

МАСС-СПЕКТРЫ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

IV. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ β-АМИНОКЕТОНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА ПО РЕАКЦИИ МАННИХА

Ц. Е. АГАДЖАНЫН, Р. Т. ГРИГОРЯН и Е. Б. ГРИГОРЯН

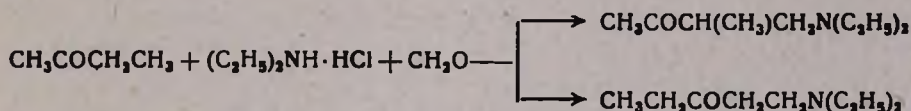
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 8 V 1970

Методом масс-спектрометрии подтверждено образование двух изомерных диэтил-аминокетонов вследствие течения реакции Манниха за счет водородов метильной и метиленовой групп.

Рис. 2, библиограф. ссылки 2.

Известно [1], что при реакции Манниха с метилэтилкетонам образуется смесь веществ, не разделяющаяся при перегонке, перекристаллизации различных их солей, но образующая два пятна на тонкослойной хроматограмме окиси алюминия. На основании этих данных, а также данных по хроматографии продуктов восстановления аминокетонов до аминспиртов и дальнейшего бензоилирования последних было заключено, что реакция Манниха в этом случае протекает за счет водородов как метиленовой, так и соседней с карбонилем метильной группы с образованием изомерных аминокетонов:



Для подтверждения строения образующихся изомеров нами применялся масс-спектрометрический метод.

Диэтиламинкетон получали реакцией Манниха из метилэтилкетона, солянокислого диэтиламина и параформальдегида (2:1:1,5) при нагревании в этаноле 10—12 часов. Продукт реакции после двукратной перегонки в вакууме (68—70°/7 мм) в тонком слое окиси алюминия [система абсолютный эфир—абсолютный бензол (8:1)] образует два пятна: $R_f = 0,62$ и $R_f = 0,88$. 0,2 мл этой смеси разделили на колонке с окисью алюминия (40 × 2,5 см) указанной смесью растворителей на два индивидуальных вещества с одним из вышеуказанных значений R_f и снимали их масс-спектры.

Все приведенные масс-спектры снимались на переделанном нами масс-спектрометре МХ-1303 с непосредственным введением ве-

ществ в ионный источник через диафрагму 30—40 мк, с записью на осциллографе Н-700, с быстрой разверткой (3—6 мин). Масс-спектры аминокетонов получены при 40—60° и 40 эв. Полученные результаты в пересчете на относительные проценты от максимального пика, принятого за 100, представлены на рисунке 1.

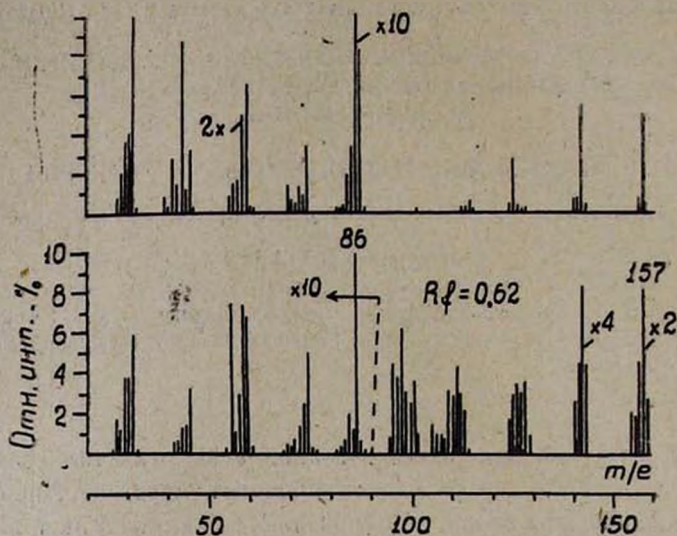


Рис. 1.

Как видно из масс-спектров, выделенные вещества имеют молекулярный вес, равный 157, т. е. являются изомерными кетонами. В масс-спектрах обоих веществ максимальным является пик иона с $m/e = 86$. Имеются метастабильные пики ($m^* = 47,1$), указывающие образование последнего из молекулярного иона и путь его дальнейшей фрагментации в ионы с $m/e = 58$ ($m^* = 39,1$) и $m/e = 30$ ($m^* = 15,5$). Следовательно, оба аминокетона содержат $(C_2H_5)_2NCH_2$ -группировку [2]. Наличие интенсивных пиков ионов $[M-29]^+$ и $[M-57]^+$, т. е. $[M-C_2H_5]^+$ и $[M-COCH_2CH_3]^+$, соответственно, в масс-спектре одного из изомеров ($R_f = 0,62$), отсутствие этих же пиков в масс-спектре второго изомера ($R_f = 0,88$), с одной стороны, и присутствие пика иона $[M-43]^+$, т. е. $[M-COCH_3]^+$ в масс-спектре изомера с $R_f = 0,88$, с другой стороны, указывают на их строение, как соответственно $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2COC_2H_5$ и $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)COC_2H_5$.

