

МАСС-СПЕКТРЫ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

III. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ
 ДИАЛКИЛАМИНОСПИРТОВ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Р. Т. ГРИГОРЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

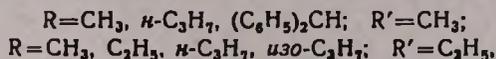
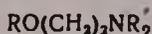
Поступило 8 V 1970

Сняты масс-спектры и рассматриваются пути фрагментации простых эфиров диалкиламиноэтанолов.

Рис. 3, библиографические ссылки 2.

Ранее нами [1, 2] был подвергнут электронному удару ряд аминноспиртов с третичной аминогруппой и их сложных эфиров. Продолжая работы по масс-спектрометрированию биологически активных соединений, содержащих наряду с третичной аминогруппой другие функциональные группировки в различных положениях молекулы, мы исследовали ряд простых эфиров аминноспиртов. Гидрохлориды многих из них также находят применение в качестве лекарственных веществ (димедрол, мебедрол и др.).

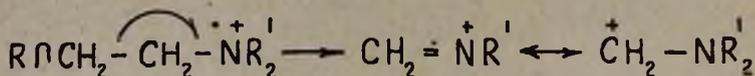
Масс-спектрометрированию нами были подвергнуты хроматографически чистые эфиры диалкиламиноэтанолов (Al_2O_3 , абсолютный бензол-абсолютный этанол, 15:1) с общей формулой



полученные взаимодействием диалкиламиноэтилатов натрия с диметилсульфатом ($R=CH_3$) или йодистыми алкилами ($R=C_2H_5, C_3H_7, iso-C_3H_7$) или же отщеплением раствором поташа HCl от соответствующего гидрохлорида ($R=(C_6H_5)_2CH$).

Масс-спектры сняты на масс-спектрометре МХ-1303, оборудованном системой, позволяющей испарять вещество непосредственно в ионном источнике вблизи области ионизации, с записью на осциллографе Н-700, с быстрой разверткой (3—6 мин); температура 50—75°, энергия ионизирующих электронов 45—50 эв. Полученные результаты в пересчете на относительные проценты от максимального пика, принятого за 100, представлены на рисунках 1—3.

Как видно из масс-спектров, все эфиры образуют молекулярный пик. В масс-спектрах простых эфиров диалкиламиноспиртов максимальным по интенсивности пиком является пик иона $\text{>}\ddot{\text{N}}=\text{CH}_2^+$, т. е. имеет место преимущественное расщепление $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -связи (по отношению к азоту) кислородсодержащей цепи с образованием максимального пика иона с $m/e=86$ для эфиров диэтиламиноэтанола и иона с $m/e=58$ для эфиров диметиламиноэтанола:



Имеет место также расщепление $\text{N}-\text{C}$ -связи кислородсодержащей цепи с образованием иона $\overset{+}{\text{N}}\text{R}'_2$. Следовательно, по масс-спектрам простых эфиров диалкиламиноспиртов можно определить характер радикалов при азоте. Это дает возможность отличить изомерные диэтиламиноэтиловые эфиры от изомерных диметиламиноэтиловых (например, метиловый эфир диэтиламиноэтанола от пропиловых эфиров диметиламиноэтанола, рис. 1).

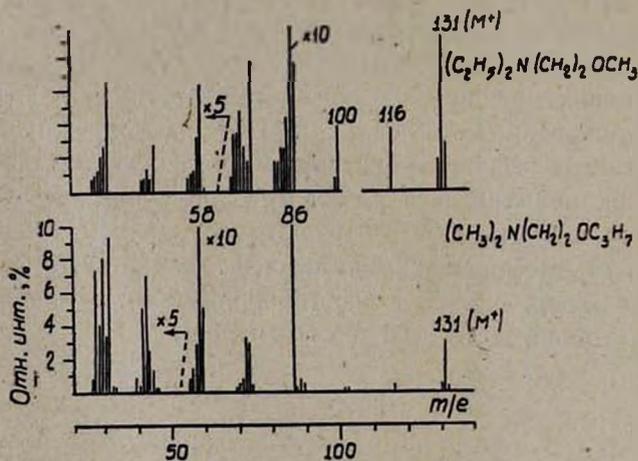
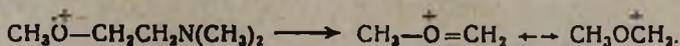
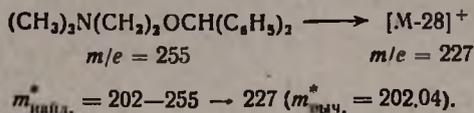


