

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.759.32

## АЦЕТИЛИРОВАНИЕ N-ИЗОПРОПИЛКАРБАЗОЛА И ПОЛУЧЕНИЕ ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕГО 3-АЦЕТИЛПРОИЗВОДНОГО

М.Д. Решетова, Н.Е. Борисова, Ю.А. Устынюк

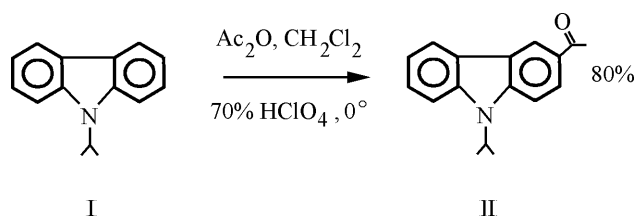
*(кафедра органической химии)*

**Разработан новый метод моноацелирования N-изопропилкарбазола (выход 80%) с использованием в качестве катализатора хлорной кислоты. Взаимодействием 3-ацетил-N-изопропилкарбазола с трис-(аммиакат)(трикарбонил)хромом получено два изомерных комплекса с заместителем в координированном и некоординированном бензольных кольцах. Структура всех полученных соединений установлена на основании данных ИК- и ЯМР спектров.**

В ходе систематических исследований межкольцевых гаптотропных перегруппировок в комплексах переходных металлов с полициклическими ароматическими лигандами [1] мы встретились с необходимостью получить хромтрикарбонильные комплексы несимметрично замещенных N-алкилкарбазолов (НАК). Ранее был описан хромтрикарбонильный комплекс только самого карбазола [2]. Наиболее удобным методом введения заместителей в карбазол являются реакции электрофильного ароматического замещения. Они протекают для карбазола и его N-алкилпроизводных значительно легче, чем для бензола. Поэтому в большинстве случаев в таких реакциях образуются продукты симметричного замещения в обоих кольцах в положениях 3 и 6. Именно так протекает ацилирование N-замещенных карбазолов. НАК ацелируются хлористым ацетилем в присутствии хлорида алюминия с образованием 3,6-диацетилпроизводных, причем замена хлористого ацетила на менее активный уксусный ангидрид и использование эквимолярных количеств реагентов не меняет результата. При ацелировании N-метилкарбазола в  $CS_2$  действием ацетилхлорида и  $AlCl_3$  в основном образуется 3,6-диацетил-N-метилкарбазол [3]. По данным работы [4], моноацетильные производные НАК удается получить с выходом 60–70%, проводя реакцию с  $CH_3COCl$  и  $AlCl_3$  в бензоле при  $10^\circ$ . Выход 3-ацетил-N-изопропилкарбазола по этой методике составил 63%. Однако нам не удалось воспроизвести ни методику, ни способ очистки (перекристаллизация из метанола). Установлено, что в этих условиях

происходит значительное дезалкилирование N-изопропилкарбазола с выделением незамещенного карбазола. В связи с этим мы провели дополнительные исследования ацелирования N-изопропилкарбазола (I).

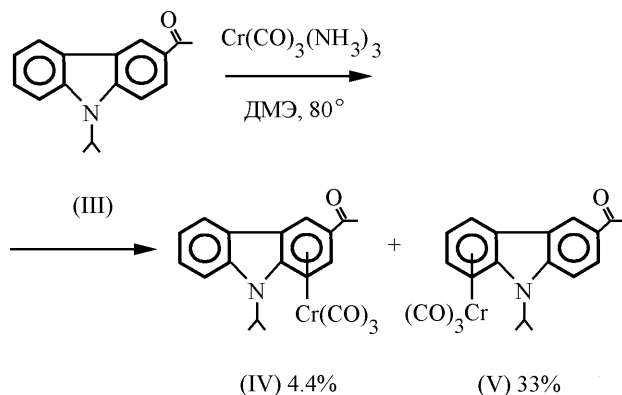
Ацелирование (I) под действием  $(CH_3CO)_2O$  и  $SnCl_4$  в  $CCl_4$  при  $0^\circ$  приводит к образованию смеси 3-ацетил-N-изопропилкарбазола (II) (14%) и 3,6-диацетил-N-изопропилкарбазола (68%) (III). При этом возвращается 28% исходного (I). Лучшие выходы (II) удалось получить при ацилировании (I)  $(CH_3CO)_2O$  в присутствии  $HClO_4$  в качестве катализатора. Каталитическая активность сильных протонных кислот в реакциях ароматического электрофильного замещения достаточно хорошо известна [5, 6].



