

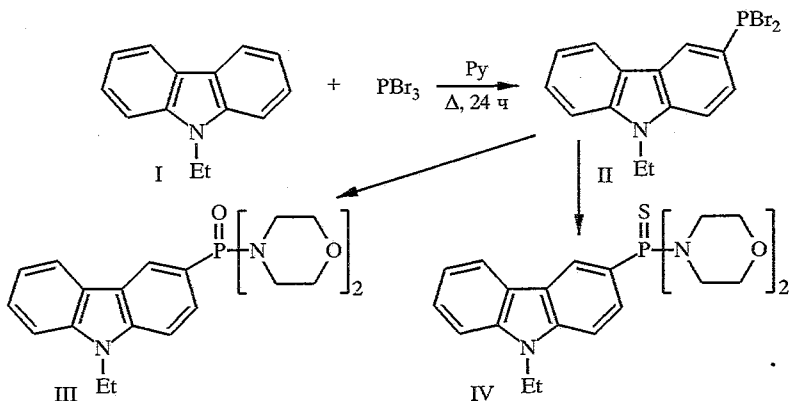
С. П. Ивонин, С. Д. Коптева, А. А. Толмачев

С-ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ КАРБАЗОЛА

N-Этилкарбазол электрофильно фосфорилируется трехбромистым фосфором с образованием 9-этилкарбазол-3-дибромфосфина в более жестких условиях, чем пиррол и индол.

N-Винилкарбазолы фосфорилируются пятихлористым фосфором по винильной группе [1]. В то же время, химия фосфорилированных по ароматическому кольцу N-алкилкарбазолов в настоящее время не развита.

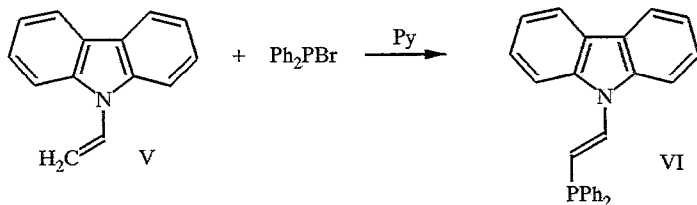
Мы нашли, что N-этилкарбазол (I) взаимодействует с трехбромистым фосфором при кипячении в пиридине с образованием дибромфосфина II.



Как и в случае других реакций электрофильного замещения [3], карбазол является менее активной гетероциклической системой, чем пиррол и индол, для которых реакция фосфорилирования протекает в очень мягких условиях [4].

Дибромфосфин II был превращен нами в амиды III и IV.

Взаимодействие N-винилкарбазола (V) с дифенилбромфосфином приводит к образованию фосфина VI.



Реакция N-винилкарбазола с трехбромистым фосфором приводит к образованию сложной смеси соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{31}P регистрировали на приборе Gemini-200 (внутренний стандарт ТМС, внешний — 85% H_3PO_4). Реакции проводили в безводных растворителях.

9-Этилкарбазолил-3-дибромфосфин (II). Смесь 0,01 моль N-этилкарбазола и 0,01 моль трехбромистого фосфора в 25 мл пиридина кипятят 12 ч. Охлаждают, осадок отделяют, фильтрат упаривают в вакууме. Остаток растворяют в бензоле, отфильтровывают, фильтрат упаривают. Остаток кристаллизуют из октана. Выход 72%. $T_{\text{пл}}$ 110 °С. Спектр ПМР (CDCl_3): 1,46 (3H, т, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Гц, CH_3); 4,42 (2H, к, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Гц, $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 7,33 (1H, м, 6-H); 7,49 (3H, м, 1-, 5-, 8-H); 8,09 (1H, т, $J_{\text{HH}} = 8,1$ Гц, 7-H); 8,15 (1H, д, $J_{\text{HP}} = 7,5$ Гц, 4-H); 8,67 м. д. (1H, д. д, $J_{\text{HH}} = 10,8$, $J_{\text{HP}} = 13,2$ Гц, 2-H). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6): 151,2 м. д. Найдено, %: N 3,69; P 8,01. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{NP}$. Вычислено, %: N 3,64; P 8,04.

