

Untersuchung der IR- und NMR-Spektren einiger substituierter Cumarine

Kurze Mitteilung

Von

S. K. Jain, O. P. Aggarwal, U. S. Mahnot und R. L. Mital

Aus dem Department of Chemistry der Universität Rajasthan, Jaipur-4,
Indien

(Eingegangen am 30. Dezember 1969)

*IR and NMR Spectral Studies on a Few Substituted
Coumarins (Short Communication)*

In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten über die Synthese von Cumarinen¹, aber nur überraschend wenige Angaben über die Infrarot- und NMR-Spektren von Cumarinderivaten²⁻⁷. Wir wollten daher eine gründlichere Kenntnis der spektroskopischen Eigentümlichkeiten der Cumarine erarbeiten, die zu interessanten allgemeingültigen Aussagen über den Zusammenhang zwischen Struktur und Spektren von Verbindungen mit einer Cumarinruppierung führen könnte.

Folgende Cumarinderivate wurden in der bekannten Weise (nach *Pechmann*) durch Kondensation des entsprechenden Phenols mit Acetessigester in Anwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure hergestellt:

7-Hydroxy-4-methyl-6-nitro-, 7-Hydroxy-4-methyl-8-nitro-, 4,7-Dimethyl-5-hydroxy-, 7-Methoxy-4-methyl-cumin; 4-Methyl-2*H*-naphtho-[1,2-*b*]pyran-2-on und 1-Methyl-3*H*-naphtho[2,1-*b*]pyran-3-on.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian 60 NMR-Spektrometer bei 60 MHz aufgenommen. Als Lösungsmittel diente stets CDCl₃, mit Ausnahme des 5-Hydroxy-4,7-dimethylcumarins, das in Dimethylsulfoxid gelöst wurde.

¹ S. Sethna und R. Phadke, *Org. React.* **7**, 1 (1953).

² C. R. Kanekar und C. L. Khetrapal, *Current Sci. [India]* **35** (18), 459 (1966).

³ G. Govil, C. R. Kanekar, C. L. Khetrapal und Y. P. Virman, *Current Sci.* **30**, 331 (1961).

⁴ R. Grigg, J. A. Knight und P. Roffey, *Tetrahedron* **22**, 3301 (1966).

⁵ B. K. Sabata und M. K. Rout, *J. Indian Chem. Soc.* **41** (1), 78 (1964).

⁶ P. Bassignana und C. Cogrossi, *Tetrahedron* **20** (12), 2859 (1964).

⁷ Nuclear Magnetic Resonance Spectra Catalogue compiled by N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery of the Instrument Division of Varian Associates.

Tabelle 1. IR-Daten einiger Cumarinderivate

Cumarin	Schmp.	A	B	C	D	E	F	G	H	Andere Banden (cm ⁻¹)
1 7-Methoxy-4-methyl-	159	1727	1425 1379	—	809	860	—	—	1266	1613 (s), 1517 (w), 1389 (m), 1348 (m), 1287 (s), 1214 (s), 1156 (m), 1136 (w), 1072 (s), 1020 (m), 982 (s), 943 (w), 796 (m), 750 (w), 710 (w).
2 5-Hydroxy-4,7-dimethyl-	250	1689	1450 1372	—	—	860	3289	—	—	1631 (w), 1511 (m), 1389 (w), 1337 (m), 1282 (s), 1242 (w), 1198 (m), 1152 (m), 1095 (s), 1070 (m), 1033 (w), 1020 (w), 990 (w), 912 (s), 852 (w), 835 (s), 750 (w), 1626 (s), 1538 (m), 1510 (w), 1325 (s), 1293 (w), 1261 (w), 1230 (w), 1183 (m), 1161 (w), 1117 (s), 1072 (s), 1031 (w), 935 (w), 811 (m), 779 (m), 773 (w), 727 (w).
3 7-Hydroxy-4-methyl-8-nitro-	256	1739	1453 1351	—	821	860	3300	1572 1366	—	1640 (w), 1610 (w), 1563 (w), 1508 (w), 1477 (m), 1340 (w), 1271 (m), 1244 (w), 1181 (w), 1159 (w), 1149 (w), 1084 (s), 1037 (w), 943 (s), 842 (m), 785 (m), 729 (w).
4 4-Methyl-2H-naphtho- [1,2-b]pyran-2-on	168	1724	1439 1379	759	806	880	—	—	—	1592 (w), 1555 (m), 1521 (w), 1449 (m), 1408 (w), 1342 (m), 1319 (m), 1280 (m), 1212 (s), 1180 (w), 1160 (w), 1143 (w), 1052 (w), 982 (s), 924 (s), 854 (m), 785 (m), 771 (m).
5 1-Methyl-3H-naphtho- [2,1-b]pyran-3-on	179	1715	1425 1379	743	832	864	—	—	—	1639 (s), 1490 (m), 1383 (m), 1302 (s), 1205 (w), 1163 (s), 1096 (m), 1055 (s), 1031 (w), 1000 (w), 920 (w), 917 (w), 892 (w), 849 (s), 811 (m), 767 (w), 750 (s).
6 7-Hydroxy-4-methyl-6-nitro-	262	1739	1437 1337	—	—	875	3268	1541 1366	—	

A = Lacton-Streckschwingung, B = asymm. und symm. CH₃-Deformationsschwingung, C = 1,2-Disubstitution, D = 1,2,4-Trisubstitution, E = 1,2,3,5-Tetra substitution, F = O—H-Streckschwingungen, G = asymm. und symm. Nitro-gruppenschwingung, H = C—O—C-Ätherschwingung in der CH₃O-Gruppe.