В оптимальных условиях (см. детали в экспериментальной части) реакцию проводят в смеси  $(CH_3CO)_2O$  и  $CH_2Cl_2$  (1:1 по объему) с добавлением небольшого избытка (10% по отношению к I) 70% раствора  $HClO_4$ . Реакционную смесь перемешивают 15–20 мин при охлаждении льдом, разлагают раствором соды, промывают до нейтральной реакции водой, высушивают органический слой и хроматографируют на колонке с силикагелем. Выход чистого (II), который практически не требует дальнейшей очистки, со-

ставляет 80%. Возвращается также 14% непрореагировавшего (I). Строение (II) и (III) подтверждается данными спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . Отнесение сигналов в спектрах не вызывает трудностей. Соединения (II) и (III) содержат в ИК-спектрах интенсивную полосу поглощения  $\nu_{\text{CO}}$  при  $1680\text{ см}^{-1}$ .

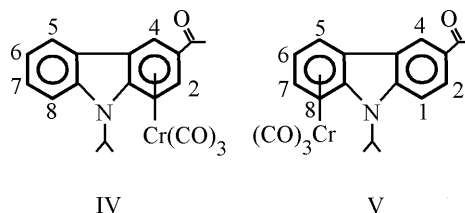
Получение хромтрикарбонильных комплексов (II) проводили в условиях реакции Рауша кипячением (II) с  $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  в диметоксиэтаноле. Известно, что в реакциях  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  или  $\text{L}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  с ароматическими полициклами электронодонорные заместители облегчают координацию и приводят к связыванию группы  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  с замещенным кольцом. Электроноакцепторные заместители, напротив, препятствуют координации. Связывание  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы при этом идет по незамещенному ароматическому кольцу. В реакции (II) с  $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  мы выделили комплексы IV и V с общим выходом 37% и соотношением 1:10 с преобладанием V.



Образование комплексов, в которых  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -фрагмент координирован по ароматическому кольцу, содержащему ацильную группу, ранее уже отмечалось для 2-ацетилфлуорена [7] и 11-оксо-5,6,8,9,10,11-гексагидробензо[а]антрацена [8]. В этих двух случаях, как и в нашей реакции, образование таких комплексов обусловлено, по всей видимости, тем, что координацион-но-ненасыщенная частица  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , возникающая при термолитизе  $\text{L}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ , способна первоначально связываться по атому кислорода карбонила, а уже после этого переходить в ароматическое кольцо, несущее карбонильную группу, хотя это положение и менее благоприятно для координации. В ИК-спектрах комплексов (IV) и (V) присутствует полоса  $\nu_{\text{CO}}$  ацильной группы при  $1685\text{ см}^{-1}$  и характеристические полосы  $\nu_{\text{CO}}$   $\text{Cr}(\text{CO})_3$  при  $1850$ ,  $1875$  и  $1965\text{ см}^{-1}$ . Строение комплексов (IV) и (V) легко определяется по данным ЯМР  $^1\text{H}$ . Координация группы  $\text{Cr}(\text{CO})_3$

