

УДК 547.814

ЯМР ^{13}C - и ПМР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ 7-АМИНОКУМАРИНОВ

М. А. КИРПИЧЕНОК, И. И. ГРАНДБЕРГ, Л. К. ДЕНИСОВ,
Л. М. МЕЛЬНИКОВА

(Кафедра органической химии)

В настоящее время изучение ЯМР ^{13}C -химических сдвигов разнообразных кумаринов представляет собой отдельное спектроскопическое направление [4]. Между тем данные о 7-аминокумаринах практически отсутствуют. Однако сейчас именно эти производные вызывают особый интерес в химии кумаринов, поскольку они составляют группу перспективных красителей для лазеров с непрерывным спектром действия [2].

В данной работе приводятся сведения о ЯМР ^{13}C - и ПМР-спектрах 10 замещенных 7-аминокумаринов (схема 1) — наиболее важных красителях этого класса [2].

сняты спектры с полной развязкой от протонов. В дальнейшем при отнесении сигналов для некоторых кумаринов применяли методику монорезонанса [14]. В отдельных случаях для более качественной оценки констант спин-спинового взаимодействия ^{13}C — ^1H использовали технику монорезонанса в режиме «gated» [6], позволяющую значительно улучшить отношение сигнала к шуму в результате усиления ядерного эффекта Оверхаузера.

Спектры ПМР были сняты в тех же растворителях и на том же приборе. В качестве внутреннего стандарта использовали ТМС.

Экспериментальная часть

Все изученные 7-аминокумарины были синтезированы и очищены согласно методике [1]. Спектры ЯМР ^{13}C получены на приборе «WM-250» в импульсном режиме с Фурье-преобразователем на рабочей частоте 62,90 МГц. Растворителем служила смесь CDCl_3 : $\text{CCl}_4 = 1 : 1$. Первоначально были

ЯМР ^{13}C -химические сдвиги и влияние заместителей в 7-аминокумаринах

Для удобства сопоставления с имеющимися литературными данными [4] в табл. 1 отдельно систематизированы ЯМР ^{13}C -химические сдвиги атомов углерода соединений (1) — (10).

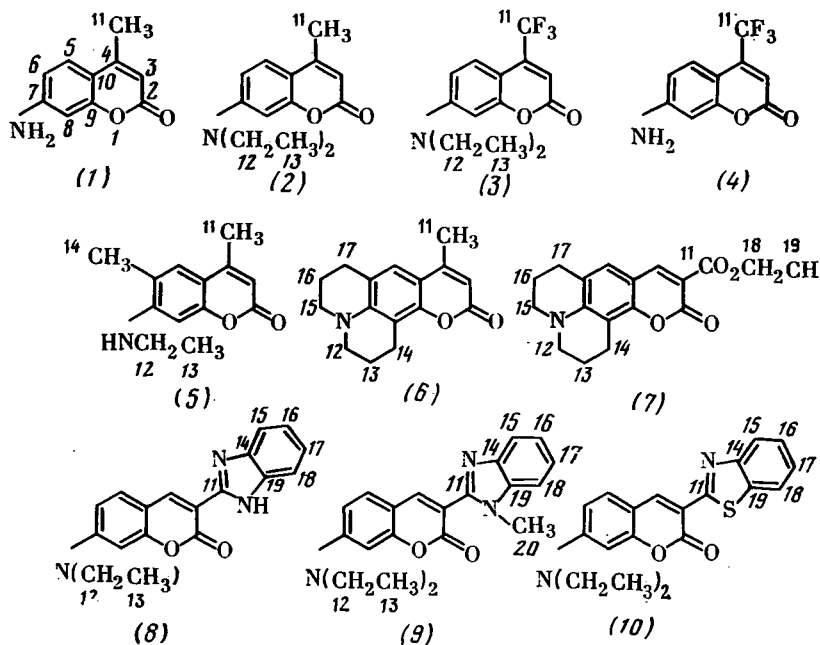


Схема 1.

