

Über das NMR-Spektrum eines Benzofuranaminocarbonsäureesters

Von

A. R. Katritzky und **J. Derkosch**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien und dem
Chemischen Laboratorium der Universität Cambridge (England)

(Eingegangen am 12. Februar 1962)

Das NMR-Spektrum von 5,7-Dimethyl-2-aminobenzofuran-3-carbonsäureäthylester ist mit der angenommenen Struktur in bester Übereinstimmung.

Bei der Umsetzung von 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat mit Cyanessigester war von *Langer, Wessely, Specht* und *Klezl*¹ eine Verbindung $C_{13}H_{15}O_3N$ erhalten worden, deren IR-spektroskopische Untersuchung² zur Annahme der Struktur eines Benzofuranamins (II) führte. Da von diesem Amin sowohl eine Mono- als auch eine Diacetylverbindung (IV bzw. IX)² erhalten worden waren und auch massenspektroskopische Untersuchungen³ für die Struktur II sprachen, konnte eine Amidstruktur III, wie sie für ähnliche Verbindungen von *Jeffreys*⁴ vorgeschlagen worden war, ausgeschlossen werden.

Eine weitere Stütze für die angenommene Struktur II konnte nunmehr durch die NMR-Spektren dieser Verbindung und der beiden Acetyl-derivate IV und IX erbracht werden.

Das Ergebnis der NMR-Spektren ist in der Tab. 1 zusammengestellt. Aus ihr ist zu ersehen, daß die Triplets der CH_3 -Gruppe und die Quadrupletts der CH_2 -Gruppe der Carbäthoxygruppe jenen Werten entsprechen, wie sie *Jackman*⁵ für Estergruppen angibt.

¹ *F. Langer, F. Wessely, W. Specht* und *P. Klezl*, Mh. Chem. **89**, 239 (1958).

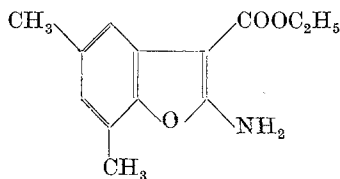
² *J. Derkosch* und *Inge Specht*, Mh. Chem. **92**, 542 (1961).

³ *G. Spitteller*, Mh. Chem. **92**, 1142 (1961).

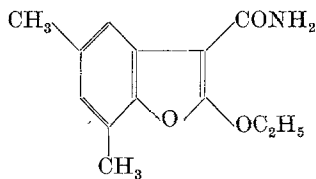
⁴ *J. A. D. Jeffreys*, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 2153.

⁵ *L. M. Jackman*, „Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry“, London 1959.

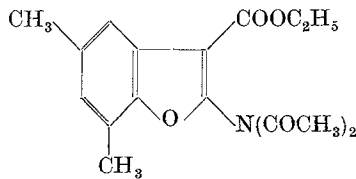
Ebenso erwartungsgemäß liegen die Protonensignale der anderen Methylgruppen (Substituenten am Ring, bzw. Acetylgruppen) und der beiden verbliebenen H-Atome am Ring. Die Aminogruppe der Verbindung II gibt ein Signal bei 4,02, die NH-Gruppe der Monoacetylverbindung IX eines bei 0,35, während für die Diacetylverbindung selbstverständlich keine NH-Resonanz gefunden wird. Die beobachtete



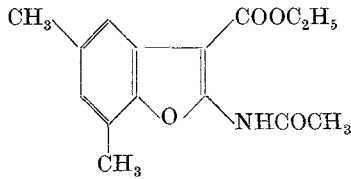
II



III



IV



IX

Verschiebung von 4,02 auf 0,35 ist in Größe und Richtung erwartungsgemäß, jedoch liegen beide Signale erheblich tiefer als für normale Amine zu erwarten wäre. So liegt der Wert des Amins II mit 4,02 bereits im Erwartungsbereich der Amide (2,0—5,0), der der Monoacetylverbindung IX noch erheblich tiefer. Wir nehmen an, daß durch den Elektronenzug

Tabelle 1. Protonensignale (τ -Werte für CCl_4 -Lösungen)

	CH_3 Triplett*	Ester CH_2 Quadruplett*	Acetyl- CH_3	Ring- CH_3	Ring-CH		NH bzw. NH_2
II	8,58	5,68	—	7,68	3,42	2,91	4,02
IV	8,65	5,69	7,74	7,59	3,06	2,43	—
IX	8,58	5,68	7,71	7,62	3,32	2,89	0,35

* Die Aufspaltung betrug für II 7,1, für IV 6,9 und für IX 7,1 c/s.

des Sauerstoffs des Furanringes die Abschirmung der H-Atome am Stickstoff verringert wird. Die Acetylgruppe in Verbindung IX bedingt dann eine weitere Erniedrigung des Signalwertes, etwa im gleichen Ausmaß, wie sie beim Übergang von aromatischen Aminen (5,3—6,4) zu Amiden (2,0—5,0) beobachtet wird. Mit dieser Annahme eines starken Einflusses des Furansauerstoffs stehen auch IR-Befunde an Furancarbonsäure-

estern^{6, 2} und die Beobachtung einer außerordentlich geringen Basizität der Aminogruppe in guter Übereinstimmung.

Die Kernresonanzspektren wurden bei 40 Mc/s mit einem Varian Associated Spectrometer V 4300B und einem 12''-Elektromagneten mit Stabilisation des Magnetflusses gemessen. Die Proben wurden während der Messung gedreht. Die Lage der Signale wurde als chemische Verschiebung mit dem Eichpunkt $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 10,00 angegeben. Die Messung der chemischen Verschiebung erfolgte gegen $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als inneren Standard mit Seitenbändern eines Dekadenoszillators Muirhead-Wigan D 695 A.

⁶ A. R. Katritzky, J. M. Lagowski und J. A. T. Beard, *Spectrochim. Acta* [London] **16**, 964 (1960).