

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+547.435

МАСС-СПЕКТРЫ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ

V. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
 γ - ДИАЛКИЛАМИНОПРОПАНОЛОВ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН и В. Е. БАДАЛЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

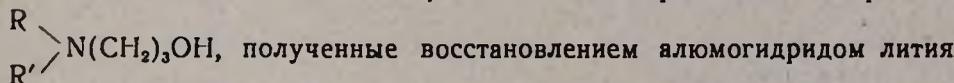
Поступило 15 VII 1970

Сняты масс-спектры и рассмотрены пути фрагментации N,N-симметричных (пропил, изопропил, бутил)- и несимметричных (метилбутил, изопропил)- γ -диалкиламинопропанолов.

Рис. 1, библиографические ссылки 3.

Ранее нами [1] были сняты масс-спектры аминоспиртов с третичной аминогруппой, содержащих одинаковые радикалы при азоте (метил, этил) или же с аминогруппой, входящей в состав гетероциклов (пирролидин, пиперидин, морфолин). Было интересно исследовать фрагментацию диалкиламиноспиртов, содержащих различные радикалы при азоте, а также одинаковые радикалы длиннее этильного.

Были исследованы γ -диалкиламинопропанола строения



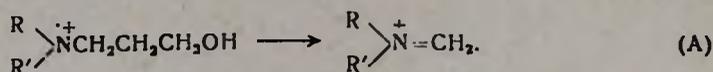
метиловых эфиров соответствующих β -диалкиламинопропионовых кислот, полученных, в свою очередь, взаимодействием симметричных и несимметричных вторичных аминов с метилакрилатом [2]. Чистоту аминоспиртов проверяли бумажной хроматографией в системе бутиловый спирт—уксусная кислота—вода (1:2:3:5) и газожидкостной хроматографией на хроматографе марки «Цвет». Масс-спектры сняты на переделанном масс-спектрометре МХ-1303 [3] при 30—35° и энергии ионизирующих электронов 60—65 эв.

Все диалкиламиноспирты при электронном ударе образуют достаточно интенсивный пик молекулярного иона. У изопропилсодержащих аминоспиртов интенсивность M^+ больше, чем у изомерных *n*-пропилсодержащих. В отличие от ранее изученных аминоспиртов (максимальный пик всюду был вызван ионом $\text{>N}^+=\text{CH}_2$), γ -диалкиламинопро-

паволы, исследованные в настоящем сообщении, по характеру наиболее интенсивного пика подразделяются на следующие группы:

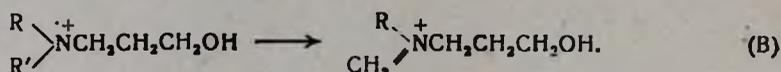
1. Максимальным по интенсивности пиком является пик иона

$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \text{N}^+ = \text{CH}_2$, образовавшегося разрывом $\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$ -связи гидроксилсодержащей цепи молекулярного иона:



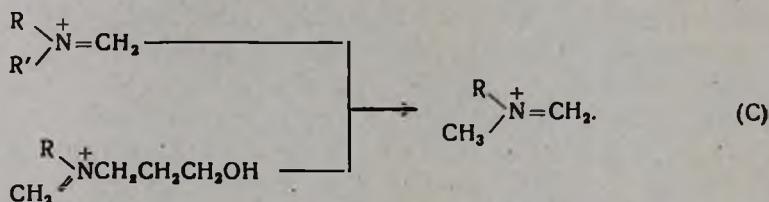
По этому пути фрагментируются γ -метилэтил-, γ -этилпропил-, γ -этил-изопропил-, γ -пропилбутил-, γ -пропилизопропиламинопропанола.

2. Наиболее интенсивный пик вызван ионом, образовавшимся разрывом $\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$ -связи алкильного радикала молекулярного иона:



Так фрагментируются γ -дибутил-, γ -диизопропил-, γ -дипропил-, γ -изо-пропилбутиламинопропанола.