Рис. 1.

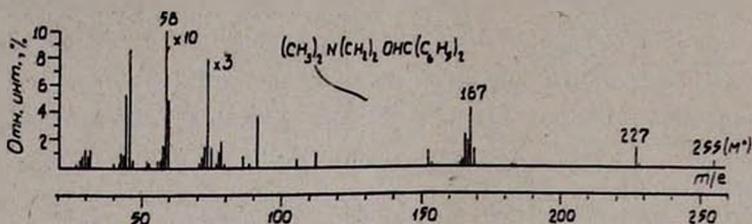
Из исследованных нами простых эфиров по наиболее интенсивному пику исключение составляет метиловый эфир диметиламиноэтанола. В масс-спектре последнего максимальным по интенсивности пиком является пик иона с $m/e=45$ (пик иона $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}=\text{CH}_2$ с $m/e=58$ достаточно интенсивен и составляет 74% максимального пика). Вероятно, имеет место расщепление молекулярного иона по следующему механизму:



В масс-спектрах других эфиров диметиламиноэтанола ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ и др.) или метилового эфира диэтиламиноэтанола пик иона $\text{RO}=\text{CH}_2^+$ присут-



Кроме того, указанное основание образует пики ионов алкильного остатка ($m/e=167$) и продуктов его дальнейшей фрагментации ($m/e=152$) (рис. 3).



Րիս. 3.

Следовательно, по масс-спектрам можно отличить друг от друга и идентифицировать изомерные простые эфиры диалкиламиноспиртов.

ԿԵՆՍԱՐԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

III. ԴԻԱԿԻԼԱՄԻԱՍՊԵՐՏՆԵՐԻ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԱԶՈՒԿԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ց. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ Լ Ռ. Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նկարահանված են $\text{RO}(\text{CH}_2)_2\text{NR}'_2$ ընդհանուր ֆորմուլա ունեցող եթերների մասս-սպեկտրները $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , C_6H_5 , C_6H_4 , C_6H_7 , C_6H_7 , $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$: Մասս-սպեկտրներն ստացված են MX-1303 մասս-սպեկտրաչափի օգնությամբ, միացություններն անմիջականորեն իոնական աղբյուր մտցնելու միջոցով, 50—75° և 45—50 էվ պայմաններում:

Այլիլ-, դիալիլամինալիլեթերները էլեկտրոնային հարվածի ազդեցությամբ տակ առաջացնում են մոլեկուլային իոնի պիկ: Նշված եթերների մեր հայտնաբերած ֆրագմենտացիայի օրինաչափությունները հնարավորություն են տալիս մասս-սպեկտրների օգնությամբ իրարից տարբերելու և նույնականացնելու իզոմեր եթերները (օրինակ, պրոպիլդիմեթիլամինալեթիլեթերը մեթիլդիեթիլամինալեթիլեթերից և ն-պրոպիլդիեթիլամինալեթիլեթերը՝ իզոպրոպիլդիեթիլամինալեթիլեթերից):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Լ. Մնձոյան, Ս. Ե. Ագաձյան, Ք. Թ. Գրիգորյան, Արմ. քիմ. ժ., 22, 779 (1969).
2. Ա. Լ. Մնձոյան, Ս. Ե. Ագաձյան, Ք. Թ. Գրիգորյան, Արմ. քիմ. ժ., 22, 883 (1969).