ЯМР ^{13}C -химические сдвиги в 7-аминокумаринах (1) — (10) (м. д., стандарт ТМС)

Соединение	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
(1)	160,4	108,1	152,2	124,9	110,6	151,4	99,1	155,1	110,1
(2)	161,4	108,2	152,1	125,4	109,0	150,4	97,8	156,1	109,2
(2)*	161,6	108,0	152,5	125,0	108,0	150,1	97,1	155,5	108,4
(3)	159,7	108,2	141,5	126,1	109,2	151,1	98,0	157,2	102,6
(4)	159,6	108,6	141,5	126,3	109,3	150,9	98,4	157,3	103,0
(5)	161,9	109,1	152,6	125,0	118,4	149,6	96,1	154,8	109,5
(6)	162,2	107,8	150,8	121,4	117,6	145,4	106,4	152,7	108,6
(7)	157,5	108,5	148,7	126,8	118,7	148,1	107,7	153,5	105,9
(8)	161,9	108,2	142,5	130,5	110,0	151,9	97,0	156,8	108,9
(9)	159,8	111,4	146,0	130,0	109,4	151,8	97,4	157,7	108,8
(10)	160,7	113,1	141,8	130,7	109,9	152,0	97,3	157,1	108,9

* По данным [11].

Отнесение химических сдвигов ЯМР ^{13}C в 7-аминокумаринах. Применение аддитивных схем. В целях изучения сходимости полученных нами сдвигов не превышают 0,5—0,8 м. д. и лишь значение химического сдвига атома С—6 (109,0) несколько выше литературного (108,0).

Таблица 2

Инкременты заместителей в производных кумарина (м. д.)

Заместитель	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	Литературный источник
3 — COOH	-3,2	1,8	4,9	2,2	0,5	2,6	-0,2	0,7	-0,7	[1]
4 — CH ₃	0,1	-1,3	8,7	-3,5	-0,2	-0,1	0,5	-0,4	1,2	[6]
4 — CF ₃	-1,6	-1,3	-1,9	-2,8	0,0	0,6	0,7	0,7	-6,3	*
6 — CH ₃	0,5	0,1	-0,2	-0,3	9,7	1,0	0,1	-1,7	-0,2	[6]
7 — NH ₂	-0,1	-7,0	-0,1	0,3	-13,6	19,7	-17,8	1,6	-9,9	*
7 — NH ₂	3,2	-6,8	1,6	1,4	-11,8	20,7	-15,9	2,7	-8,5	[6]
7 — OCH ₃	0,4	-3,7	-0,3	0,6	-12,3	30,8	-15,8	1,7	-6,5	[6]
7 — N(C ₂ H ₅) ₂	0,9	-6,9	-0,2	0,8	-15,2	18,7	-19,1	2,6	-10,8	*

* Настоящая работа.

результатов с известными в литературе мы воспроизвели описанный [13] ЯМР ^{13}C -спектр 4-метил-7-диэтиламинокумарина (2). Из табл. 1 следует, что для большинства атомов углерода расхождения в химических

Согласно имеющимся сведениям [4], химические сдвиги 4,7-дизамещенных кумаринов с высокой точностью воспроизводятся аддитивными схемами. Учитывая это обстоятельство, мы решили обратную задачу — вычис-

Таблица 3

Различия между рассчитанными и экспериментальными значениями химических сдвигов ЯМР ^{13}C в 7-аминокумаринах (5) — (10) (м. д.)

Соединение	Расчетная модель	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
(5)	3,6-диметил-7-диэтиламинокумарин	0,4	0,8	0,7	-0,1	-0,3	-1,8	-1,8	0,4	0,5
(6)	4,6,8-триметил-7-диэтиламинокумарин	-0,2	-0,4	-1,3	-1,2	-0,7	-7,4	-1,4	-0,1	-0,2
(7)	6,8-диметил-3-карбоксы-7-диэтиламинокумарин	-1,6	-2,8	0,4	-1,5	-0,3	-7,4	-0,6	-0,4	-1,0
(8)	7-диэтиламинокумарин	0,4	-1,5	-0,9	1,6	0,8	1,4	-0,3	0,3	-0,1
(9)	То же	-1,7	1,9	2,6	1,1	0,2	1,3	0,1	1,2	-0,2
(10)	»	-0,8	3,6	-1,6	1,8	0,7	1,5	0,0	0,6	-0,1

лили инкременты для 7-амино- и 7-диэтиламиногрупп в кумаринах исходя из соответствующих 4-метил-7-аминопроизводных (1) и (2). Эти результаты, а также значения инкрементов непосредственно для 7-аминокумарина [7] приведены в табл. 2. Мы полагаем, что вычисленные нами косвенным путем значения инкрементов наиболее пригодны для расчетных целей, поскольку они позволяют правильно предсказать химические сдвиги других 7-аминокумаринов, и, кроме того, хорошо коррелируют с аналогичными значениями для 7-метокси- (табл. 2) и 7-оксигрупп [7, 9]. При сопоставлении кумаринов (2) и (3) были также вычислены значения инкрементов 4-трифторметильной группы.

