

## СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 1,4-ДИМЕТОКСИ-5,6-ДИГИДРО-7Н-10Вг-бензо(с)КАРБАЗОЛА

Д. А. АВАНЕСОВА, Р. Л. АВОЯН и Э. Г. АРУТЮНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 VI 1973

Рентгеноструктурным анализом установлено, что соединение, синтезированное по реакции Фишера из *л*-бромфенилгидразина и 5,8-диметокси- $\beta$ -тетралона, представляет собой 1,4-диметокси-5,6-дигидро-7Н-10Вг-бензо(с)карбазол  $C_{18}H_{16}NO_2Br$ . Кристаллическая структура на основе трехмерного эксперимента (число независимых ненулевых рефлексов равно 352) получена методом тяжелого атома. Уточнение структуры проведено последовательными рядами Фурье. Кристаллы ромбические, с параметрами элементарной ячейки  $a=8,72$ ,  $b=20,31$ ,  $c=8,87$  А,  $N=4$ , пр. гр.  $P2_12_12_1$ .

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 3.

### Синтез и постановка задачи

Ранее сообщалось о получении производных бензокарбазолов фишер-овской конденсацией 5,8-диметокси- $\beta$ -тетралона с фенилгидразином, а также с изомерными карбоксифенилгидразинами [1].

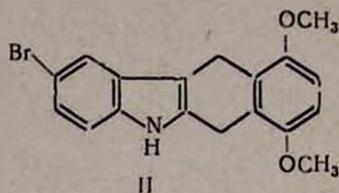
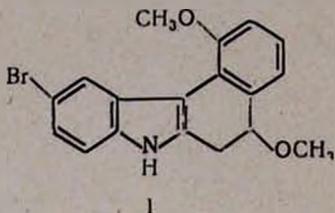
Реакция нуклеофильного замещения  $\beta$ -тетралона происходит, как известно, в положении 1. Было показано, что и фишер-овская конденсация  $\beta$ -тетралона с фенилгидразином происходит по метиленовой группе 1 с образованием ангулярного 5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазола [2]. На основании этого полученным веществам приписывалось строение ангулярных 1,4-диметокси-5,6-дигидро-бензо(с)карбазолов [1].

Наличие двух метоксильных групп в исходном 5,8-диметокси- $\beta$ -тетралоне, синтезированном по методу Гроба, могло создать пространственные затруднения и изменить направление фишер-овской конденсации и вместо ангулярного бензо(с)карбазола мог образоваться линейный бензокарбазол.

В литературе нет данных об этом. Химический путь решения вопроса не привел к успеху и строение полученных веществ осталось не до конца выясненным.

С целью установления строения путем рентгеноструктурного анализа по реакции Фишера из эквимольных количеств *л*-бромфенилгидразина и 5,8-диметокси- $\beta$ -тетралона в растворе абс. этилового спирта в присутствии каталитических количеств конц.  $H_2SO_4$  получено соединение с «тяжелым» атомом с т. пл. 200—202°. Найдено %: С 60,54; Н 4,66;

N 3,45; Br 22,48. Вычислено %: C 60,37; H 4,46; N 3,62; Br 22,32. Полученное вещество могло иметь одну из нижеприведенных формул:



### Рентгеноструктурное исследование

Кристаллы формы прямоугольной пластинки получены при перекристаллизации вещества из этилового спирта. Пространственная группа  $P2_12_12_1$  ромбической сингонии. Параметры элементарной ячейки (методы Лауэ, качания и фотографирования обратной решетки,  $\lambda$  Cu) следующие:  $a = 8,72 \pm 0,03$  А,  $b = 20,31 \pm 0,06$  А,  $c = 8,87 \pm 0,03$  А,  $V = 1571$  А<sup>3</sup>,  $d_{изм.} = 1,50$  г/см<sup>3</sup>,  $d_{выч.} = 1,523$  г/см<sup>3</sup>,  $N = 4$ . Оси  $a$  и  $c$  находятся в плоскости пластинки кристалла.