приводит к появлению плоскостной хиральности комплексов, поэтому в них метильные группы фрагмента  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  диастереотопны и дают отдельные сигналы в спектрах. Большое диастереотопное расщепление наблюдается для (IV). В спектрах комплекса (V) два дублета метильных групп дают триплет 1:2:1 вследствие перекрывания внутренних компонентов. Резонансные сигналы протонов координированных колец смещены в сильное поле по сравнению с их положением в спектрах некоординированного лиганда, что типично для эффектов координации. Отнесение их в спектрах не вызывает трудностей (таблица). Характерным различием спектров (IV) и (V) является положение сигнала  $\text{CH}_3$ -группы ацильного заместителя. В спектре (IV) он лежит при 2.0 м.д., а в спектре (V) – при 2.7 м.д. Столь значительная разница в химических сдвигах может быть связана с двумя факторами. Во-первых, координация группы  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  приводит к делокализации  $\pi$ -электронной плотности на атоме металла. В результате интенсивность кольцевого тока в координированном ядре падает, что приводит к сдвигу резонансного сигнала группы  $\text{CH}_3\text{CO}$ , связанной с координированным

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  изомерных комплексов IV и V (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , химические сдвиги  $\delta$  м.д., КССВ "J" в Гц)



Комплекс	Координированное кольцо	Некоординированное кольцо	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	$\text{COCH}_3$
IV	$\text{H}_1$ 4.97 $^3J_{1,2}=7.3$ $\text{H}_2$ 5.87 $^4J_{2,4}=1.3$ $\text{H}_4$ 6.99	$\text{H}_5$ 7.39 $^3J_{5,6}=7.8$ $\text{H}_6$ 6.95 $^3J=7.3$ $\text{H}_8$ 6.89 $^3J_{8,7}=8.3$ $\text{H}_7$ 7.11	$\text{CH}_3$ : 1.15 1.11 $^3\text{J}_{\text{CH}_3\text{H}}=7.0$ CH: 3.95	2.09
V	$\text{H}_5$ 6.63 $^3J_{5,6}=6.5$ $\text{H}_8$ 5.97 $^3J_{8,7}=6.6$ $\text{H}_6$ 5.59 $^3J_{6,7}=6.56$ $\text{H}_7$ 5.15	$\text{H}_4$ 8.50 $\text{H}_2$ 8.09 $^3J_{2,1}=8.7$ $\text{H}_1$ 7.45	$\text{CH}_3$ : 1.729 1.731 $^3\text{J}_{\text{CH}_3\text{H}}=6.9$ CH: 4.75.	2.69

ядром, в сильное поле. Во-вторых, делокализации  $\pi$ -электронной плотности на металле в замещенном кольце делает менее эффективным сопряжение  $\text{CH}_3\text{CO}$ -группы с ароматическим циклом, что облегчает вывод этой группы из плоскости лиганда и также приводит к сильнополюному сдвигу сигнала  $\text{CH}_3$ .

Сведения о термических перегруппировках комплексов (IV) и (V) будут нами опубликованы в следующих сообщениях.

### Экспериментальная часть

#### Получение *N*-изопропилкарбазола

В двугорлой колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, смешивают 4.66 г (0.027 моль) карбазола, 35 мл 50%-го раствора  $\text{NaOH}$ , 34 мл бензола и 0.3 г ТЭБАХ, при нагревании и интенсивном перемешивании магнитной мешалкой прибавляют по каплям 9 мл (0.056 моль) изопропилбромид в течение 1.5 ч. В процессе перемешивания и интенсивного кипения присутствующий в смеси осадок полностью растворяется, а граница между фазами исчезает. После восьмичасового кипячения в реакционную массу прибавляют еще 2 мл (0.012 моль) изопропилбромида и кипятят смесь еще 5 ч. После этого реакционную массу охлаждают, органический слой отделяют, промывают водой до нейтральной реакции и сушат над  $\text{CaCl}_2$ . После отгонки растворителя получают остаток, содержащий *N*-изопропилкарбазол с примесью исходного карбазола, которые разделяют на колонке с силикагелем в системе бензол – гептан в соотношении 9:1. В результате реакции было получено 4.937 г (86% от теоретического) *N*-изопропилкарбазола, т. пл. 119° (лит. данные 120–120.5° [9]).

