

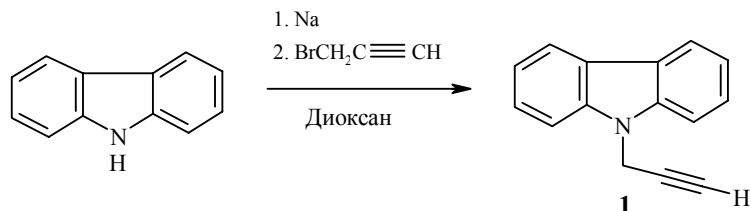
О. И. Харанеко, С. В. Шишкина^а, О. В. Шишкин^а, А. В. Кибальный,
В. И. Дуленко

О ПРОДУКТЕ [2+2]-ЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИИ 9-АЛЛЕНИЛКАРБАЗОЛА

Изомеризация 9-пропаргилкарбазола в спиртовой щелочи приводит к продукту димеризации 9-алленилкарбазола – 1,2-бис(9-карбазолилметилден)циклобутану, строение которого установлено с помощью РСА.

Ключевые слова: алленилкарбазол, 1,2-бис(9-карбазолилметилден)циклобутан, циклодимеризация.

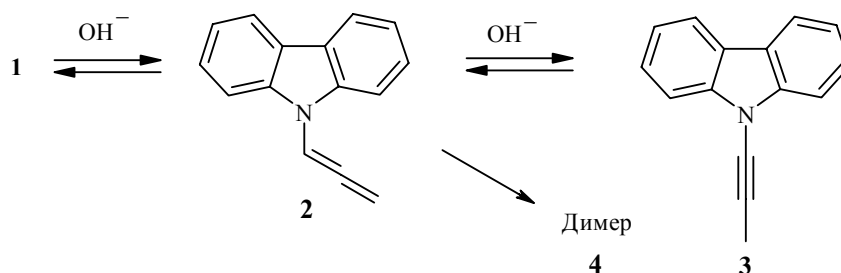
С целью изучения свойств и применения в синтезе ацетиленовых производных карбазола мы синтезировали 9-пропаргилкарбазол **1**, воздействуя пропаргилбромидом на карбазолилнатрий, приготовленный нагреванием металлического натрия и карбазола в диоксане, с выходом 80%. Ранее это соединение получали действием пропаргилбромидом на натриевое производное карбазола в жидком аммиаке [1, 2], в ДМФА [3] или ацетонитриле [4]. Запатентован способ [5], отличающийся применением калиевого производного карбазола.



Как при проведении синтеза, так и при изучении перегруппировки Фаворского 9-пропаргилкарбазола **1** (нагревание в спиртовой щелочи) мы отметили образование труднорастворимого продукта, который становится главным при кипячении соединения **1** в спиртовом растворе КОН в течение 8 ч. Образование труднорастворимого осадка при перегруппировке соединения **1** наблюдалось и ранее, например, авторы работы [1], изучавшие изомеризацию N-пропаргилзамещенных гетероциклов, приняли его за полимер. Мы установили, что в указанных выше условиях изомеризации карбазола **1** главным продуктом является индивидуальное соединение, имеющее тот же элементный состав, что и исходный карбазол **1**. По спектральным характеристикам – отсутствию полос поглощения карбонильной группы, а также алленовых и ацетиленовых связей (в области 1950–1980 и 2100–2200 см⁻¹) и наличию в спектре ЯМР ¹H полного набора сигналов ароматических протонов карбазольного ядра, замещенного в положении 9, исключаются структуры изомерных 9-алле-

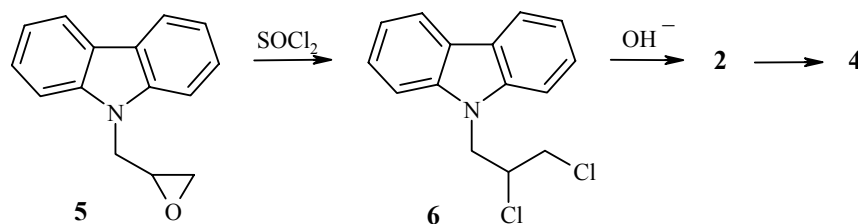
1652

нилкарбазола **2** и 9-пропинилкарбазола **3**.