На основании вычисленных нами и опубликованных в литературе [4] данных (табл. 2) были оценены химические сдвиги кумаринов (5) — (10) путем приближенного построения их из близких фрагментов с известными инкрементами. Например, соединение (7) моделировалось как 6,8-диметил-7-диэтиламинокумарин и т. п. (табл. 3).

Судя по полученным результатам, даже в таком приближении надежность аддитивных схем довольно высокая. Так, для кумарина (5) оцененные химические сдвиги очень близки к экспериментальным. Наибольшие значения неаддитивных эффектов (2 м. д.), как и следовало ожидать [4, 9], наблюдаются лишь у орто-замещенных атомов С-7 и С-8. У кумаринов (6) и (7) различия между подавляющим большинством рассчитанных значений химических сдвигов и экспериментальными значениями не превышают 1,5 м. д. Напротив, существенный сдвиг в сильные поля сигналов С-7 ($\Delta \sim -7$ м. д.) в этих кумаринах выглядит аномалией и будет объяснен ниже.

Интересно отметить, что результаты оценки химических сдвигов кумаринов (8) — (10) по модели монозамещенного 7-диэтиламинокумарина неожиданно вполне удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным, расхождение для большинства сигналов не превышает 1—2 м. д. Этот довольно необычный факт указывает на слабое влияние бензимидазольного или бензтиазольного заместителей на систему кумарина.

Использование констант спин-спинового взаимодействия $J(^{13}\text{C}-\text{X})$ в литературе неоднократно отмечалось [6] важное значение использования КССВ при отнесении сигналов в ЯМР ^{13}C -спектрах кумаринов. В первую очередь речь идет о близких константах $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$, составляющие обычно довольно узкий интервал значений в области ~ 160 Гц; исключением являются константы $^1J(\text{C}-3, \text{H}-3)$, значения которых часто превышают 170 Гц [12].

В ряду изученных 7-аминокумаринов (3), (4) и (7) — (10) область изменений $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ для атомов С-4, С-5, С-6 и С-8 составляет 155—165 Гц (табл. 4). Значения констант $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ для атомов С-3, наблюдаемые нами на примере кумаринов (3) и (4), действительно выше и составляют соответственно 170,6 и 175,5 Гц. Последнее обстоятельство было использовано, в частности, при отнесении сигналов С-3 и С-6 в указанных соединениях. Отметим, однако, что применение только КССВ $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ в

случае кумаринов (8) — (10) не позволяет надежно различить сигналы кумариновой и бензимидазольной или бензтиазольной части рассматриваемых молекул. В этой ситуации приходится прежде всего руководствоваться литературными данными о химических сдвигах указанных гетероциклов [3].

Другим полезным инструментом при отнесении сигналов ЯМР ^{13}C в 7-аминокумаринах могут служить константы спин-спинового взаимодействия через три связи $^3J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ [5]. Так, в кумарине (7) сигналы атомов С-2 и карбонильного атома углерода карбэтоксигруппы удастся отнести в первую очередь на основании характерной транс-константы $^3J(\text{C}-2, \text{H}-4)$. Аналогичная ситуация возникает при идентификации сигналов С-2 и С-11 в кумарине (10) — схема 2. Сигналы атомов С-5 и С-16, С-17 в кумаринах (8) — (10) можно различить прежде всего по значению цис-константы $^3J(\text{C}-5, \text{H}-4)$, которое значительно меньше, чем транс-константы $^3J(\text{C}-16, \text{H}-18)$ — соответственно 3,7 и $\sim 7,4$ Гц.

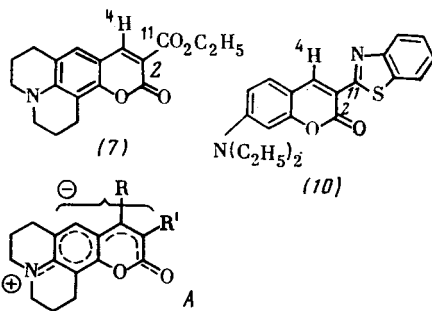


Схема 2.