Масс-спектрометрированию подвергали также продукты восстановления аминокетонов. Смесь аминокетониров, полученная восстановлением не разделенных на изомеры аминокетонов 1%-ной амальгамой натрия в среде 50%-ной водной уксусной кислоты, после повторной перегонки (т. кип. 197°) в тонком слое окиси алюминия в системе абсолютный эфир—абсолютный бензол (8:1) образует три пятна: $R_f = 0,75$; $R_f = 0,57$; $R_f = 0,30$. 0,3 мл этой смеси на колонке с окисью алюминия (40X

×2,4 см) в указанной системе растворителей разделили на 3 индивидуальные вещества с одним из вышеуказанных значений R_f и снимали их масс-спектры. Масс-спектры выделенных веществ, снятые при 100—120° и 40—50 эв, представлены на рисунке 2. Как видим, все

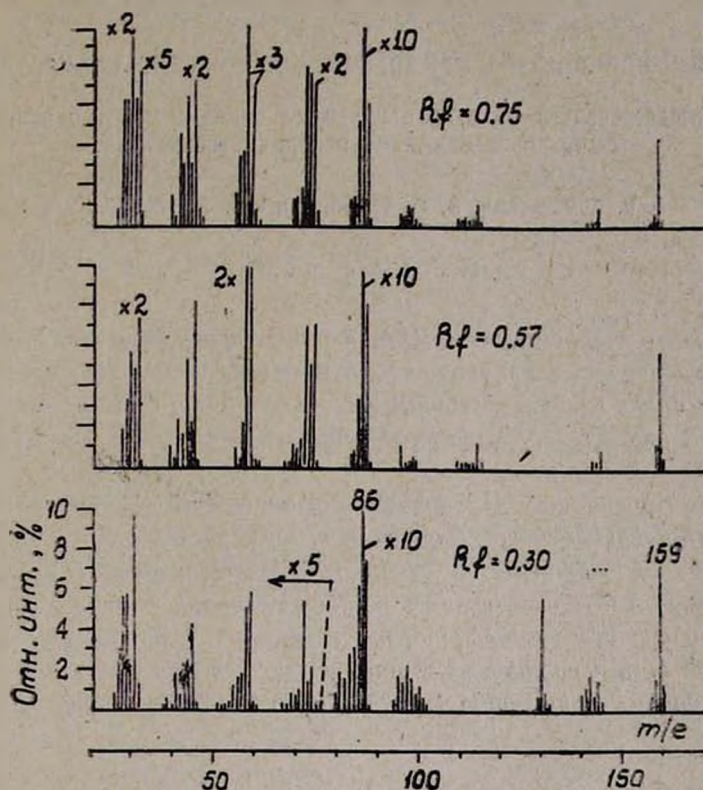


Рис. 2.

3 вещества имеют одинаковый молекулярный вес, равный 159, т. е. из смеси аминокспиртов нами выделено 3 изомерных аминокспирта. Здесь также максимальными являются пики ионов с $m/e = 86$. Присутствуют метастабильные пики $m^* = 45,5$ ($M \rightarrow 86$), $m^* = 39,1$ ($86 \rightarrow 58$) и $m^* = 15,5$ ($58 \rightarrow 30$), т. е. все 3 вещества содержат $(C_2H_5)_2NCH_2$ -группировку. Поскольку масс-спектры веществ с $R_f = 0,75$ и $R_f = 0,57$ идентичны, но отличаются интенсивностью пиков, они представляют собой диастереоизомеры. Это возможно при наличии в аминокспирте двух асимметрических центров, т. е. аминокспирта строения $(C_2H_5)_2NCH_2-CH(CH_3)CH(CH_3)OH$, полученного восстановлением соответствующего кетона $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)COCH_3$ с $R_f = 0,88$. Действительно, в масс-спектре веществ с $R_f = 0,75$ и $R_f = 0,57$ присутствуют пики ионов $[M-45]^+$, т. е. $[M-CH(CH_3)OH]^+$, образовавшихся разрывом $C_\beta-C_\gamma$ -связи. В масс-спектре соединения с $R_f = 0,30$ присутствуют пики ионов $[M-29]^+$ и $[M-59]^+$, т. е. $[M-C_2H_5]^+$ и $[M-CH(OH)C_2H_5]^+$, образовав-

шихся разрывом соответственно $C_1-C_2H_5$ - и C_3-C_1 -связей в изомерном аминокспирте строения $(C_2H_5)_3N(CH_3)_2CH(OH)C_2H_5$. Как и следовало ожидать, пики ионов $[M-29]^+$ и $[M-59]^+$ отсутствуют в масс-спектрах вышеуказанных диастереоизомеров.

ԿԵՆՍԱՐԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԵՆԵՐԸ

IV. ՄԵԹԻԼԵԹԻԼԿԵՏՈՆԻՑ ՄԱՆՆԻԻ ՌԵԱԿՑԻԱՑՈՎ ՍՅԱՑՎԱԾ β -ԱՄԻՆԱԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ց. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Ռ. Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ե. Բ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մաննիի ռեակցիայով մեթիլէթիլկետոնից, պարաֆորմալդեհիդից և դիէթիլամինից ստացված և կրկնողաբար թորված դիէթիլամինակետոնների խառնուրդն ալյումինիումի օքսիդի օգնությամբ եթեր-բենզոլ (8:1) սխտեմում բաժանված է 2 իզոմեր դիէթիլամինակետոնների (մոլ. կշ. = 157, R_f = 0,62 և 0,88):

Այդ նույն խառնուրդի վերականգնումով ստացված դիէթիլամինասպիրտները (197°-ում կրկնողաբար թորված) ալյումինիումի օքսիդի օգնությամբ նույն սխտեմում բաժանված են 3 իզոմեր ամինասպիրտների (մոլ. կշ. = 159, R_f = 0,30, 0,57 և 0,75): Անջատված ամինակետոնների և սպիրտների մասս-սպեկտրաչափական ուսումնասիրությամբ որոշված է նրանց կառուցվածքը: Հաստատված է, որ Մաննիի ռեակցիան տվյալ դեպքում ընթանում է ինչպես մեթիլեն, այնպես էլ կարբոնիլ խմբին հարևան մեթիլ խմբի ջրածինների հաշվին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Լ. Минжоян, Г. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 743 (1969).
2. А. Լ. Минжоян, Ս. Ե. Агаджанян, Р. Т. Григорян, Арм. хим. ж., 22, 779 (1969).