*N*-изопропилкарбазол.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$  Вычислено: С 86.12%, Н 7.18%, N 6.70%. Найдено: С 85.33%, 85.04%; Н 7.09%, 7.15%; N 6.35%, 6.46%. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц,  $\delta$ , мд): 1.68 (дублет, 6H), 4.94 (гептет, 1H), 7.16 (триплет, 2H), 7.37 (триплет, 2H), 7.45 (дублет, 2H), 8.05 (дублет, 2H).

#### Получение 3-ацетил-*N*-изопропилкарбазола

*Ацетилирование в присутствии  $\text{SnCl}_4$ .* В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, помещают 1 г (4.7 ммоль) (I), растворенного в 10 мл сухого  $\text{CCl}_4$ , приливают 0.57 мл (4.7 ммоль)  $\text{SnCl}_4$  и перемешивают. Затем реакционную массу охлаждают льдом и при перемешивании прибавляют в течение 25 мин по каплям 0.47 мл (4.7 ммоль) уксусного ангидрида в

17 мл сухого  $\text{CCl}_4$ . При этом смесь загустевает и становится сине-зеленой. Добавляют еще 10 мл растворителя и перемешивают стеклянной палочкой. После этого продолжают перемешивание магнитной мешалкой еще 45 мин при температуре не выше 2°. После окончания реакции смесь выливают на лед. После исчезновения синей окраски органический слой отделяют и промывают до нейтральной реакции. Промывные воды экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , органические вытяжки объединяют и сушат над  $\text{CaCl}_2$ . Разделение полученной смеси проводят на колонке (27×2 см) с силикагелем. Элюируют (I) гептаном, затем бензолом элюируют (II). 3,6-Диацетил-*N*-изопропилкарбазол элюируется хлористым метиленом. Так как перекристаллизация из метанола по методу [4] невозможна, то 3-ацетил-*N*-изопропилкарбазол и 3,6-диацетил-*N*-изопропилкарбазол перекристаллизовывают из гептана. В результате реакции было получено 0.16 г (14% от теоретического) 3-ацетил-*N*-изопропилкарбазола, т. пл. 66.5–67°, 0.93 г (68% от теоретического) 3,6-диацетил-*N*-изопропилкарбазола, т. пл. 149–149.5° (лит. данные 157–158° [10], для перекристаллизованного из метанола) и 0.35 г (28% от исходного) *N*-изопропилкарбазола, т. пл. 119° (лит. данные 120–120.5° [9]).

3,6-Диацетил-*N*-изопропилкарбазол.  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ . Вычислено: С 77.8%, Н 6.48%, N 4.78%. Найдено: С 77.88%, 77.53%; Н 6.56%, 6.50%; N 4.63%, 4.56%. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц,  $\delta$ , мд) 1.74 (дублет, 6H), 2.72 (синглет, 6H), 5.03 (гептет, 1H), 7.57 (дублет, 2H), 8.13 (дублет, 2H), 8.78 (синглет, 2H).

*Ацетилирование в присутствии хлорной кислоты.* В стакан емкостью 50 мл помещают 1 г (4.7 ммоль) *N*-изопропилкарбазола, 3 мл (30 ммоль) уксусного ангидрида и 3 мл хлористого метилена. Растворяют *N*-изопропилкарбазол и охлаждают смесь льдом до 6°. Затем приливают 0.3 мл (4.8 ммоль) 70%-й хлорной кислоты и интенсивно перемешивают, охлаждая в течение 20 минут. Полученный интенсивно синий раствор обрабатывают насыщенным раствором соды до прекращения выделения газа, и промывают водой до нейтральной реакции. Полученный красноватый раствор фильтруют через небольшую воронку со слоем силикагеля для удаления окрашенных смол и сушат над  $\text{CaCl}_2$ . Для очистки полученного продукта пропускают раствор через слой силикагеля в бензоле и отдельно снимают исходный не прореагировавший *N*-изопропилкарбазол и продукт. В результате реакции получено 0.94 г (80% от теоретического) 3-ацетил-*N*-изопропилкарбазола, т. пл. 66.5–67° и 0.13 г (14% от