Трехмерный эксперимент для структурного анализа получен на камере фотографирования обратной решетки (развертки  $hk0 + hk3$ ) на неотфильтрованном медном излучении, без учета поглощения кристаллом (размеры  $0,1 \times 0,4 \times 1,0$  мм). Количество рефлексов, отличных от нуля интенсивностей, равно 352. Регистрация интенсивностей рефлексов на рентгенограммах производилась визуально с помощью марок почернения. В ходе получения структурных факторов от интенсивностей учитывались факторы Лоренца и поляризационный.

Структура расшифрована методом тяжелого атома. Координаты атома брома ( $x = 0,827$ ,  $y = 0,500$ ,  $z = 0,353$ ), полученные из трехмерного ряда Паттерсона, были использованы для локализации «легких» атомов (без атомов водорода). Для этого понадобилось несколько синтезов электронной плотности, в первом из которых был учтен только атом Br; при этом структурные факторы разных слоевых линий не были приведены к одному масштабу. Структура уточнялась четырьмя последовательными приближениями рядов Фурье. Слоевые множители и общий тепловой параметр ( $B = 3,3A^2$ ) уточнялись методом наименьших квадратов. Окончательный R-фактор равен 0,247. Цель исследования (определение химической структурной формулы) была выполнена однозначно. Нас не интересовали точная геометрия и абсолютная конформация молекулы, поэтому дальнейшее уточнение структуры было приостановлено. Координаты атомов приведены в таблице.

Распределение электронной плотности по молекуле (рис.) указывает на соединение I. Молекула обладает значительными пространственными затруднениями. Однако в кристалле она принимает такую конформацию, что внутримолекулярное расстояние  $C_{11} \dots O_2$  (рис.) в 3,01А (ошибка

$\pm 0,05 \text{ \AA}$ ) становится немногим меньше суммы вандерваальсовых радиусов этих атомов  $1,80 + 1,36 = 3,16 \text{ \AA}$  [3], но существенно больше расстояния  $\sim 2,20 \text{ \AA}$  в идеальной плоской молекуле.

Таблица

Координаты атомов

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
Br	0,8258	0,4951	0,3530	C <sub>9</sub>	0,576	0,423	0,503
O <sub>1</sub>	0,683	0,055	-0,113	C <sub>10</sub>	0,719	0,422	0,353
O <sub>2</sub>	0,966	0,255	0,186	C <sub>11</sub>	0,743	0,363	0,266
N <sub>7</sub>	0,473	0,240	0,446	C <sub>12</sub>	0,673	0,297	0,330
C <sub>1</sub>	0,892	0,207	0,153	C <sub>13</sub>	0,513	0,350	0,390
C <sub>2</sub>	0,982	0,178	0	C <sub>14</sub>	0,526	0,200	0,366
C <sub>3</sub>	0,899	0,115	-0,033	C <sub>15</sub>	0,636	0,242	0,283
C <sub>4</sub>	0,759	0,113	-0,047	C <sub>16</sub>	0,739	0,198	0,147
C <sub>5</sub>	0,456	0,128	0,233	C <sub>17</sub>	0,636	0,138	0,153
C <sub>6</sub>	0,400	0,200	0,167	C <sub>18</sub>	0,793	0,015	-0,137
C <sub>8</sub>	0,466	0,367	0,549	C <sub>19</sub>	1,139	0,255	0,100