7 — $^3J(\text{C}-2, \text{H}-4)$: 9,2 Гц (транс), $^3J(\text{C}-11, \text{H}-4)$: 5,0 Гц (цис); 10 — $^3J(\text{C}-2, \text{H}-4)$: 10,2 Гц (транс), $^3J(\text{C}-11, \text{H}-4)$: 5,7 Гц (цис).

Отметим, что в ряде случаев удается сделать определенные выводы, опираясь только на форму расщепления сигналов ^{13}C [7, 10]. Например, дополнительным подтверждением правильного отнесения сигналов С-6 и С-8 кумарина (7) является их практически одинаковая форма в спектрах монорезонанса. В серии изученных нами кумаринов наблюдалась также характерная мультиплетная структура сигналов С-7 и С-9 в противоположность, например, сигналам С-10. В табл. 5 даны химические сдвиги заместителей в соединениях (1) — (10).

В заключении этого раздела приведем обычный и «gated» монорезонансный спектры 4-трифторметил-7-диэтиламинокумарина (3) (рисунок). В обоих спектрах наряду с сильными расщеплениями на фторе сигналов атомов С-11 и С-4 удается обнаружить более слабые взаимодействия $^3J(\text{C}-3, \text{F})$ и $^3J(\text{C}-10, \text{F})$.

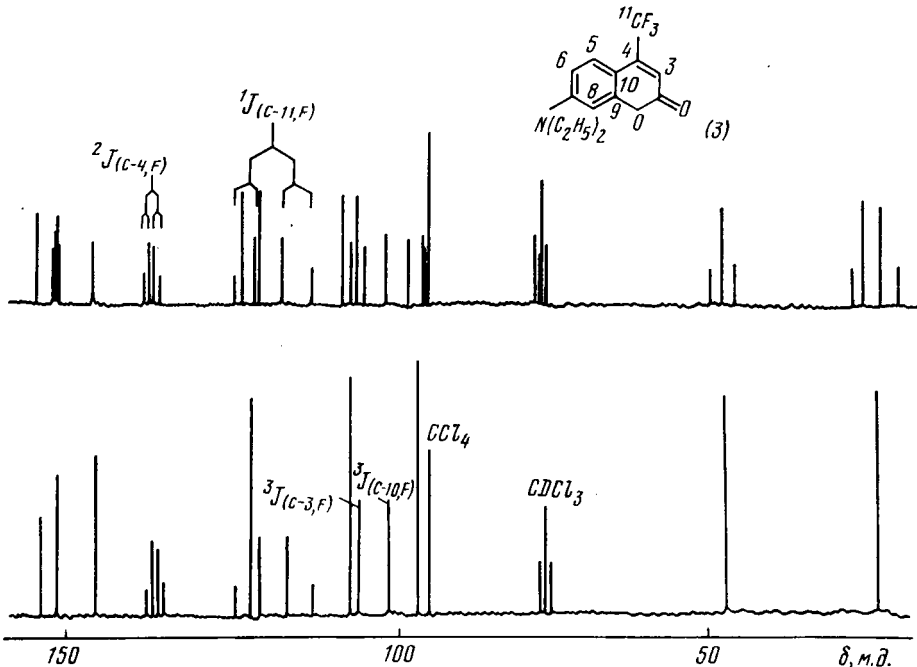
Электронные влияния заместителей в 7-аминокумаринах. Из табл. 1 и 2 можно сделать заключение, что сильное влияние 7-аминогрупп на систему кумарина прежде всего обусловлено возмущениями π -электронной плотности. С точки зрения спектроскопии ЯМР ^{13}C , это в

Константы спин-спинового взаимодействия ^{13}C -X в 7-аминокумаринах (3), (4), (7) — (10) (Гц)