исходного) N-изопропилкарбазола, т. пл. 119° (лит. данные 120–120.5° [9]). 3-ацетил-N-изопропилкарбазол.  $C_{17}H_{17}NO$ . Вычислено: С 81.24%, Н 6.82%, N 5.57%. Найдено: С 81.99%, 81.87%; Н 6.89%, 6.87%; N 5.30%, 5.45%. ИК-спектры (вазелиновое масло)  $\nu_{CO}$  1685  $cm^{-1}$ . Спектр ПМР ( $CDCl_3$ , 400 МГц,  $\delta$ , мд) 1.64 (дублет, 6H), 2.64 (синглет, 3H), 4.95 (гептет, 1H), 7.22 (мультиплет, 1H), 7.5 (мультиплет, 3H), 8.13 (дублет, 1H), 8.18 (дублет, 1H), 8.66 (синглет, 1H).

*Получение хромтрикарбонильных комплексов  
IV и V*

В круглодонную колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 444 мг (1.77 ммоль) 3-ацетил-N-изопропилкарбазола и 60 мл абсолютного (перегнанного над натрием) диметоксиэтана.

В противотоке аргона добавляют 378 мг (2.02 ммоль)  $(NH_3)_3Cr(CO)_3$  и доводят до кипения. Раствор, сначала янтарно-желтый и прозрачный, постепенно мутнеет. Реакционную массу кипятят в атмосфере аргона в течение 8.5 ч, охлаждают, фильтруют через слой силикагеля и отгоняют растворитель на ротаторном испарителе. Очистку вещества проводят на колонке с автоматическим отбором проб. Колонку размерами 30×2 см заполняют силикагелем в гептане. Элюируют смесью  $CH_2Cl_2:C_7H_{16} = 2:1$ . Фракции, содержащие комплексы, очищают препаративной тонкослойной хроматографией на силикагеле два раза в системе гептан:этилацетат-4:1. Получено: 0.029 г (4.4% от теоретического) комплекса IV, т. пл. 59° и 0.216 г (33% от теоретического) комплекса V, т. пл. 158° (с разложением).

Настоящее исследование выполнено при поддержке ИНТАС (грант 94-2921) и РФФИ (грант 96-03-32411).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Устынюк Ю.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1982. **23**. С. 605.
2. Eyer M., Schlogl K., Widhalm M. // Monatsh. Chem. 1984. **115**. S. 1429.
3. Mitchell D.R., Plant S.G.P. // J. Chem. Soc. 1936. P. 1295.
4. Лопатинский В.П., Сироткина Е.Е. / Методы получения химических реактивов и препаратов. вып. 11. М., 1964. С. 31.
5. Burton H., Prail P.F.G. // J. Chem. Soc. 1950. P. 1203.
6. Effenberger F., Epple G. // Angew. Chem. Internat. Ed. 1972. **11**. S. 299.
7. Мальцева В.А., Миронов Д.В. // Координац. хим. 1996. **22**. С. 1.
8. Own Z.Y., Wang S.M., Chung J.F., Miller D.W., Fu P.P. // Inorg. Chem. 1993. **32**. P. 152.
9. Лопатинский В.П., Сироткина Е.Е., Сухорослова М.М. / Методы получения химических реактивов и препаратов. вып. 11. М., 1964. С. 70.
10. Лопатинский В.П., Сироткина Е.Е., Аносова М.М., Сонина Т.В. / Изв. Томского политехнического института. 1965. **136**. С.

Поступила в редакцию 06.11.97