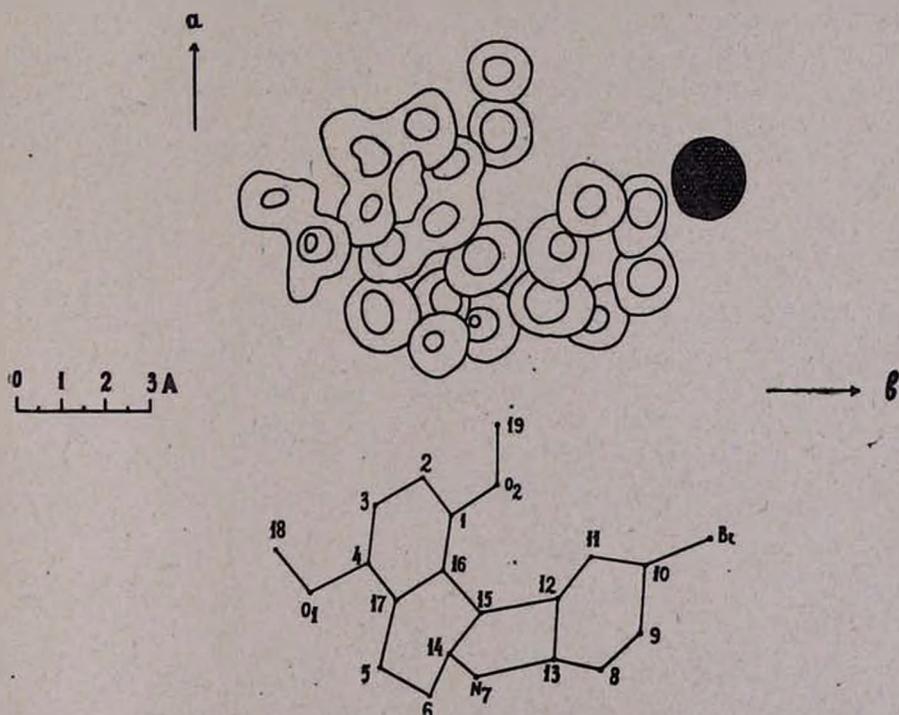


Рис. Проекция структуры молекулы вдоль с.

1,4-ԴԻՄԵԹՕԲՍԻ-5,6-ԴԻՀԻԴՐՈ-7H-10Br-ԲԵՆԶՈ(C)ԿԱՐԲԱԶՈՒԻ  
ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՌԵՆՏԳԵՆԱԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԱՑԻՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Գ. Ա. ԱՎԱՆԵՍՈՎԱ, Հ. Լ. ԱՎՈՅԱՆ Ե Է. Չ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Նկարագրված են 1,4-դիմեթօքսի-5,6-դիհիդրո-7H-10Br-բենզո(C)կարբազոլի սինթեզը և նրա ռենտգենակառուցվածքային անալիզի արդյունքները: Եռաչափ փորձնական նյութի հիման վրա (անկախ ռեֆլեքսների թիվը 352 է), ծանր ատոմի մեթոդով վերծանված է միացության բյուրեղական կառուցվածքը: Ճշտումը կատարված է Ֆուրյեի հաջորդական սինթեզների միջոցով մինչև  $R=0,247$ : Նյութի ռոմբիկ սինգոնիային պատկանող բյուրեղների պարամետրերն են՝  $a=8,72$ ,  $b=20,31$ ,  $c=8,87$   $N=4$ , տարածական խումբը՝  $P2_12_12_1$ : Ապացուցված է, որ միացության մոլեկուլն ունի 1, այլ ոչ թե II ֆորմուլային համապատասխանող կառուցվածք:

SYNTHESIS AND X-RAY STRUCTURE ANALYSIS OF  
1,4-DIMETHOXY-5,6-DIHYDRO-7H-10Br-BENZO(C)CARBAZOL

D. A. AVANESSOVA, H. L. AVOYAN and E. H. HARUTYUNIAN

By X-ray structure analysis it has been shown that the Fisher reaction between *p*-bromophenylhydrazin and 5,8-dimethoxy- $\beta$ -tetralon leads 1,4-dimethoxy-5,6-dihydro-7H-10Br-benzo(c)carbazol. The rhombic crystals have the following parameters:  $a = 8,72$ ,  $b = 20,31$ ,  $c = 8,87$  A,  $N = 4$ , space group  $P2_12_12_1$ . The structure was determined by the heavy atom method (352 hkl reflexions) and by Fourier analysis,  $R = 0,247$ .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. А. Аванесова, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 23, 280 (1970).
2. E. Ohlgi, Gazz. chim. Ital., 60, 194 (1930).
3. L. Pauling, Nature of Chemical Bond, 3rd edit., 1960.