

УДК 547.814

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 7-ДИЭТИЛАМИНОКУМАРИНОВ

С. К. ГОРОЖАНКИН, М. А. КИРПИЧЕНОК, Н. А. КЛЮЕВ, И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

Изучена диссоциативная ионизация ряда замещенных 7-диэтиламинокумаринов под действием электронного удара. Предложена общая схема фрагментации указанных соединений, которая доказана для 4-метил-7-диэтиламинокумарина с помощью масс-спектра высокого разрешения и спектров метастабильных ионов. Специфика фрагментации 7-диэтиламинокумаринов подтверждена также данными масс-спектров ряда модельных соединений.

Масс-спектрометрические характеристики кумаринов — важного класса гетероциклических соединений — были предметом многочисленных исследований [1, 2, 8, 9]. Согласно имеющимся данным, специфика фрагментации кумаринового цикла под действием электронного удара (ЭУ) заключается в последовательном двукратном выбросе CO — фрагментация по «кумариновому типу» [8, 9]: катион — радикал кумарина → бензофурана → дегидротропилия.

Особую группу составляют 7-аминокумарины. Эти соединения обладают уникальными люминесцентными свойствами и находят применение в лазерной технике [3]. Известно, например, что фрагментация 4-метил-7-диэтиламинокумарина (I) проис-

Целью настоящей работы является изучение особенностей масс-спектрального распада серии замещенных 7-диэтиламинокумаринов (I—XI), а также ряда близких по строению 7-аминокумаринов (XII—XIV), использованных в качестве моделей для сравнения. Интерес к 3-замещенным 7-диэтиламинокумарином прежде всего обусловлен эффективной люминесценцией большинства изучаемых соединений [3]. Нас интересовало также влияние заместителя в положении 3 на процесс фрагментации, поскольку центр C<sub>3</sub> находится в прямом сопряжении с аминогруппой и именно замещение в положение 3 наиболее сильно отражается на электронных спектрах 7-аминокумаринов [5] (схема 2).

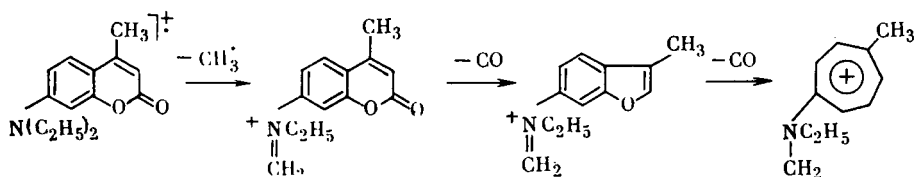


Схема 1.

ходит иначе (схема 1), она начинается с выброса CH<sub>3</sub> из диэтиламиногруппы, затем реализуется «кумариновый тип» распада [6]. Однако в целом данные по масс-спектрометрии 7-аминокумаринов весьма ограничены [6, 7].

Прежде всего мы изучали картину распада соединения I при действии ЭУ. Направления диссоциативной ионизации были установлены в результате анализа метастабильных спектров, полученных при использовании техники DADI. Установлено, что моле-

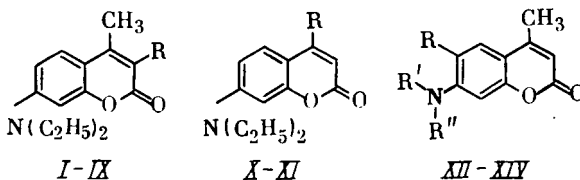


Схема 2.

I—IX, где I — R=H; II — R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; III — R=i — C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; IV — R=CH<sub>2</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; V — R=CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>; VI — R=CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; VII — R=CH<sub>2</sub>CN; VIII — R=i; IX — R=4-метил-7-диэтиламинокумарин-3-ил; X, XI, где X — R=H; XI — RNH<sub>2</sub>; XII—XIV, где XII — R=R'=R''=H; XIII — R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R''=H; XIV — R=R'=H, R''=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

кулярный ион фрагментирует по двум основным направлениям (пути А и Б, схема 3). В обоих случаях уже на первой стадии затрагивается диэтиламиногруппа в положении 7. Основное направление фрагментации (путь А) заключается в разрушении в молекулярном ионе  $\Phi_1$  ( $m/z$  231) 7-диэтиламиногруппы в результате последовательного выброса частиц  $\text{CH}_3$  и образования  $\Phi_2$  ( $m/z$  216) и  $\text{C}_2\text{H}_4$ , что, в свою очередь, приводит к образованию иона  $\Phi_3$  ( $m/z$  188). Последний после выброса частицы  $\text{CH}_3$  претерпевает обычную «кумариновую фрагментацию»  $\Phi_3 \rightarrow \Phi_4$  ( $m/z$  159)  $\rightarrow \Phi_5$  ( $m/z$  131)  $\rightarrow \Phi_6$  ( $m/z$  103), приводящую к тропилиевому катиону  $\Phi_6$ , либо отщепляет группы  $\text{CONH}$  и  $\text{CH}_2\text{N}$ , вследствие чего при участии иона  $\Phi_7$  ( $m/z$  159) образуется ион  $\Phi_5$ . Соотношение интенсивностей изомерных ионов  $\Phi_4$  и  $\Phi_7$  в масс-спектре высокого разрешения равно 4:1, следовательно, фрагментация по пути  $\Phi_5 \rightarrow \Phi_7 \rightarrow \Phi_5 \rightarrow \Phi_6$  является доминирующей.