9-Этилкарбазолил-3-диморфолинтиофосфонат (III). К раствору 0,01 моль дибромфосфина II в 25 мл бензола добавляют при перемешивании 0,02 моль морфолина и 0,03 моль триэтиламина в 15 мл бензола, выдерживают 1 ч при комнатной температуре. Отфильтровывают, к фильтрату добавляют 0,01 моль серы, кипятят 2 ч. Упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют из спирта. Выход 81%. $T_{\text{пл}}$ 85 °С. Спектр ПМР (CDCl_3): 1,47 (3H, т, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Гц, CH_3); 3,14 (8H, м, $\text{N}-\text{CH}_2$); 3,68 (8H, м, $\text{O}-\text{CH}_2$); 4,42 (2H, к, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Гц, $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 7,32 (2H, м, 1-, 8-H); 7,49 (2H, м, 6-, 7-H); 7,96 (1H, д. д, $J_{\text{HH}} = 8,1$, $J_{\text{HP}} = 13,2$ Гц, 2-H); 8,17 (1H, д, $J_{\text{HH}} = 8,1$ Гц, 5-H); 8,71 м. д. (1H, д, $J_{\text{HP}} = 13,2$ Гц, 4-H). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6): 62,4 м. д. Найдено, %: N 9,80; P 7,17. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_2\text{PS}$. Вычислено, %: N 9,78; P 7,21.

9-Этилкарбазолил-3-диморфолинофосфонат (IV). К раствору 0,01 моль дибромфосфина II в 25 мл бензола добавляют при перемешивании 0,02 моль морфолина и 0,03 моль триэтиламина в 15 мл бензола, выдерживают 1 ч при комнатной температуре. Отфильтровывают, к фильтрату добавляют 0,01 моль гексахлорэтана в 20 мл бензола. Спустя 30 мин декантируют растворитель, осадок растворяют в хлороформе и обрабатывают 30 мл 5% раствора щелочи. Отделяют органический слой, сушат и упаривают в вакууме. Остаток растворяют в бензоле, отфильтровывают, фильтрат упаривают. Остаток кристаллизуют из октана. Выход 78%. $T_{\text{пл}}$ 79...80 °С. Спектр ПМР (CDCl_3): 1,33 (3H, т, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Гц, CH_3); 3,01 (8H, м, $\text{N}-\text{CH}_2$); 3,55 (8H, м, $\text{O}-\text{CH}_2$); 4,47 (2H, к, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Гц, $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 7,50 (5H, м, 1-, 2-, 6-, 7-, 8-H); 8,30 (1H, д, $J_{\text{HH}} = 7,5$ Гц, 5-H); 8,53 м. д. (1H, д, $J_{\text{HP}} = 12,0$ Гц, 4-H). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6): 15,3 м. д. Найдено, %: N 10,20; P 7,41. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: N 10,16; P 7,49.

2-(9-Карбазолил)винилдифенилфосфин (VI). К смеси 0,01 моль N-винилкарбазола и 0,01 моль триэтиламина добавляют при перемешивании 0,01 моль дифенилбромфосфина. Спустя 12 ч пиридин упаривают в вакууме. Осадок экстрагируют бензолом (3×20 мл). Бензольный раствор упаривают, остаток кристаллизуют из бензола. Выход 80%. $T_{\text{пл}}$ 160...162 °С. Спектр ПМР (C_6D_6): 6,67 (1H, д, $J_{\text{HH}} = 10,4$ Гц, CH); 7,14 (11H, м, $\text{Ph} + \text{CH}$); 7,38 (2H, д, $J_{\text{HH}} = 5,0$ Гц, 1-, 8-H); 7,56 (4H, м, 2-, 3-, 6-, 7-H); 7,82 м. д. (2H, д, $J_{\text{HH}} = 5,0$ Гц, 4-, 5-H). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6): -12,2 м. д. Найдено, %: N 3,69; P 8,18. $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{NP}$. Вычислено, %: N 3,71; P 8,21.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розинов В. Г., Рыбкина В. В., Колбина В. Е., Пенционерова Г. А., Донских В. И. // ЖОХ. — 1982. — Т. 52. — С. 1994.
2. Пожарский А. Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. — М.: Химия, 1985. — 278 с.
3. Tolmachev A. A., Ivonin S. P., Pinchuk A. K. // Heteroatom. Chem. — 1995. — Vol. 6. — P. 407.

Днепропетровский государственный университет,
Днепропетровск 320010,
Украина

Поступило в редакцию 22.01.98

Институт органической химии НАН Украины,
Киев 253660
e-mail: dov@fosfor.kiev.ua