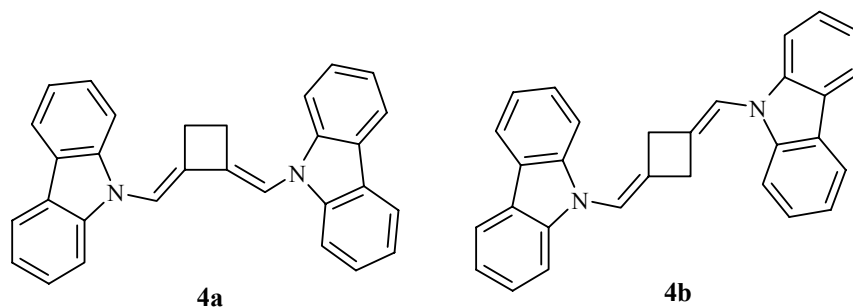


Полученное соединение не является также ни продуктом окисления пропаргилкарбазола **1**, ни продуктом гидролиза аллена **2**, ни продуктом циклизации последнего в производное пирролокарбазола, что можно было бы ожидать на основании результатов работы [6]. Молекулярная масса, измеренная методом Раста и оказавшаяся равной удвоенной молекулярной массе исходного соединения **1**, позволяет предполагать строение димера – бис(9-карбазолилметил)циклобутана (**4**) – продукта [2+2]-циклодимеризации 9-алленилкарбазола **2**. В пользу димера аллена свидетельствует и экспериментально зафиксированное авторами работы [1] значительное преобладание аллена **2** в равновесной смеси по сравнению с остальными изомерами **1** и **3** при проведении изомеризации с использованием щелочных катализаторов. Согласно данным тех же авторов, эта особенность, по-видимому, наиболее ярко выражена в ряду производных карбазола. При изомеризации пропаргилкарбазола в несколько других условиях (гидроксид калия в ДМСО при комнатной температуре), использованных авторами работ [3, 7], 9-алленилкарбазол **2** был выделен с почти количественным выходом.

Мы показали, что проще и удобнее димер **4** может быть получен из доступного [8] эпоксипропилкарбазола (**5**), как показано на схеме.

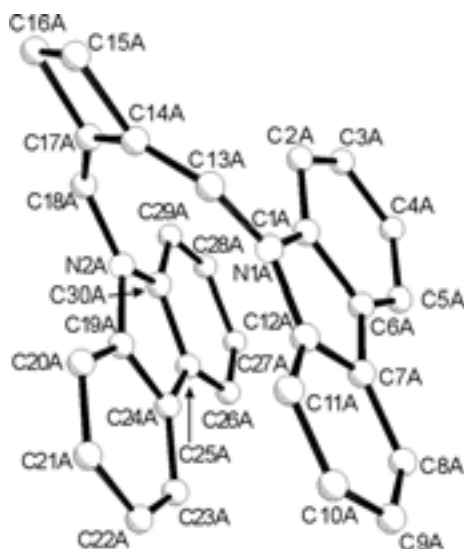


Димеризация алленов [8] может приводить и к 1,2-, и к 1,3-дизамещенным производным циклобутана, поэтому на основании полученных данных однозначный выбор между структурами 1,2- и 1,3-бис-(9-карбазолилметил)циклобутана (соответственно **4a** и **4b**) сделать нельзя. В связи с этим мы провели рентгеноструктурное исследование продукта димеризации **4**, однозначно показавшее, что полученному димеру соответствует структура **4a** (рисунок, табл. 1–3).



Такой вариант димеризации 9-алленилкарбазола **2** осуществляется, на наш взгляд, за счет ассоциации гетероциклических фрагментов в растворе с образованием эксимеров (резонансное взаимодействие).

В симметрически независимой части элементарной ячейки находятся две молекулы (**A** и **B**). Молекула соединения **4a** имеет конформацию, при которой две π -системы расположены друг над другом практически параллельно (угол между ними составляет 12.9° в молекуле **A** и 12.4° в молекуле **B**). Сопряженные циклические системы не совсем планарны: углы между плоскостями бензольных колец составляют $4.2, 5.1^\circ$ в **A** и $5.1, 3.6^\circ$ в **B**. Циклобутановое кольцо несколько изогнуто по связи C(15)–C(17) (угол между плоскостями C(14), C(15), C(17) и C(15), C(16), C(17) равен 6.7° в конформере **A** и 7.3° в конформере **B**). Экзоциклические двойные связи C(13)–C(14) и C(18)–C(17) немного развернуты относительно друг друга (торсионный угол C(13)–C(14)–C(17)–C(18) $19(2)$ в **A** и $-16(2)$ в **B**). Сопряжение между трициклическими фрагментами и двойными связями в значительной степени нарушено вследствие их некопланарности (торсионные углы C(1)–N(1)–C(13)–C(14) $48.1(9)$ в **A**, $139.9(7)^\circ$ в **B**; C(19)–N(2)–C(18)–C(17) $47.0(9)$ в **A**, $136.3(7)^\circ$ в **B**).