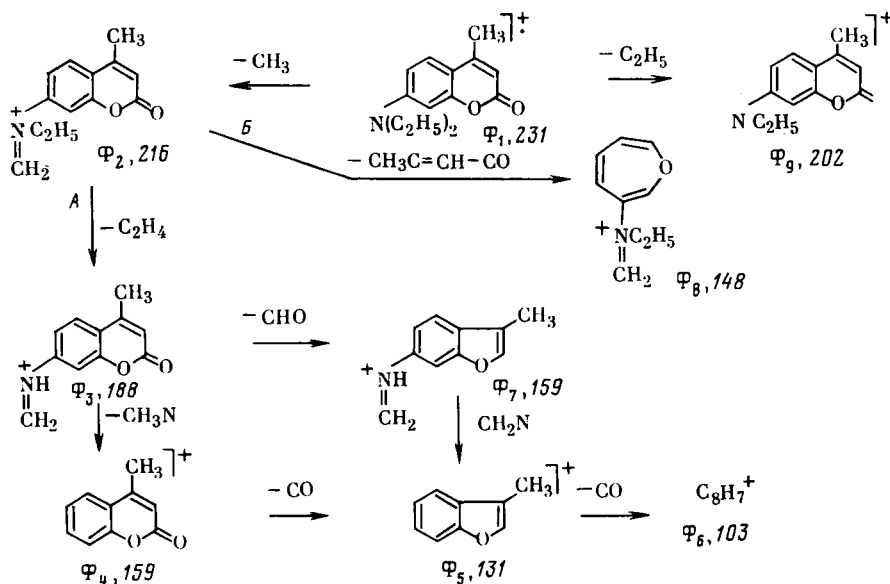


Схема 3.

Меньшее значение имеет процесс расщепления пиринового цикла в ионе  $\Phi_2$  (путь Б), в итоге образуется ион  $\Phi_8$  ( $m/z$  148). Зафиксирован также малоинтенсивный ион  $\Phi_9$  ( $m/z$  202) как результат элиминирования из молекулярного иона этильной группы. Структура ионов  $\Phi_3$ — $\Phi_8$  была подтверждена с помощью масс-спектров высокого разрешения. Ниже приводятся данные о масс-спектре высокого разрешения 4-метил-7-диэтиламинокумарина.

| Найденная точная масса иона | Расчетная масса иона | Состав иона                             |
|-----------------------------|----------------------|---|
| 188,0716                    | 188,0711             | $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}_2$ |
| 159,0672 (4)                | 159,0684             | $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}$      |
| 159,0432 (1)                | 159,0446             | $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2$     |
| 148,0740                    | 148,0762             | $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}$      |
| 131,0490                    | 131,0497             | $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}$          |
| 103,0548                    | 103,0547             | $\text{C}_8\text{H}_7$                  |

Таким образом, диссоциации кумариновой структуры в 7-диэтиламинокумаринах, как правило, предшествует фрагментация,

затрагивающая оба этильных заместителя 7-диэтиламиногруппы.

Все изученные нами 7-диэтиламинокумарины (I—XI) можно разделить на две группы: 1-я — распад обоих алкильных заместителей диэтиламиногруппы предшествует фрагментации заместителей в положении 3 и пириновой части молекулы кумарина (тип I); 2-я — фрагментация диэтиламиногруппы конкурирует с диссоциацией заместителя в положении 3 и пириновой части молекулы (тип II).

К 1-й группе относятся соединения I, II, X, XI. Фрагментация соединения II по типу I, протекающая через ионы  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  ( $m/z$  292),  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_4]^+$  ( $m/z$  264) и т. д. (схема 3), свидетельствует о достаточной прочности  $\text{C}-\text{S}$  связи фенил — положение 3 кумарина, по-видимому, вследствие наличия непрерывной системы сопряженных связей. Фрагментация соединения X аналогична кумарину I (табл. 1). Диссоциативная ионизация соединения XI также

протекает строго по типу I, при этом образуются ионы  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  ( $m/z$  217),  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_4]^+$  ( $m/z$  189) и т. д. Фрагментация аминогруппы в положении 4 соединения XI не обнаружена, что свидетельствует о большей устойчивости связи  $\text{C}-\text{N}$  в положении 4, чем в положении 7. Последнее, вероятнее всего, объясняется способностью 4-аминокумаринов к кетиминной таутомерии.

Наиболее интенсивные пики в масс-спектрах соединений I, II, X, XI у молекулярных ионов и ионов  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  — относительная интенсивность 50—100% (табл. 1).

Итак, условием фрагментации изученных 7-диэтиламинокумаринов по типу I является отсутствие заместителя в положении 3 либо наличие в этом положении заместителя, достаточно стабильного по отношению к действию ЭУ и жестко связанного с фрагментом кумарина.

