продолжительности выход кетала I незначительно уменьшается, а кетала II резко падает, проходя через максимум при длительности реакции 3 часа.

На рис. 1в видно, что выход кеталей I и II зависит от количества взятого в реакцию $SnCl_4$, давая максимальный выход для I при количестве 10—20 вес. % $SnCl_4$, и максимальный выход II уже при 5—10 вес. % катализатора.

Рис. 1г показывает, что реакцию получения кетала I лучше проводить при соотношении ацетилферроцен : эпихлоргидрин, равном 1 : 2—4 (мол.). Следует отметить, что для кетала II хороший выход получается при соотношении ацетилциклопентадиенилтрикарбонилмарганец : эпихлоргидрин = 1 : 1,1.

Для качественного анализа получаемых продуктов применяли тонкослойную хроматографию на окиси алюминия II степени активности. В качестве элюэнта использовали бензол и петролейный эфир.

Содержание железа в производных ферроцена определяли по методике (⁴), а марганца в соединениях циклопентадиенилтрикарбонилмарганца — по методике (⁵).

Институт физико-органической химии
Академии наук БССР
Минск

Поступило
7 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Willfang, Ber., **74**, 1, 145 (1941).
- ² P. J. Graham, R. V. Lindsey et al., J. Am. Chem. Soc., **79**, 13, 3416 (1957).
- ³ Я. М. Паушкин, Т. В. Вишняков, И. Д. Курашева, ЖОХ, **35**, 9, 1682 (1965).
- ⁴ А. П. Терентьев, Органический анализ, М., 1966, стр. 77, 89.
- ⁵ R. Riemschneider, K. Petzoldt, Zs. anal. Chem., **193**, 3, 193 (1963).