Строение молекулы 1,2-бис(9-карбазолилметилен)циклобутана **4a**

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($\times 10^3$)
неводородных атомов в структуре соединения 4a

Атом	x	y	z	$U_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$
1	2	3	4	5
N(1A)	6189(7)	3687(2)	9927(5)	40(1)
N(2A)	6316(7)	4418(2)	12725(6)	39(1)
C(1A)	7760(9)	3805(3)	10852(8)	39(2)
C(2A)	8749(9)	3595(3)	12177(7)	44(2)
C(3A)	10327(10)	3768(3)	12885(7)	60(2)
C(4A)	11011(10)	4138(3)	12277(9)	67(2)
C(5A)	10005(10)	4339(3)	10955(9)	58(2)
C(6A)	8438(10)	4176(3)	10223(7)	44(2)
C(7A)	7153(9)	4278(3)	8810(7)	49(2)
C(8A)	7005(10)	4599(3)	7662(8)	56(2)
C(9A)	5602(11)	4598(3)	6447(7)	61(2)
C(10A)	4294(10)	4284(3)	6327(7)	65(2)
C(11A)	4405(9)	3961(3)	7430(7)	52(2)
C(12A)	5794(10)	3961(3)	8650(7)	42(2)
C(13A)	5171(8)	3325(2)	10146(7)	46(2)
C(14A)	4883(8)	3272(2)	11310(6)	43(2)
C(15A)	4068(9)	2835(3)	11721(7)	58(2)
C(16A)	4669(9)	3072(2)	13224(7)	55(2)
C(17A)	5336(8)	3525(2)	12706(6)	40(2)
C(18A)	5936(8)	3976(3)	13342(6)	48(2)
C(19A)	5285(10)	4642(3)	11373(8)	41(2)
C(20A)	3762(10)	4497(3)	10422(7)	45(2)
C(21A)	3017(9)	4800(3)	9201(7)	53(2)
C(22A)	3846(10)	5218(3)	8931(7)	57(2)
C(23A)	5355(10)	5355(3)	9900(7)	52(2)
C(24A)	6140(9)	5063(2)	11153(7)	42(2)
C(25A)	7637(10)	5119(3)	12417(7)	46(2)
C(26A)	8972(9)	5468(3)	12819(7)	55(2)
C(27A)	10253(11)	5415(3)	14141(9)	70(3)
C(28A)	10239(10)	5021(3)	15083(8)	71(2)
C(29A)	8982(10)	4668(3)	14672(8)	55(2)
C(30A)	7683(9)	4724(2)	13367(7)	38(2)
N(1B)	8176(7)	2540(2)	9548(6)	41(2)