Ко 2-й группе относятся соединения III—IX. Фрагментация соединений III—VI на-

Характеристические пики ионов соединений I—III, X, XI (m/z)

| Соединение | M           | M-CH <sub>2</sub> | M-CH <sub>2</sub> -<br>-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | M-CH <sub>2</sub> -<br>-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -COH | M-CH <sub>2</sub> -<br>-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>-COH-<br>-CH <sub>2</sub> N | M-CH <sub>2</sub> -<br>-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>-CH <sub>2</sub> N-<br>-COH-CO |
|------------|-------------|-------------------|---|--|--|---|
| I          | 231<br>(47) | 216<br>(100)      | 188<br>(29)   | 159<br>(И)   | 131<br>(8)   | 103<br>(10)   |
| II         | 307<br>(94) | 292<br>(100)      | 264<br>(19)   | 235<br>(17)  | 207<br>(90)  | 179<br>(8)  |
| III        | 273<br><95) | 258<br>(100)      | 230<br>(12)   |  |  |   |
| X          | 217<br>(69) | 202<br>(100)      | 174<br>(99)   | 145<br>(63)  | 117<br>(41)  | 91<br>(24)  |
| XI         | 232<br>(50) | 217<br>(100)      | 189<br>(26)   | 160<br>(8)   | 131<br>(5)   | 104<br>(6)  |

Примечание. Здесь и в табл. 2—4 в скобках дана относительная интенсивность пиков.

Таблица 2

Характеристические пики ионов соединений III—VI (m/z)

| Соединение | M           | M-CH <sub>2</sub> | M-CH <sub>2</sub> -<br>-OCH <sub>2</sub> | M-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> | M-R+CH <sub>2</sub> | M-R         |
|------------|-------------|-------------------|--|---------------------------------|---------------------|-------------|
| III        | 273<br>(95) | 258<br>(100)      |  |                                 |                     | 230<br>(12) |
| IV         | 349<br>(27) |                   |  | 272<br>(8)                      | 244<br>(100)        |             |
| V          | 287<br>(30) | 272<br>(4)        |  |                                 | 244<br>(100)        |             |
| VI         | 317<br>(77) | 302<br>(87)       | 372<br>(6)                               |                                 | 244<br>(100)        |             |

Примечание. R — заместитель в положении 3.

Таблица 3

Фрагментация ионов M-R (Φ<sub>11</sub>) и M-R+CH<sub>2</sub> (Φ<sub>12</sub>) под действием ЭУ (m/z)

| Соединение | Φ <sub>11</sub> | Φ <sub>12</sub> | Φ-CH <sub>2</sub> | Φ-CH <sub>2</sub> -<br>-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | Φ-CH <sub>2</sub> -<br>-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -COH | Φ-CH <sub>2</sub> -<br>-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>-COH-<br>-CH <sub>2</sub> N | Φ-CH <sub>2</sub> -<br>-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>-CH <sub>2</sub> N-<br>-COH-CO |
|------------|-----------------|-----------------|-------------------|---|--|--|---|
| III        | 230<br>(12)     |                 | 214<br>(20)       | 186<br>(12)   | 158<br>(Ю)   | 129<br>(6)   |   |
| IV         |                 | 244<br>(100)    | 229<br>(II)       | 200<br>(27)   | 172<br>(12)  | 144<br>(9)   | 115<br>(10)   |
| V          |                 | 244<br>(100)    | 229<br>(5)        | 200<br>(24)   | 172<br>(12)  | 144<br>(8)   | 115<br>(7)  |
| VI         |                 | 244<br>(100)    | 229<br>(6)        | 200<br>(32)   | 172<br>(13)  | 144<br>(9)   | 115<br>(9)  |
| IX         | 231<br>(13)     |                 | 216<br>(24)       | 188<br>(33)   | 160<br>(9)   | 132<br>(6)   | 104<br>(7)  |

чинается с деградации или отрыва заместителя в положении 3 (табл. 2). Так, например, фрагментация соединения III протекает через ионы Φ<sub>10</sub> (m/z 258), Φ<sub>11</sub> (m/z 230). Ион Φ<sub>11</sub> в дальнейшем распадается аналогично соединению I (табл. 3). Вместе с тем и само соединение III (схема 4) фрагментирует по типу I (табл. 1).

Фрагментация соединений IV, V, VI носит однотипный характер — деградация заместителя в положении 3 (табл. 2), что в конечном итоге приводит к образованию иона Φ<sub>12</sub> (m/z 244), который диссоциирует аналогично соединению I (табл. 3; схема 5).

Такой характер фрагментации соединений,

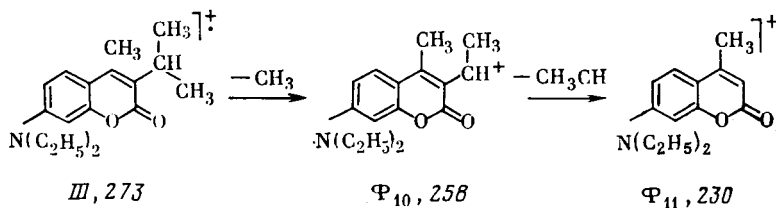


Схема 4.