Соединение	КССВ	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
(3)	$^1J_{(\text{CH})}$		170,6 <i>d</i>		162,3 <i>d</i>	161,0 <i>d</i>		161,0 <i>d</i>		
	$^nJ_{(\text{CH})}$					5,7 <i>d</i>	<i>m</i>	5,7 <i>d</i>	<i>m</i>	
	$^mJ_{(\text{CH})}$		5,1 <i>q</i>	33,3 <i>q</i>						5,6 <i>q</i>
(4)	$^1J_{(\text{CH})}$	<i>s</i>	175,5 <i>d</i>		162,3 <i>d</i>	155,4 <i>d</i>		155,4 <i>d</i>		
	$^nJ_{(\text{CH})}$	<i>s</i>				5,7 <i>d</i>	<i>m</i>	5,7 <i>d</i>	<i>m</i>	
	$^mJ_{(\text{CF})}$		5,6 <i>q</i>	31,4 <i>q</i>						5,6 <i>d</i>
(7)	$^1J_{(\text{CH})}$			162,3 <i>d</i>	157,3 <i>d</i>					
	$^nJ_{(\text{CH})}$	9,4 <i>d</i>	<i>s</i>	5,7 <i>d</i>	3,8 <i>d</i>	3,2 <i>m</i>	4,4 <i>m</i>		<i>m</i>	<i>s</i>
(8)	$^1J_{(\text{CH})}$			164,8 <i>d</i>	160,9 <i>d</i>	159,1 <i>d</i>		161,0 <i>d</i>		
	$^nJ_{(\text{CH})}$	9,3 <i>d</i>	<i>m</i>	5,6 <i>d</i>	3,7 <i>d</i>	5,6 <i>d</i>		5,6 <i>d</i>	<i>m</i>	<i>s</i>
(9)	$^1J_{(\text{CH})}$			155,1 <i>d</i>	161,3 <i>d</i>	153,5 <i>d</i>	<i>m</i>	161,0 <i>d</i>		
	$^nJ_{(\text{CH})}$	9,3 <i>d</i>	<i>m</i>	5,6 <i>d</i>	3,7 <i>d</i>	5,6 <i>d</i>	<i>m</i>	5,6 <i>d</i>	<i>m</i>	<i>s</i>
(10)	$^1J_{(\text{CH})}$			169,2 <i>d</i>	160,9 <i>d</i>	165,4 <i>d</i>		161,1 <i>d</i>		
	$^nJ_{(\text{CH})}$	10,2 <i>d</i>	<i>m</i>	5,7 <i>d</i>	3,7 <i>d</i>	5,7 <i>d</i>	<i>m</i>	5,7 <i>d</i>	<i>m</i>	<i>s</i>

первую очередь проявляется в четком альтернировании знака инкрементов в химических сдвигах по отношению к незамещенному кумарину (табл. 2). Анализ ряда полу-

эмпирических квантово-химических расчетов, например метоксикумаринов [8, 14], показывает наличие определенной корреляции между химическими сдвигами ЯМР ^{13}C и



Обычный (внизу) и "gated" монорезонансный (вверху) спектры 4-трифторметил-7-диэтиламинокумарина (3).

ЯМР ^{13}C -химические сдвиги заместителей (м. д.): в 7-аминокумаринах (1) — (10)

Соединение	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20
(1)	17,2									
(2)	18,4	44,7	12,6							
(3)	122,1	45,1	12,7							
(4)	122,1									
(5)	18,3	38,1	14,4	16,9						
(6)	18,2	49,2	21,3	20,2	49,6	27,4	20,4			
(7)	164,2	50,0	20,2	20,5	50,3	27,5	21,4	60,7	14,6	
(8)	147,9	45,0	12,4	143,5	118,8	122,4	122,6	111,0	133,6	
(9)	150,0	45,0	12,7	143,1	119,8	122,2	122,8	109,5	136,9	31,8
(10)	160,7	44,8	12,3	136,6	121,6	126,0	124,4	122,4	152,8	

такими параметрами, как порядки π -связей (P_{π}) [8] или НОМО атом-атомные поляризуемости (μ_{ij}) [12]. Более того, сопоставление химических сдвигов, вызываемых 7-метокси- и 7-аминогруппами, указывает на заметно большие электронодонорные свойства последних (табл. 2). Согласно данным табл. 1, в 7-аминокумаринах наиболее экранированными являются атомы С-3, С-6 и С-8. Увеличение π -электронной плотности в указанных положениях проявляется также и в химическом поведении 7-аминокумаринов. В частности, именно эти атомы углерода атакуются различными электрофильными реагентами. Интересно также отметить большую экранированность атома С-8 по сравнению с атомами С-6 и С-3 (табл. 1), что, вероятно, объясняется дополнительным донорным влиянием электронных пар лактоного атома О-1, которое наиболее велико в β -положении к гетероатому (для сравнения см. [7, 13]).