3. Максимальный пик обусловлен перегруппированным ионом, образовавшимся разрывом $\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$ -связи либо боковой цепи алкильного радикала фрагмента А, либо гидроксилсодержащей цепи фрагмента В с переходом одного атома водорода к α -углероду:



По пути 3 фрагментируются γ -метилпропил-, γ -метилбутил-, γ -этил-бутиламинопропанола.

4. Наиболее интенсивный пик вызван перегруппированным ионом, образовавшимся разрывом $\text{N} - \text{C}$ -связи фрагмента А с переходом одного атома водорода к азоту:



По этому пути фрагментируется γ -метилизопропиламинопропанол.

Многие аминоспирты при электронном ударе фрагментируются одновременно несколькими путями, образуя в масс-спектре достаточно интенсивные пики фрагментов А, В и др. Так, в масс-спектрах γ -изопропилбутил- и γ -диизопропиламинопропанола (фрагментирующихся по пути 2) присутствуют пики фрагментов А (соответственно 75 и 78%) и, наоборот, в масс-спектре γ -изопропилпропиламинопропанола (путь

1) присутствует пик фрагмента В (83%). В масс-спектре же γ -этилпропиламинопропанола (луть 1) присутствует пик фрагмента С (98%).

Общая тенденция фрагментации такова, что по мере удлинения радикалов при азоте интенсивность пиков ионов А падает, а ионов В увеличивается. Во всех случаях C_2-C_3 -связь разрывается легче в более длинном радикале, чем в коротком (в изопропильном радикале разрыв протекает труднее, чем в *n*-пропильном). Дальнейшая судьба вышеуказанных ионов следующая: к перегруппированному иону $\text{CH}_3 \text{N}^+ = \text{CH}_2$ (D) приводят разрыв C_2-C_3 -связи фрагмента С и последующий разрыв C_2-C_3 -связи алкильного радикала фрагмента В и гидроксилсодержащей цепи промежуточного иона $\text{CH}_3 \text{N}^+ (\text{CH}_2)_3 \text{OH}$.

Ион D далее фрагментируется в перегруппированный ион $\text{CH}_2 = \text{NH}^+ - \text{CH}_3$; к нему же приводит и разрыв N-R-связи фрагмента С.

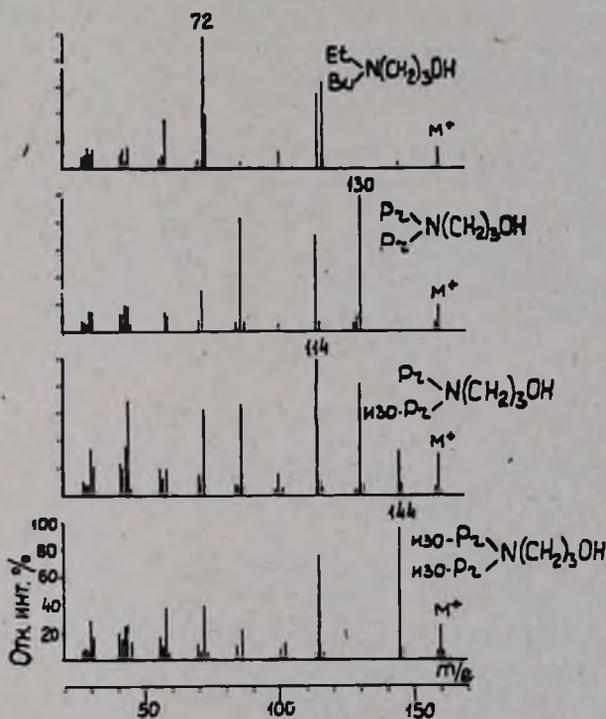


Рис.

Все указанные пути фрагментации молекулярных и осколочных ионов подтверждены наличием в масс-спектрах соответствующих пиков метастабильных ионов.