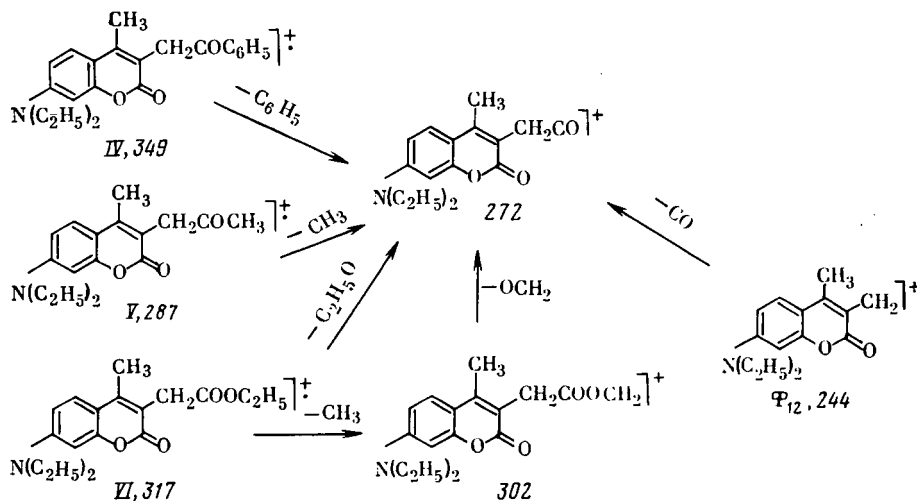


Схема 5.

по-видимому, обусловлен особой устойчивостью промежуточного иона  $\Phi_{12}$ , который может стабилизироваться в результате прямого сопряжения заместителей в положениях 7 и 3 (схема 6), что подтверждается высокой интенсивностью (~ 100 %) пиков ионов  $\Phi_{12}$  в масс-спектрах соединений IV—VI.

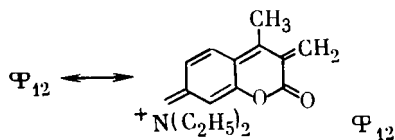


Схема 6.

Во 2-ю группу входят также соединения VII и IX, где фрагментация заместителя в

положении 3 происходит параллельно с деградацией остальной части молекулы под ЭУ. Так, фрагментация соединения VII начинается с распада диэтиламиногруппы, приводящего к образованию иона  $\Phi_{13}$  ( $m/z$  227), который, теряя CN, превращается в ион  $\Phi_{14}$  ( $m/z$  201) — аналог  $\Phi_{12}$ , распадающийся далее с синхронным выбросом частиц  $\text{CH}_2 = \text{NH}$  и COH (схема 7).

Подобным образом фрагментирует и соединение VIII, где за начавшимся распадом диэтиламиногруппы с образованием интенсивного иона  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  ( $m/z$  342) следует выброс I. Образующийся ион  $[\text{M}-\text{CH}_3-1]^+$  ( $m/z$  217) фрагментирует далее по типу I.

Фрагментация соединения IX под действием ЭУ протекает по двум направлениям: с расщеплением связи 3 — 3' и далее по типу I либо с сохранением связности двух кумариновых фрагментов при деградации

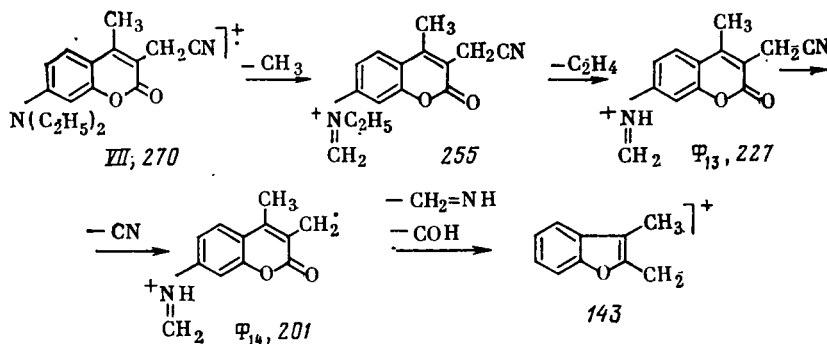


Схема 7.

аминогрупп и пириновых циклов (последнее объясняется, по-видимому, повышенной прочностью С — С связи 3 — 3' в результате сопряжения). Предполагаемая фрагментация соединения IX представлена на схеме 8.

меньшее значение (относительная интенсивность обычно в пределах 10 %), они происходят на более глубоких стадиях деструкции молекулы.

Наиболее полные данные о масс-спектрах соединений I—XIV приведены в табл. 4.