Tabelle 2. NMR-Spektraldaten einiger Cumarine

Cumarin	Verschiebung	Zuordnung
1 7-Methoxy-4-methyl-	a) 144 cps (2,40 ppm) b) 232 cps (3,87 ppm) c) 367 cps (6,11 ppm) d) 407—449 cps (6,78 bis 7,48 ppm)	CH ₃ -Protonen OCH ₃ -Protonen Heterocycl. Ringproton Aromat. Ringprotonen
2 5-Hydroxy-4,7-dimethyl-	a) 138 cps (2,30 ppm) b) 154 cps (2,57 ppm) c) 362 cps (6,03 ppm) d) 396 cps (6,60 ppm)	CH ₃ -Protonen (am aromat. Ring) CH ₃ -Protonen (am Heteroring) Heterocycl. Ringproton Aromat. Ringprotonen
3 7-Hydroxy-4-methyl-8-nitro-	a) 145 cps (2,41 ppm) b) 373 cps (6,21 ppm) c) 423—464 cps (7,05 bis 7,73 ppm)	CH ₃ -Protonen (am Heteroring) Heteroringproton Aromat. Ringprotonen
4 4-Methyl-2 <i>H</i> -naphtho[1,2- <i>b</i>]-pyran-2-on	a) 145 cps (2,41 ppm) b) 376 cps (6,26 ppm) c) 436—506 cps (7,27 bis 8,43 ppm)	CH ₃ -Protonen Heteroringprotonen Aromat. Ringprotonen
5 1-Methyl-3 <i>H</i> -naphtho[2,1- <i>b</i>]-pyran-3-on	a) 172 cps (2,86 ppm) b) 380 cps (6,33 ppm) c) 444—475 cps (7,40 bis 7,91 ppm)	CH ₃ -Protonen Heteroringproton Aromat. Ringprotonen

In allen Fällen diente Tetramethylsilan als innerer Standard. Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge mit einem Beckman IR 4-Spektrometer aufgenommen. Sowohl die NMR- als auch die IR-Spektren wurden von den Sadtler Research Labs., Inc., Philadelphia (Pa), USA aufgenommen.

Alle Cumarinderivate der vorliegenden Arbeit zeigen eine starke scharfe Bande im Gebiet von 1689—1739 cm⁻¹, die der Streckschwingung des Lactoncarbonyls im Cumarinsystem zugeordnet wurde. Die O—H-Streckschwingung der Hydroxyverbindungen absorbiert stark und scharf im Bereich von 3268—3300 cm⁻¹, während die Verbindungen mit einer Nitrogruppe die charakteristischen Banden der asymmetrischen und der symmetrischen Streckschwingung der NO₂-Gruppe bei 1541 bis 1572 bzw. 1366 cm⁻¹ zeigen. Die Banden bei 1453—1425 cm⁻¹ und 1337—1379 cm⁻¹ wurden der asymmetrischen und der symmetrischen Knickschwingung der CH₃-Gruppe zugeordnet. Wie zu erwarten, traten beim 7-Methoxy-4-methyl-cumarin zusätzlich starke Banden im Gebiet der C—O—C-Schwingungen auf; die bei 1270 cm⁻¹ wurde der Ätherbindung der Methoxylgruppe zugeordnet.

Die scharfen Banden im Bereich von $1640\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ entsprechen den Schwingungen des aromatischen Kerns. Der Bereich von 1250 bis 950 cm^{-1} zeigt Banden der Gerüstschwingungen und der C—H-Knickschwingungen in der Ebene, ein einfacher Zusammenhang zwischen der Molekülstruktur und der Lage der Banden ist jedoch nicht angebbbar.

Die Knickschwingungen der C—H-Gruppe aus der Ebene treten zwischen 900 und 700 cm^{-1} auf. 1-Methyl-3*H*-naphtho[2,1-*b*]pyran-3-on und 4-Methyl-2*H*-naphtho[1,2-*b*]pyran-2-on, die beide vier benachbarte H-Atome am substituierten Ring tragen, zeigen Banden bei 743 cm^{-1} bzw. 759 cm^{-1} und bei 832 bzw. 806 cm^{-1} , die man dem vic. Wasserstoffpaar zuordnen kann. Die Banden bei $860\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ entsprechen dem einzelnen H-Atom. 7-Methoxy-4-methyl- und 7-Hydroxy-4-methyl-8-nitro-cumarin, die beide zwei benachbarte Wasserstoffatome tragen, zeigen Banden bei 809 cm^{-1} bzw. 821 cm^{-1} .

Die Ergebnisse der IR- und NMR-Spektren sind in den Tab. 1 bzw. 2 zusammengestellt. Die darin getroffene Zuordnung der NMR-Signale ist ziemlich genau die der NMR-Spektren einiger substituierter Cumarinderivate, die in einem NMR-Spektrenkatalog verzeichnet sind.

So zeigt 7-Äthoxy-4-methyl-cumarin ein Signal bei $2,37\text{ ppm}$ und das heterocyclische Ringproton ein Signal bei $6,08\text{ ppm}$, was gut mit unseren Resultaten übereinstimmt (vgl. die CH_3 -Signale der Verbindungen 1—5).

Wir danken Prof. R. C. Mehrotra, Vorstand des Chemistry Department, für zur Verfügung gestellte Arbeitsmöglichkeiten und dem Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, für die Junior Research Fellowship an zwei von uns (S. K. J. und O. P. A.).