На наш взгляд, довольно необычная закономерность наблюдается при переходе от 7-диэтиламинокумарина (2) к циклическим аналогам (6) и (7). Фиксация атома азота в циклах приводит к существенному экранированию азота С-7 ($\Delta \sim -7$ м. д.) и небольшому (0,2—1,5 м. д.) уменьшению химических сдвигов остальных атомов углерода по сравнению с величинами, рассчитанными по аддитивной схеме (табл. 3). Для карбоксипроизводного (7) заметный сдвиг в сильное поле испытывает также сигнал атома С-3 ($\Delta = -2,8$ м. д.).

Указанные тенденции, возможно, связаны с дополнительным π - π -сопряжением в циклических кумаринах (6) и (7), что условно можно объяснить увеличением вклада биполярной структуры типа А. При переходе от кумарина (2) к соответствующим трифторметильным аналогам (3) и (4) наиболее существенно меняются сигналы С-4 ($\Delta \sim -11$ м. д.) и С-10 ($\Delta \sim 7$ м. д.). В меньшей степени затрагиваются химические сдвиги атомов С-2 ($\Delta \sim -1,5$ м. д.) и С-3 ($\Delta \sim 1,0$ м. д.); остальные сигналы сохраняются практически неизменными. В этом отношении трифторметильная группа несколько напоминает атомы галогенов [7, 11].

Наконец, последняя изученная нами группа 7-аминокумаринов (8) — (10) в положении 3 содержит гетероциклический остаток бензимидазольного или бензтиазольного типа. Как и следовало ожидать, у этих соеди-

нений отмечены различающиеся химические сдвиги лишь ближайших к заместителю атомов углерода — С-2, С-3 и С-4. Заметная разница в химических сдвигах указанных атомов в кумарине (8) и соответствующем N-метильном производном (9), возможно, объясняется внутримолекулярной водородной связью типа $-\text{N} \cdots \text{O}=\text{C}-$ в кумарине (8). Другая вероятная интерпретация наблюдающегося отклонения обсуждается в дальнейшем.

Как уже упоминалось, при сопоставлении химических сдвигов кумаринов (8) — (10) со значениями, вычисленными для 7-диэтиламинокумарина, можно сделать вывод о слабом влиянии гетероциклического заместителя в положении 3 на распределение электронной плотности в 7-аминокумаринах. Вместе с тем небольшие различия (1—3,5 м. д.) наблюдаются для атомов С-3, С-4, С-5 и С-7, располагающихся по периметру сопряженной системы. Этот факт еще раз подтверждает наличие влияния С-7 \rightarrow С-3 в молекулах такого типа [4].

Т а б л и ц а 6

ПМР-химические сдвиги (м. д.) в 7-аминокумаринах (1) — (10)

Соединение	H-3	H-4	H-5	H-6	H-8
(1)	5,90	—	7,45	6,68	6,55
	<i>q</i>		<i>d</i>	<i>dd</i>	<i>d</i>
(2)	5,96	—	7,40	6,68	6,57
	<i>q</i>		<i>d</i>	<i>dd</i>	<i>d</i>
(3)	6,38	—	7,50	6,69	6,59
	<i>s</i>		<i>dq</i>	<i>dd</i>	<i>d</i>
(4)	6,40	—	7,44	6,72	6,61
	<i>q</i>		<i>dq</i>	<i>dd</i>	<i>d</i>
(5)	5,95	—	7,18	—	6,42
	<i>q</i>		<i>s</i>		<i>s</i>
(6)	5,82	—	6,91	—	—
	<i>s</i>		<i>s</i>		
(7)	—	8,29	6,91	—	—
		<i>s</i>	<i>s</i>		
(8)	—	8,95	7,45	6,64	6,53
		<i>s</i>	<i>d</i>	<i>dd</i>	<i>d</i>
(9)	—	8,22	7,34	6,63	6,54
		<i>s</i>	<i>d</i>	<i>dd</i>	<i>d</i>
(10)	—	8,88	7,45	6,63	6,52
		<i>s</i>	<i>d</i>	<i>dd</i>	<i>d</i>

ПМР-спектроскопическое исследование
7-аминокумаринов

В табл. 6 и 7 приведены сведения о химических сдвигах протонов, связанных с кумариновым скелетом в соединениях (1) — (10) и КССВ. Данные о химических сдвигах про-

Т а б л и ц а 7

Константы спин-спинового взаимодействия
(Гц) в 7-аминокумаринах (1) — (10)