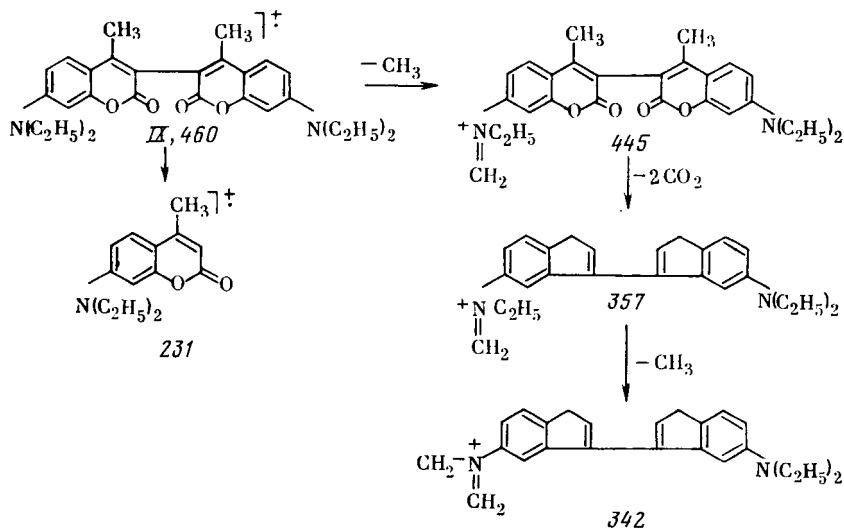


Схема 8.

Для более детального понимания роли диэтиламиногруппы в процессе фрагментации 7-диэтиламинокумаринов (I—XI) мы изучили также поведение в условиях ЭУ соединений XII—XIV, не имеющих диэтиламиногруппы в положении 7. Оказалось, что соединение XII со свободной аминогруппой вначале фрагментирует аналогично незамещенному кумарину с двукратным выбросом CO (*m/z* соответственно 147 и 119) и последующим отрывом аминогруппы. Фрагментация соединений XIII и XIV, имеющих заместитель  $\text{NHC}_2\text{H}_5$  в положении 7, фактически представляет собой сокращенный вариант фрагментации соединения I, затрагивающий моноалкилированную 7-аминогруппу (схема 9).

Итак, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

фрагментация 7-этиламинокумаринов, не имеющих в положении 3 алкильного заместителя, начинается с распада 7-алкиламиногруппы; наиболее характеристичным является образование ионов  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ,  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ ,  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_4-\text{COH}]^+$ , на более поздних стадиях происходит выброс фрагментов CO или  $\text{CH}_2\text{N}$ ;

фрагментация диэтиламинокумаринов, имеющих в положении 3 алкильный заместитель, вначале может сопровождаться его распадом вследствие склонности к образованию катионов типа  $\Phi_{11}$  или  $\Phi_{12}$ , стабилизированным прямым сопряжением в системе атом азота — атом  $\text{C}_3$ ;

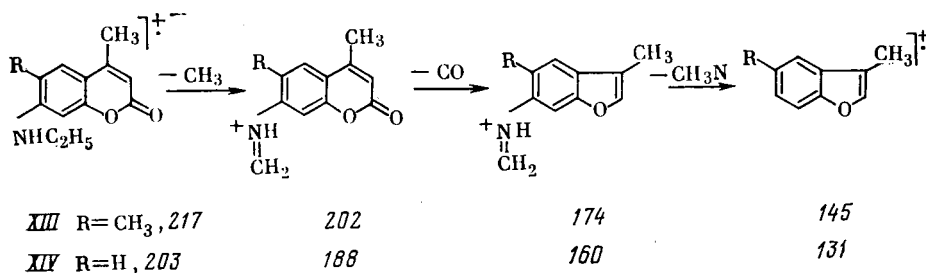


Схема 9.

Анализируя данные табл. 1—3, можно прийти к выводу, что наиболее характеристичными направлениями фрагментации в исследованных 7-аминокумарилах являются процессы отщепления групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{CH}_2\text{N}$  (относительная интенсивность превышает обычно 10%) из диэтиламинофрагмента; процессы элиминирования частиц CO или CON из пиринового цикла имеют

заместитель в положении 3 оказывает существенное влияние на специфику фрагментации 7-аминокумаринов.

#### Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20, спектры ПМП на приборе Brucker WM, внутренний стандарт ГМДС. Масс-

Масс-спектры соединений I—XIV  
(пики ионов с интенсивностью  $\geq 5$  % к максимальной)