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5
N(2B)	8080(6)	1833(2)	6736(5)	39(1)
C(1B)	8564(9)	2265(2)	10826(6)	42(2)
C(2B)	9974(10)	2256(3)	12073(8)	53(2)
C(3B)	10034(10)	1942(3)	13180(7)	60(2)
C(4B)	8718(13)	1633(3)	13036(8)	67(2)
C(5B)	7307(10)	1644(3)	11803(8)	58(2)
C(6B)	7211(9)	1965(3)	10666(7)	42(2)
C(7B)	5961(10)	2066(3)	9249(8)	45(2)
C(8B)	4364(10)	1900(3)	8540(8)	55(2)
C(9B)	3392(9)	2114(3)	7204(8)	65(2)
C(10B)	4052(10)	2483(3)	6605(8)	60(2)
C(11B)	5613(10)	2655(3)	7264(7)	51(2)
C(12B)	6591(10)	2426(2)	8595(7)	37(2)
C(13B)	9235(7)	2908(2)	9364(6)	40(2)
C(14B)	9489(7)	2967(2)	8191(6)	41(2)
C(15B)	10365(9)	3416(3)	7825(7)	58(2)
C(16B)	9761(9)	3184(3)	6287(7)	59(2)
C(17B)	9055(8)	2719(2)	6793(6)	44(2)
C(18B)	8460(8)	2274(2)	6130(6)	44(2)
C(19B)	6688(10)	1536(3)	6086(8)	47(2)
C(20B)	5366(9)	1605(3)	4760(8)	51(2)
C(21B)	4090(10)	1257(3)	4394(8)	70(2)
C(22B)	4086(11)	863(3)	5310(9)	72(2)
C(23B)	5405(11)	795(3)	6604(9)	61(2)
C(24B)	6712(9)	1126(2)	7014(7)	42(2)
C(25B)	8216(9)	1167(3)	8266(7)	43(2)
C(26B)	9014(11)	877(3)	9514(8)	56(2)
C(27B)	10547(13)	1010(3)	10487(9)	67(3)
C(28B)	11397(9)	1437(3)	10262(7)	57(2)
C(29B)	10620(10)	1736(3)	9045(7)	45(2)
C(30B)	9090(10)	1609(3)	8066(7)	40(2)

Длины связей (*l*) в структуре соединения 4а

Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å
N(1A)–C(1A)	1.367(8)	N(1A)–C(13A)	1.390(8)
N(1A)–C(12A)	1.396(8)	N(2A)–C(30A)	1.374(8)
N(2A)–C(18A)	1.411(8)	N(2A)–C(19A)	1.426(8)
C(1A)–C(2A)	1.384(9)	C(1A)–C(6A)	1.427(9)
C(2A)–C(3A)	1.371(9)	C(3A)–C(4A)	1.41(1)
C(4A)–C(5A)	1.38(1)	C(5A)–C(6A)	1.357(9)
C(6A)–C(7A)	1.449(9)	C(7A)–C(8A)	1.398(9)
C(7A)–C(12A)	1.42(1)	C(8A)–C(9A)	1.352(9)
C(9A)–C(10A)	1.39(1)	C(10A)–C(11A)	1.373(9)
C(11A)–C(12A)	1.348(8)	C(13A)–C(14A)	1.336(8)
C(14A)–C(17A)	1.469(8)	C(14A)–C(15A)	1.495(8)
C(15A)–C(16A)	1.530(8)	C(16A)–C(17A)	1.507(8)
C(17A)–C(18A)	1.325(8)	C(19A)–C(20A)	1.359(8)
C(19A)–C(24A)	1.402(9)	C(20A)–C(21A)	1.385(9)
C(21A)–C(22A)	1.401(9)	C(22A)–C(23A)	1.351(9)
C(23A)–C(24A)	1.396(9)	C(24A)–C(25A)	1.432(8)
C(25A)–C(30A)	1.396(9)	C(25A)–C(26A)	1.42(1)
C(26A)–C(27A)	1.369(9)	C(27A)–C(28A)	1.40(1)
C(28A)–C(29A)	1.37(1)	C(29A)–C(30A)	1.365(9)
N(1B)–C(12B)	1.381(8)	N(1B)–C(1B)	1.399(8)
N(1B)–C(13B)	1.413(8)	N(2B)–C(19B)	1.377(9)
N(2B)–C(18B)	1.403(8)	N(2B)–C(30B)	1.407(8)
C(1B)–C(2B)	1.373(8)	C(1B)–C(6B)	1.39(1)
C(2B)–C(3B)	1.38(1)	C(3B)–C(4B)	1.38(1)
C(4B)–C(5B)	1.365(9)	C(5B)–C(6B)	1.403(9)
C(6B)–C(7B)	1.439(9)	C(7B)–C(8B)	1.380(9)
C(7B)–C(12B)	1.398(9)	C(8B)–C(9B)	1.39(1)
C(9B)–C(10B)	1.39(1)	C(10B)–C(11B)	1.353(9)
C(11B)–C(12B)	1.405(9)	C(13B)–C(14B)	1.329(8)
C(14B)–C(17B)	1.466(8)	C(14B)–C(15B)	1.532(8)
C(15B)–C(16B)	1.557(9)	C(16B)–C(17B)	1.544(9)
C(17B)–C(18B)	1.320(8)	C(19B)–C(20B)	1.392(9)
C(19B)–C(24B)	1.414(9)	C(20B)–C(21B)	1.38(1)
C(21B)–C(22B)	1.38(1)	C(22B)–C(23B)	1.37(1)
C(23B)–C(24B)	1.37(1)	C(24B)–C(25B)	1.426(8)
C(25B)–C(26B)	1.393(9)	C(25B)–C(30B)	1.443(9)
C(26B)–C(27B)	1.36(1)	C(27B)–C(28B)	1.41(1)
C(28B)–C(29B)	1.379(9)	C(29B)–C(30B)	1.361(9)