Соединение	H-5, H-6	H-6, H-8	H-3, H-11	H-3, F	H-5, F
(1)	8,55	2,19	1,22	—	—
(2)	9,14	2,71	1,08	—	—
(3)	9,15	2,82	—	—	2,02
(4)	9,08	2,72	—	1,14	2,27
(5)	—	—	—	—	—
(6)	—	—	1,10	—	—
(7)	—	—	—	—	—
(8)	8,83	2,20	—	—	—
(9)	9,25	2,41	—	—	—
(10)	8,85	2,44	—	—	—

тонов в заместителях исследованных кумаринов представлены в табл. 8. Нумерация эквивалентных протонов и соответствующих атомов углерода совпадает (схема 1).

Рассмотрим закономерности, проявляющиеся для протонов H-3 — H-8 кумариново-

го ядра. В наиболее сильном поле (5,82—6,10 м. д.) находятся сигналы протонов H-3, наблюдаемые на примере соединений (1) — (6). Большая экранированность протонов H-3, чем у остальных ароматических протонов, служит дополнительным доказательством существования сопряжения между атомами азота и C-3. При переходе от 4-метилзамещенных кумаринов (1) и (2) к соответствующим трифторметильным производным сигнал протона H-3 смещается в слабое поле (на 0,4 м. д.). Существенный сдвиг сигнала H-3 ($\Delta \sim 0,14$ м. д.) при переходе от кумарина (2) к кумарину (6), на наш взгляд закономерен и объясняется увеличением п- π -сопряжения в случае циклических кумаринов (6) и (7).

Наименее экранированы в 7-аминокумаринах, согласно данным табл. 6, протоны H-4, сигналы которых в соединениях (7) — (10) наблюдаются в области 8,29—8,88 м. д. Ряд исследованных соединений слишком мал, чтобы сделать какие-либо определенные выводы о влиянии заместителей на химические сдвиги протонов H-4. Тем не менее нельзя не отметить различия в поведении кумарина (9) и кумаринов (8) и (10). Как и в случае химических сдвигов ЯМР ^{13}C , данные ПМР также свидетельствуют о дополнительном экранировании протонов H-4 в кумарине (9). Выше уже отмечалась возможность существования внутримолекулярной водородной связи в соединении (8) в отличие от (9). Другой причиной особого поведения кумарина (9) может быть большее отклонение

Т а б л и ц а 8

ПРМ-химические сдвиги (м. д.) и константы спин-спинового взаимодействия
(Гц — в скобках) для заместителей в 7-аминокумаринах (1) — (10)

Соединение	H-11	H-12	H-13	H-14	H-15	H-16	H-17	H-18	H-19	H-20	NH
(1)	2,37 <i>d</i>										5,90 <i>s</i>
(2)	(1,2) 2,34 <i>d</i>	3,42 <i>q</i>	1,21 <i>t</i>								
(3)	(1,1)	3,44 <i>q</i>	(6,9) 1,23 <i>t</i>								
(4)			(7,0)								5,94 <i>s</i>
(5)	2,33 <i>d</i>	3,16 <i>q</i>	1,27 <i>t</i>	2,17 <i>s</i>							4,00 <i>s</i>
(6)	(1,0) [*] 2,27 <i>s</i>	3,21 <i>t</i>	(6,5) 1,95 <i>m</i>	2,76 <i>t</i>	3,23 <i>t</i>	1,95 <i>m</i>	2,84 <i>t</i>				
(7)	(6,2)	3,32 <i>t</i>	1,96 <i>m</i>	(6,2) 2,75 <i>t</i>	(6,2) 3,34 <i>t</i>	1,96 <i>m</i>	(6,2) 2,85 <i>t</i>	4,35 <i>q</i>	1,38 <i>t</i>		
(8)		3,43 <i>q</i>	1,23 <i>t</i>			7,30 <i>m</i>					7,62 <i>s</i>
(9)		3,45 <i>q</i>	(7,1) 1,24 <i>t</i>			7,32 <i>m</i>					
(10)		3,42 <i>q</i>	(7,1) 1,23 <i>t</i>		7,93 <i>d</i>	7,42 <i>m</i>		8,01 <i>d</i>			3,82 <i>s</i>
			(7,1)		(8,2)			(8,2)			

от плоскостной структуры молекулы в результате дополнительного стерического отталкивания, создаваемого N-метильной группой. Такие искажения, обычные в ряду производных дифенила, должны вызывать уменьшение π - π -сопряжения ароматических фрагментов. Учитывая л-акцепторные свойства бензимидазольного заместителя, можно заключить, что в данном случае этот эффект должен приводить к относительному увеличению электронной плотности на атоме С-4 и экранированности атома Н-4.