| Соединение | $m/z$  |
|------------|--|
| I          | 232 (7), 231 (47), 217 (20), 216 (100), 202 (26), 188 (29), 160 (5), 159 (11), 158 (8), 149 (5), 148 (5), 131 (8), 103 (10), 91 (6), 77 (13), 57 (6), 51 (8), 43 (6), 41 (6)   |
| II         | 308 (21), 307 (94), 293 (23), 292 (100), 278 (2), 264 (20), 236 (5), 235 (17), 234 (9), 208 (6), 207 (9), 179 (8), 178 (11), 153 (7), 115 (6), 77 (5)  |
| III        | 274 (18), 273 (95), 272 (7), 259 (49), 258 (100), 244 (6), 230 (12), 228 (7), 218 (8), 214 (20), 207 (7), 200 (9), 192 (19), 186 (13), 158 (10), 149 (5), 129 (5), 128 (6), 121 (6), 115 (10), 91 (6), 77 (8), 65 (7)  |
| IV         | 350 (6), 349 (27), 273 (9), 271 (8), 270 (30), 258 (27), 256 (15), 255 (96), 245 (29), 244 (100), 229 (5), 216 (8), 214 (6), 201 (5), 200 (27), 172 (12), 144 (9), 128 (6), 115 (10), 105 (17), 78 (5), 77 (24), 51 (10)   |
| V          | 288 (6), 287 (30), 272 (4), 258 (7), 245 (26), 244 (100), 229 (5), 201 (5), 200 (24), 172 (12), 149 (13), 144 (8), 130 (7), 128 (6), 115 (8), 93 (6)   |
| VI         | 318 (8), 317 (77), 303 (15), 302 (87), 272 (6), 243 (21), 244 (100), 229 (6), 214 (6), 201 (7), 200 (32), 171 (13), 128 (14), 115 (9), 114 (7), 91 (7), 77 (77), 57 (13)   |
| VII        | 271 (6), 270 (32), 256 (15), 255 (72), 227 (10), 201 (5), 143 (14), 136 (13), 135 (100), 69 (14), 57 (8), 57 (7), 55 (7), 53 (6), 52 (17), 51 (73)   |
| VIII       | 358 (10), 357 (74), 343 (15), 342 (100), 314 (8), 217 (30), 216 (7), 203 (10), 202 (73), 174 (21), 159 (7), 158 (5), 146 (5), 145 (6), 144 (6), 130 (13), 103 (5), 102 (8), 103 (5), 102 (7), 89 (8), 77 (9), 63 (8), 51 (5)   |
| IX         | 461 (5), 460 (31), 446 (9), 445 (31), 357 (13), 342 (17), 337 (6), 231 (13), 218 (39), 217 (99), 216 (24), 215 (11), 204 (10), 203 (84), 202 (99), 189 (19), 188 (33), 187 (12), 186 (5), 176 (5), 175 (48), 174 (100), 173 (10,4), 172 (11), 160 (9), 146 (30), 118 (24), 104 (7), 91 (16), 72 (23), 63 (27), 59 (35), 55 (22), 51 (15), 50 (6) |
| X          | 218 (19), 217 (100), 216 (30), 204 (12), 203 (100), 202 (100), 188 (26), 187 (10), 186 (7), 175 (32), 174 (99), 173 (20), 172 (17), 160 (18), 159 (14), 158 (5), 146 (56), 145 (64), 144 (40), 132 (13), 118 (42), 117 (41), 108 (14), 104 (10), 101 (11), 91 (24), 90 (27), 89 (93), 77 (37), 65 (15), 63 (58), 52 (13), 51 (33), 50 (11)       |
| XI         | 233 (7), 232 (50), 218 (15), 217 (100), 204 (6), 202 (5), 189 (26), 188 (6), 175 (10), 160 (8), 150 (6), 147 (10), 131 (5), 122 (5), 104 (6), 77 (6)   |
| XII        | 176 (17), 175 (100), 174 (8), 148 (23), 147 (100), 146 (62), 120 (10), 119 (93), 118 (60), 117 (20), 116 (5), 104 (16), 93 (8), 91 (39), 90 (10), 89 (16), 77 (22), 73 (14), 65 (29), 54 (9), 52 (31), 51 (35)   |
| XIII       | 218 (13), 217 (90), 216 (10), 203 (15), 202 (100), 189 (12), 188 (9), 178 (11), 174 (48), 160 (12), 145 (6), 117 (9), 115 (11), 91 (11), 77 (12), 65 (10), 51 (9), 41 (5)  |
| XIV        | 204 (23), 203 (100), 202 (33), 189 (33), 188 (100), 179 (15), 175 (16), 174 (9), 161 (8), 160 (64), 146 (10), 132 (8), 131 (9), 130 (5), 104 (5), 103 (15), 102 (7), 91 (12), 80 (7), 77 (24), 65 (12), 63 (10), 51 (16), 50 (7)   |

спектры получены на приборе Varian MAT-311 А, использована техника прямого ввода образца в ионный источник. Условия съемки приведены в работе [4].

Выделение продуктов реакции осуществляли колоночной хроматографией на силикагеле «Silpearl UV-254» в системе гексан — ацетон (3: 1). Чистоту веществ контролировали с помощью ТСХ на пластинках «Silufol UV-254».