Валентные углы (ω) в структуре 4а

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
1	2	3	4
C(1A)–N(1A)–C(13A)	126.7(5)	C(1A)–N(1A)–C(12A)	108.6(6)
C(13A)–N(1A)–C(12A)	124.5(6)	C(30A)–N(2A)–C(18A)	125.7(6)
C(30A)–N(2A)–C(19A)	108.7(6)	C(18A)–N(2A)–C(19A)	125.4(6)
N(1A)–C(1A)–C(2A)	130.3(7)	N(1A)–C(1A)–C(6A)	110.5(6)
C(2A)–C(1A)–C(6A)	119.0(7)	C(3A)–C(2A)–C(1A)	119.2(8)
C(2A)–C(3A)–C(4A)	122.2(7)	C(5A)–C(4A)–C(3A)	117.4(8)
C(6A)–C(5A)–C(4A)	122(1)	C(5A)–C(6A)–C(1A)	120.1(7)
C(5A)–C(6A)–C(7A)	134.7(8)	C(1A)–C(6A)–C(7A)	105.1(6)
C(8A)–C(7A)–C(12A)	118.0(7)	C(8A)–C(7A)–C(6A)	134.7(8)
C(12A)–C(7A)–C(6A)	107.3(6)	C(9A)–C(8A)–C(7A)	119.8(7)
C(8A)–C(9A)–C(10A)	120.7(6)	C(11A)–C(10A)–C(9A)	120.9(7)
C(12A)–C(11A)–C(10A)	118.9(7)	C(11A)–C(12A)–N(1A)	129.9(7)
C(11A)–C(12A)–C(7A)	121.6(6)	N(1A)–C(12A)–C(7A)	108.4(6)
C(14A)–C(13A)–N(1A)	127.4(6)	C(13A)–C(14A)–C(17A)	138.8(6)
C(13A)–C(14A)–C(15A)	129.5(6)	C(17A)–C(14A)–C(15A)	91.2(5)
C(14A)–C(15A)–C(16A)	89.1(5)	C(17A)–C(16A)–C(15A)	88.4(5)
C(18A)–C(17A)–C(14A)	139.0(6)	C(18A)–C(17A)–C(16A)	129.8(5)
C(14A)–C(17A)–C(16A)	91.0(5)	C(17A)–C(18A)–N(2A)	127.2(5)
C(20A)–C(19A)–C(24A)	123.6(7)	C(20A)–C(19A)–N(2A)	129.5(7)
C(24A)–C(19A)–N(2A)	107.0(6)	C(19A)–C(20A)–C(21A)	117.0(7)
C(20A)–C(21A)–C(22A)	120.9(7)	C(23A)–C(22A)–C(21A)	120.7(6)
C(22A)–C(23A)–C(24A)	120.0(7)	C(23A)–C(24A)–C(19A)	117.7(7)
C(23A)–C(24A)–C(25A)	134.4(7)	C(19A)–C(24A)–C(25A)	107.6(6)
C(30A)–C(25A)–C(26A)	119.1(7)	C(30A)–C(25A)–C(24A)	107.5(6)
C(26A)–C(25A)–C(24A)	133.4(7)	C(27A)–C(26A)–C(25A)	118.9(7)
C(26A)–C(27A)–C(28A)	120.4(7)	C(29A)–C(28A)–C(27A)	120.7(7)
C(30A)–C(29A)–C(28A)	119.2(7)	C(29A)–C(30A)–N(2A)	129.5(7)
C(29A)–C(30A)–C(25A)	121.5(7)	N(2A)–C(30A)–C(25A)	108.9(6)
C(12B)–N(1B)–C(1B)	109.4(6)	C(12B)–N(1B)–C(13B)	127.1(5)
C(1B)–N(1B)–C(13B)	123.3(6)	C(19B)–N(2B)–C(18B)	125.1(6)
C(19B)–N(2B)–C(30B)	109.2(7)	C(18B)–N(2B)–C(30B)	125.7(6)
C(2B)–C(1B)–C(6B)	121.4(6)	C(2B)–C(1B)–N(1B)	130.5(7)