Сигналы протонов Н-5 проявляются в интервале 6,9—7,5 м. д. При наличии в положении 6 алкильной группы для кумаринов (5) — (7) наблюдается существенный сдвиг сигналов Н-5 в сильное поле ($\Delta \sim 0,5$ м. д.). В то же время из сопоставления соединений (6) и (7), (8) и (10) и т. д. следует, что заместители в положении 4 оказывают незначительное влияние на протоны Н-5.

Химические сдвиги протонов Н-6 в серии исследованных кумаринов (1) — (5) и (8) — (10) подвержены незначительному влиянию заместителей и находятся в пределах узкого интервала — 6,6—6,7 м. д., что можно сказать и в отношении протонов Н-8 (интервал химических сдвигов 6,4—6,6 м. д.).

В табл. 7 приведены также сведения о константах спин-спинового взаимодействия кумариновых протонов. Область измененных vicинальных констант взаимодействия протонов Н-6 и Н-5 невелика и составляет 8,6—9,2 Гц. Довольно характерную величину имеют также константы взаимодействия протонов Н-6 и Н-8, находящихся в метоположении ${}^4J_{(Н-6, Н-8)} \sim 2,2-2,8$ Гц. Для кумаринов (3) и (4) удается также наблюдать дальние константы ${}^5J_{(Н-5, F)} = 2,0-2,3$ Гц. В ряде случаев, для соединений (1), (4), (5), по сигналам протонов Н-3 можно обнаружить аллильные константы ${}^4J_{(Н-3, Н-11)}$ или ${}^4J_{(Н-3, F)}$; их значения не превышают 1,5 Гц.

Таким образом, из анализа ПМР-спектров 7-аминокумаринов можно заключить, что химические сдвиги протонов кумаринового фрагмента достаточно характерны для интерпретации.

Данные о ЯМР-спектрах по заместителям, имеющимся в исследованных соединениях, не рассматривались, поскольку это не входило в задачу исследований. Вся необходимая исходная информация по этому вопросу содержится в табл. 5 и 8.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грандберг И. И., Денисов Л. К., Мельникова Л. М. и др. Синтез и генерационные характеристики ряда 7-аминокумаринов. — Изв. ТСХА, 1984, вып. 4, с. 149. — 2. Денисов Л. К., Ужников Б. М. Гетероциклические соединения — активные среди лазеров. — Химия гетероциклических соединений, 1980, № 6, с. 723. — 3. Begtrup M., Claramunt R. M., Elguero J. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. 11, 1979, p. 99. — 4. Duddeck H., Kaiser M. — Org. Magn. Reson., 1982, vol. 20, p. 55. — 5. Ernst L. — J. Magn. Reson., 1979, vol. 21, p. 241. — 6. Gansow O. A., Schittenhelm W. — J. Am. Chem. Soc., 1971, vol. 93, p. 4294. — 7. Gottlieb H. E., Lima R. A., Monache F. — J. Chem.

Soc. Perkin Trans 11, 1979, p. 435. — 8. Grigor G. I., Webb G. A. — Org. Magn. Reson., 1977, vol. 9, p. 477. — 9. Gussans N. J., Huckerby T. N. — Tetrahedron, 1975, vol. 31, p. 2591. — 10. Gussans N. J., Huckerby T. N. — Tetrahedron, 1975, vol. 31, p. 2445. — 11. Gussans N. J., Huckerby T. N. — Tetrahedron, 1975, vol. 31, p. 2587. — 12. Cunter H., Prestien J., Josef-Nathan P. — Org. Magn. Reson., 1975, vol. 7, p. 339. — 13. Sojka S. A. — J. Org. Chem., 1975, vol. 40, p. 1175. — 14. Stothers J. B. — Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2nd edn. Wiley, N.-Y., 1980.

Статья поступила 21 декабря 1984 г.

SUMMARY

NMR ${}^{13}\text{C}$ - and PMR-spectra of 10 substituted 7-aminocoumarines have been studied; additive schemes of calculating chemical shifts of coumarines are suggested.