3-Изопропил-4-метил-7-диэтиламинокумарин (III). Смесь 8,25 г (50 ммоль) м-диэтиламинофенола, 17,2 г (100 ммоль) изопропилацетоуксусного эфира, 1,36 г (10 ммоль)  $ZnCl_2$  и 100 мг цинковой пыли нагревают до  $160^\circ$  в течение 2,5 ч, затем нейтрализуют насыщенным водным раствором карбоната натрия, экстрагируют этилацетатом ( $3 \times 20$  мл). Органический слой упаривают, остаток хроматографируют, собирая фракции с  $R_f$  0,65. Получают 2,7 г (выход 19,8 %) соединения III, т. пл.  $46-48^\circ$  (гексан—ацетон). ИК-

спектр (KBr):  $1713 \text{ см}^{-1}$  ( $C=O$ ). Спектр ПМР (ацетон —  $d_6$ ): 7,30 (1H, д,  $J = 9,0 \text{ Гц}$ ,  $H^5$ ), 6,47 (1H, дд,  $J_1 = 9,0 \text{ Гц}$ ,  $J_2 = 2,7 \text{ Гц}$ ,  $H^6$ ), 6,23 (1H, д,  $J = 2,7 \text{ Гц}$ ,  $H^8$ ), 3,30 (4H, к,  $J = 6,0 \text{ Гц}$ ,  $2CH_2$ ), 3,29 (1H, м, CH), 2,25 (3H, с,  $CH_3$ ), 1,27 (6H, д,  $J = 6,0 \text{ Гц}$ ,  $2CH_3$ ), 1,09 (6H, т,  $J = 6,0 \text{ Гц}$ ,  $2CH_3$ ).

3-Фенацил-4-метил-7-диэтиламинокумарин (IV). Смесь 8,25 г (50 ммоль) м-диэтиламинофенола, 14,8 г (60 ммоль) фенацилацетоуксусного эфира, 1,36 г (10 ммоль)  $ZnCl_2$  и 100 мг цинковой пыли нагревают до  $140^\circ$  в течение 4 ч, нейтрализуют насыщенным водным раствором карбоната натрия, экстрагируют этилацетатом ( $3 \times 20$  мл). Органический слой упаривают, остаток хроматографируют, собирая фракции с  $R_f$  0,3. Получают 3,14 г (выход 18 %) соединения IV, т. пл.  $77^\circ$  (MeOH), ИК-спектр (KBr):  $1690 \text{ см}^{-1}$  ( $C = O$ ),  $1680 \text{ см}^{-1}$  ( $C=O$ ). Спектр ПМР ( $CDCl_3$ ): 8,01 (2H, м, орто-CH), 7,41 (3H, м,

3СН), 7,30 (1Н, д, J=9,8 Гц, Н<sup>5</sup>), 6,55 (1Н, дд, J<sub>1</sub>=9,8 Гц, J<sub>2</sub>=2,8 Гц, Н<sup>6</sup>), 6,48 (1Н, д, J=2,8 Гц, Н<sup>8</sup>), 4,27 (2Н, с, СН<sub>2</sub>СО), 3,37 (4Н, к, J=6,3 Гц, 2СН<sub>2</sub>), 2,25 (3Н, с, СН<sub>3</sub>), 1,12 (6Н, т, J=6,3 Гц, 2СН<sub>3</sub>).

3 - Ацетонил - 4 - метил - 7 - диэтиламинокумарин (V). Смесь 8,25 г (50 ммоль) м-диэтиламинофенола, 11 г (60 ммоль) ацетонилацетоуксусного эфира и 5,8 г (20 ммоль) Ti (Ovц)<sub>4</sub> нагревают до 150° в течение 2,5 ч, хроматографируют, собирая фракции с R<sub>f</sub> 0,35. Получают 3,42 г (выход 24 %) соединения V, т. пл. 87° (гексан — ацетон). ИК-спектр (KBr): 1713 см<sup>-1</sup> (C=O), 1680 см<sup>-1</sup> (C=O). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 7,25 (1Н, д, J=9,0 Гц, Н<sup>5</sup>), 6,47 (1Н, дд, J<sub>1</sub>=9,0 Гц, J<sub>2</sub>=2,2 Гц, Н<sup>6</sup>), 6,37 (1Н, д, J=2,2 Гц, Н<sup>8</sup>), 3,65 (2Н, с, СН<sub>2</sub>), 3,30 (4Н, к, J=6,9 Гц, 2СН<sub>2</sub>), 2,18 (3Н, с, СН<sub>3</sub>), 1,12 (6Н, т, J=6,9 Гц, 2СН<sub>3</sub>).

3 - Карбэтоксиметил - 4 - метил - 7 - диэтиламинокумарин (VI). Смесь 8,25 г (50 ммоль) м-диэтиламинофенола, 12 г (60 ммоль) ацетонарного эфира, 1,36 г (10 ммоль) ZnCl<sub>2</sub> и 100 мг цинковой пыли нагревают до 140° в течение 4 ч, затем нейтрализуют насыщенным водным раствором карбоната натрия, экстрагируют этилацетатом (3×20 мл). Органический слой упаривают, остаток хроматографируют, собирая фракции с R<sub>f</sub> 0,32. Получают 3,0 г (выход 19 %) соединения VI, т. пл. 107° (гексан — ацетон). ИК-спектр (KBr): 1720 см<sup>-1</sup> (C=O), 1701 см<sup>-1</sup> (C=O). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 7,40 (1Н, д, J=9,0 Гц, Н<sup>5</sup>), 6,59 (1Н, дд, J<sub>1</sub>=9,0 Гц, J<sub>2</sub>=3,0 Гц, Н<sup>6</sup>), 6,48 (1Н, д, J=3,0 Гц, Н<sup>8</sup>), 4,14 (2Н, к, J=7,0 Гц, СН<sub>2</sub>), 3,65 (2Н, с, СН<sub>2</sub>), 3,39 (4Н, к, J=7,0 Гц, 2СН<sub>2</sub>), 2,31 (3Н, с, СН<sub>3</sub>), 1,26 (3Г, т, J=7,0 Гц, СН<sub>3</sub>), 1,19 (6Н, т, J=7,0 Гц, 2СН<sub>3</sub>).