1	2	3	4
C(6B)–C(1B)–N(1B)	108.0(6)	C(1B)–C(2B)–C(3B)	118.6(7)
C(2B)–C(3B)–C(4B)	121.1(7)	C(5B)–C(4B)–C(3B)	120.6(7)
C(4B)–C(5B)–C(6B)	119.4(7)	C(1B)–C(6B)–C(5B)	119.0(7)
C(1B)–C(6B)–C(7B)	107.0(6)	C(5B)–C(6B)–C(7B)	134.0(7)
C(8B)–C(7B)–C(12B)	119.8(7)	C(8B)–C(7B)–C(6B)	132.5(7)
C(12B)–C(7B)–C(6B)	107.5(6)	C(7B)–C(8B)–C(9B)	118.7(8)
C(8B)–C(9B)–C(10B)	119.7(7)	C(11B)–C(10B)–C(9B)	123.3(7)
C(10B)–C(11B)–C(12B)	116.4(8)	N(1B)–C(12B)–C(7B)	108.0(6)
N(1B)–C(12B)–C(11B)	129.7(7)	C(7B)–C(12B)–C(11B)	121.9(7)
C(14B)–C(13B)–N(1B)	125.9(5)	C(13B)–C(14B)–C(17B)	139.8(6)
C(13B)–C(14B)–C(15B)	128.0(6)	C(17B)–C(14B)–C(15B)	92.1(5)
C(14B)–C(15B)–C(16B)	88.1(5)	C(17B)–C(16B)–C(15B)	88.3(5)
C(18B)–C(17B)–C(14B)	139.7(6)	C(18B)–C(17B)–C(16B)	129.0(5)
C(14B)–C(17B)–C(16B)	91.0(5)	C(17B)–C(18B)–N(2B)	126.1(5)
N(2B)–C(19B)–C(20B)	129.3(7)	N(2B)–C(19B)–C(24B)	109.5(6)
C(20B)–C(19B)–C(24B)	121.2(7)	C(21B)–C(20B)–C(19B)	117.1(7)
C(20B)–C(21B)–C(22B)	122.0(7)	C(23B)–C(22B)–C(21B)	120.2(7)
C(24B)–C(23B)–C(22B)	120.1(8)	C(23B)–C(24B)–C(19B)	119.3(7)
C(23B)–C(24B)–C(25B)	133.8(7)	C(19B)–C(24B)–C(25B)	106.9(6)
C(26B)–C(25B)–C(24B)	135.7(7)	C(26B)–C(25B)–C(30B)	116.8(7)
C(24B)–C(25B)–C(30B)	107.4(6)	C(27B)–C(26B)–C(25B)	120.7(8)
C(26B)–C(27B)–C(28B)	121.8(7)	C(29B)–C(28B)–C(27B)	118.5(8)
C(30B)–C(29B)–C(28B)	120.3(8)	C(29B)–C(30B)–N(2B)	131.2(7)
C(29B)–C(30B)–C(25B)	121.9(6)	N(2B)–C(30B)–C(25B)	106.9(6)

Такая конформация молекулы, по-видимому, обусловлена существенным стерическим напряжением, на что указывают укороченные внутримолекулярные контакты H(2A)–C(14A) 2.84 (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.87 [11]), H(2A)–C(17A) 2.82 (2.87), H(11A)–C(13A) 2.84 (2.87), H(20A)–C(14A) 2.75 (2.87), H(20A)–C(17A) 2.81 (2.87), C(20A)–C(12A) 3.38 (3.42), C(20A)–C(13A) 3.32 (3.42), C(20A)–C(14A) 3.31 (3.42), C(20A)–C(17A) 3.31 (3.42), N(2A)–C(1A) 3.17 (3.21), C(19A)–N(1A) 3.15 (3.21), C(19A)–C(1A) 3.30 (3.42), C(21A)–C(11A) 3.39 (3.42), C(18A)–C(2A) 3.38 (3.42), H(11B)–C(14B) 2.85 (2.87), H(11B)–C(17B) 2.82 (2.87), H(29B)–C(14B) 2.77 (2.87), H(29B)–C(17B) 2.82 Å (2.87 Å).