7 - Диэтиламинокумарин (X). Смесь 8,25 г (50 ммоль) м-диэтиламинофенола, 13,4 г (100 ммоль) яблочной кислоты и 12 мл серной кислоты нагревают до 160° в течение 3 ч, нейтрализуют NaOH, экстрагируют СН<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×20 мл). Органический слой упаривают, остаток хроматографируют, собирая фракции с R<sub>f</sub> 0,4. Получают 2,3 г (выход 21 %) соединения X, т. пл. 90° (гексан — ацетон). ИК-спектр (KBr): 1710 см<sup>-1</sup> (C=O). Спектр ПМР (ацетон — d<sub>6</sub>): 7,56 (1Н, д, J=9,3 Гц, Н<sup>4</sup>), 7,23 (1Н, д, J=9,0 Гц, Н<sup>5</sup>), 6,55 (1Н, дд, J<sub>1</sub>=9,0 Гц, J<sub>2</sub>=2,9 Гц, Н<sup>6</sup>), 6,37 (1Н, д, J=2,9 Гц, Н<sup>8</sup>), 5,80 (1Н, д, J=9,3 Гц, Н<sup>3</sup>), 3,37 (4Н, к, J=6,6 Гц, 2СН<sub>2</sub>), 1,09 (6Н, т, J=6,6 Гц, 2СН<sub>3</sub>). Найдено: С 71,83; Н 7,05; N 6,43, С<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено: С 71,86; Н 6,96; N 6,45.

4 - Амино - 7 - диэтиламинокумарин (XI). Смесь 8,25 г (50 ммоль) м-диэтиламинофенола, 15 г (120 ммоль) циануксусного эфира, 1,36 г (10 ммоль) ZnCl<sub>2</sub> и 100 мг цинковой пыли нагревают до 130° в течение 6 ч, затем выливают спиртовой раствор смеси в 500 мл воды. Выпавший осадок отделяют, растворяют его в ацетоне, не растворившиеся при этом кристаллы отфильтровывают, получая 5,1 г (выход 44 %) соединения XI, которое возгоняется в вакууме (1 мм рт. ст.) при 280°. ИК-спектр (KBr): 3400, 3210, 1590 (NH<sub>2</sub>) и 1640 см<sup>-1</sup> (C=O). Спектр ПМР (ДМСО — d<sub>6</sub>): 7,35 (1Н, д, J=9,1 Гц, Н<sup>5</sup>), 6,71 (2Н, м, NH<sub>2</sub>), 6,28 (1Н, дд, J<sub>1</sub>=9,1 Гц, J<sub>2</sub>=2,6 Гц, Н<sup>6</sup>), 6,09 (1Н, д, J=2,6 Гц, Н<sup>8</sup>), 4,63 (1Н, с, Н<sup>3</sup>), 3,26 (4Н, к, J=7,0 Гц, 2СН<sub>2</sub>), 2,00 (3Н, с, СН<sub>3</sub>), 1,06 (6Н, т, J=7,0 Гц, 2СН<sub>3</sub>). Найдено: С 67,60; Н 7,17; N 11,79, С<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено: С 67,62; Н 6,94; N 12,06.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вульфсон Н. С., Головкина Л. С. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 1308. — 2. Вульфсон Н. С., Зарецкий В. И., Заикин В. Г. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, с. 2215. — 3. Денисов Л. К., Ужинов Б. М. — Химия гетероциклических соединений, 1980, № 6, с. 723. — 4. Ключев Н. А., Куратов П. Б., Александров Г. Г., Грандберг И. И. Химия гетероциклических соединений, 1982, № 6, с. 775. — 5. Педаш Ю. Ф., Педаш В. Ф., Лузанов А. В., Дзюбенко М. И. Электронное строение возбужденных состояний

молекулы кумарина в полупирической модели. — Харьков: Ин-т радиофиз. и электрон. АН УССР, 1977, препринт № 84, с. 18. — 6. Шибряева Л. С., Микая А. И., Заикин В. Г. — Журн. общей химии, 1980, т. 50, вып. 4, с. 940. — 7. Шибряева Л. С., Ушакова Р. Л., Микая А. И., Заикин В. Г. — Журн. общей химии, 1980, т. 50, вып. 11, с. 2607. — 8. Вагнер С. С., Occolowitz J. L. — Austr. J. Chem., 1964, vol. 17, p. 975. — 9. Мерггер С. — Bull. Soc. Chim., 1969, No 12, p. 979.

Статья поступила 23 января 1986 г.