Это приводит к удлинению связей N(1)–C(13) 1.390(8) (**A**), 1.413(8) (**B**), N(2)–C(18) 1.411(8) (**A**), 1.403(8) Å (**B**) по сравнению со средним значением 1.355 Å [10].

Такая стерически напряженная конформация молекулы, вероятно, в значительной степени стабилизирована достаточно сильными стэкинг-взаимодействиями между π -системами трициклических фрагментов. На это указывают близкая к параллельной их ориентация и расстояния между атомами фрагментов, находящиеся в интервале от 3.15 до 3.8 Å.

Молекулы **4a** образуют в кристалле взаимноперпендикулярные стопки вдоль кристаллографических направлений (1 0 0) и (0 0 1). Угол между плоскостями трициклических фрагментов соседних молекул (0.7°) и расстояние между пространственно сближенными π -системами (3.55 Å) позволяют предположить наличие и межмолекулярных стэкинг-взаимодействий. В кристалле обнаружены межмолекулярные укороченные контакты между молекулами, расположенными в независимой части элементарной ячейки: Н(13А)–С(12В) 2.83 (x, y, z) и Н(13В)–С(1А) 2.85 Å (x, y, z).

Наличие в кристаллической структуре соединения **4a** внутри- и межмолекулярных стэкинг-взаимодействий создает условия для протекания различных топомических реакций, которые могут приводить как к внутри-, так и межмолекулярной циклизации с участием трициклических фрагментов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Gemini-200 (200 МГц), внутренний стандарт ТМС, ИК спектры сняты на приборе Specord IR-75, таблетки КВт. Нумерация атомов углерода в молекуле соединения **4a** приведена на рисунке.

Рентгеноструктурное исследование соединения 4a. Кристаллы соединения **4a** моноклинные, $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2$, при 20°C : $a = 9.036(2)$, $b = 25.645(7)$, $c = 10.291(2)$ Å, $\beta = 115.10(2)^\circ$, $V = 2159.5(9)$ Å³, $M_r = 410.50$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1$, $d_{\text{выч}} = 1.263$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.074$ мм⁻¹, $F(000) = 864$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 4034 отражений (3795 независимых, $R_{\text{int}} = 0.04$) измерены на автоматическом 4-кружном дифрактометре Siemens P3/PC (MoK $_\alpha$, графитовый монохроматор, $2\theta/\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX97 [12]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели "наездника" с $U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{eq}}$. Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0.134$ по 3795 отражениям ($R_1 = 0.049$ по 1998 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0.894$). Окончательные координаты атомов приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2 и 3.

9-Пропаргилкарбазол (1). Смесь 16.7 г (0.1 моль) карбазола и 2.3 г (0.1 моль) металлического натрия в 50 мл безводного диоксана кипятят при перемешивании до полного растворения натрия. К кипящей смеси при перемешивании приливают 46.7 г (0.4 моль) пропаргилбромида. По окончании интенсивной экзотермической реакции смесь кипятят еще 15 мин и выливают в 500 мл холодной воды. Выделившееся масло отделяют, промывают несколько раз теплой водой и выдерживают ~16 ч при комнатной температуре. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из циклогексана. Выход 16.4 г (80%), т. пл. 101–102 °С. После перекристаллизации из метанола т. пл. 106–107 °С (т. пл. 108 °С [1]).

9-(2,3-Дихлорпропил-1)карбазол (6). Смесь 22.3 г (0.1 моль) 9-эпоксипропилкарбазола **5**, 50 мл бензола, 0.5 мл ДМФА и 12 мл SOCl_2 нагревают с обратным холодильником на водяной бане. После прохождения экзотермической реакции

растворитель отгоняют и остаток кристаллизуют из циклогексана. Выход 25 г (90%), т. пл. 90–92 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 4.0 (2H, д, J ≈ 3.9, N-CH₂); 4.6–4.9 (3H, м, CH и CH₂); 7.2 (2H, т, J ≈ 7.9, H-2,7); 7.4 (2H, т, J ≈ 8.0, H-3,6); 7.6 (2H, д, J ≈ 7.9, H-1,8); 8.1 (2H, д, J ≈ 8.0, H-4,5). Найдено, %: C 64.5; H 4.9; Cl 25.6; N 5.2. C₁₅H₁₃Cl₂N. Вычислено, %: C 64.77; H 4.71; Cl 25.49; N 5.04.

1,2-Бис(9-карбазолилметил)циклобутан (4a). А. Смесь 1.93 г (0.01 моль) 9-пропаргилкарбазола **1**, 5 мл этанола и 0.1 г КОН кипятят в атмосфере азота 8 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, водой, сушат на воздухе и кристаллизуют из пиридина. Выход 1.5 г (78%). Бледно-желтые призмы, т. пл. 224–225 °С. ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3040, 2960, 2910, 1640, 1620, 1590, 1450, 740, 715. Спектр ЯМР ¹H (Py-d₅), δ, м. д. (J, Гц): 2.85 (4H, с, 2H-15, 2H-16); 6.54 (2H, с, H-13,18); 6.85 (4H, т, J ≈ 7.5, H-3,10,21,28); 6.9 (4H, д, J ≈ 8.1, H-2,11,20,29); 7.1 (4H, т, J ≈ 7.5, H-4,9,22,27); 7.35 (4H, д, J ≈ 7.8, H-5,8,23,26). Найдено, %: C 87.6; H 5.5; N 6.9. C₃₀H₂₂N₂. Вычислено, %: C 87.77; H 5.40; N 6.82.

Б. Смесь 27.8 г (0.1 моль) соединения **6** и 22.4 г (0.4 моль) КОН в 50 мл 2-пропанола кипятят при перемешивании 24 ч. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, водой, сушат и кристаллизуют из пиридина. Получают 9.4 г (46%) продукта **4a**, т. пл. 224–225 °С. Смешанная проба с образцом, полученным по методике А, при плавлении депрессии не дает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. J. Hubert, H. Reimlinger, *J. Chem. Soc. (C)*, 606 (1968).
2. J.-L. Dumont, *Compt. Rend.*, **261**, 1710 (1965).
3. J.-L. Dumont, W. Chodkievicz, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1197 (1967).
4. С. М. Фомин, А. Н. Флерова, Г. Н. Герасимов, Э. Н. Телешов, А. с. СССР 1384578; *Б. И.*, № 12, 78 (1988).
5. K. S. Yee, US Pat. 4125534; *Chem. Abstr.*, **90**, 88046 (1979).
6. J. Reisch, R. Salchi-Artimani, *Monatsh. Chem.*, **116**, 1099 (1985).
7. G. Brogini, L. Bruché, G. Zecchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 533 (1990).
8. И. П. Жеребцов, Н. М. Ровкина, В. П. Лопатинский, Т. П. Катеринич, А. с. СССР 486014; *Б. И.*, № 36, 62 (1975).
9. H. F. Schuster, G. M. Coppola, in *Allenes in Organic Synthesis*, Wiley, N. Y., 1984, p. 317.
10. H.-B. Burgi, J. D. Dunitz, in *Structure Correlation*, VCH, Weinheim, 1994, **2**, p. 741.
11. Ю. В. Зефирова, Ю. В. Зоркий, *Успехи химии*, **58**, 713 (1989).
12. G. M. Sheldrick, *SHELX97. PC Version. A System of Computer Programs for the Crystal Structure Solution and Refinement*, Rev. 2, 1998.

Институт физико-органической химии и
углехимии им. Л. М. Литвиненко
НАН Украины, Донецк 83114
e-mail: kibalny@infou.donetsk.ua

Поступило в редакцию 13.04.2001

^aИнститут монокристаллов НАН Украины,
Харьков 61001
e-mail: shishkin@xray.isc.kharkov.com

V. I. Dulenko, O. I. Kharaneko, A. V. Kibalny

Ukrainian National Academy of Sciences

L. M. Litvinenko Institute for Physical organic and Coal Chemistry

R.Luxemburg str. 70, Donetsk, 83114, Ukraine

*O.V. Shishkin, *S.V. Shishkina - Scientific Research Department of Alkali Halide Crystals STC

"Institute for Single Crystals", National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Lenina ave.,
Khar'kov, 61001, Ukraine

e-mail: shishkin@xray.isc.kharkov.com