

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+547.238

МАСС-СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ О-ПРОИЗВОДНЫХ
 ГИДРОКСИЛАМИНА

Р. Г. МИРЗОЯН и Т. А. ХАЧАТУРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

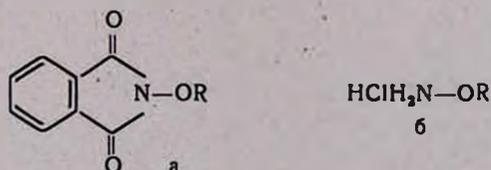
Поступило 20 IV 1973

Изучены масс-спектры О-производных N-оксифталимида и гидроксиламина. Структуры большинства фрагментов подтверждены сдвигами соответствующих пиков. Пики молекулярных ионов имеют незначительную интенсивность. Максимальную интенсивность имеют пики ионов, образующихся при разрыве О—С-связи, и продукты их дальнейшего распада.

Рис. 2, библи. ссылок 5.

Из литературы известно [1,2], что некоторые гидрохлориды О-замещенных гидроксиламинов при долгом хранении самопроизвольно распадаются по О—С-связи. Учитывая это обстоятельство, а также отсутствие литературных данных по масс-спектрометрии соединений данного класса, представляло интерес изучение поведения синтезированных соединений под электронным ударом и возможности применения масс-спектрометрического метода для идентификации соединений данного класса.

Были сняты масс-спектры следующих соединений:



1a, R=H; 2a, R=CH₂CH=CClCH₃; 3a, R=CH₂C₆H₄OCH₃;

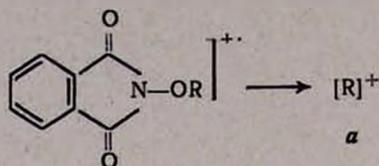
4a, R=CH₂C₆H₄OC₂H₅.

1b, R=CH₂C₆H₅; 2b, R=CH₂CH=CClCH₃; 3b, R=CH₂C₆H₄OCH₃;

4b, R=CH₂C₆H₄OC₂H₅.

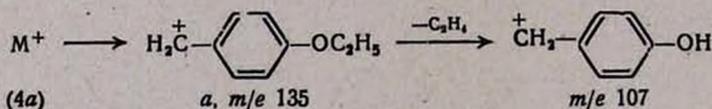
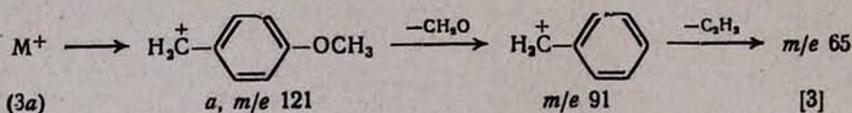
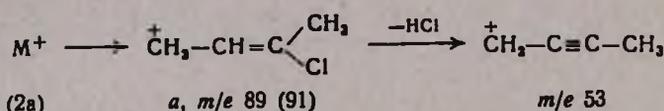
а. В масс-спектрах О-замещенных N-оксифталимидов (соед. 2a-4a) пики молекулярных ионов практически отсутствуют. Наиболее интенсивным является пик осколочного иона, который образуется из молекулярного иона при простом разрыве О—С-связи. Заряд предпочтительно локали-

лизуется на 4-алкоксибензильном и γ -хлоркрогильном радикалах.

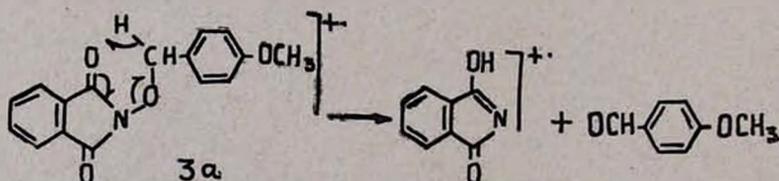


Данный распад является основным процессом при фрагментации изученных нами производных N-оксифталимида. Поэтому ион *a* является характеристичным, по которому можно установить природу радикала R.

Следующие по интенсивности пики в спектрах соединений 2a—4a — пики ионов, которые образуются при дальнейшем распаде иона *a*.



Другим характеристичным фрагментом в спектрах соединений 2a—4a является пик иона с *m/e* 147 (ион *b*). Этот перегруппировочный ион включает фталимидную часть молекулы. Ион *b*, по-видимому, образуется через шестичленное циклическое переходное состояние с перегруппировкой одного атома водорода и элиминированием нейтральной молекулы *n*-алкоксибензальдегида.

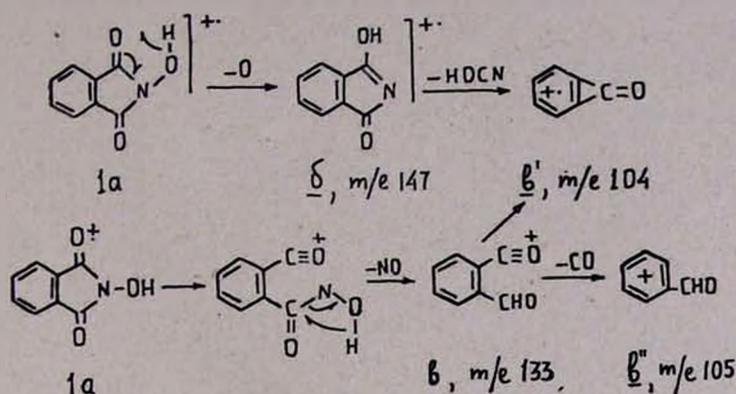


Ион *b* и ионы, образующиеся при дальнейшем его распаде, могут быть использованы для идентификации фталимидной части молекулы.

Для более детального изучения закономерности распада фталимидной части молекулы был снят масс-спектр N-оксифталимида (соед. 1a).

Пик молекулярного иона в спектре соединения 1a имеет максимальную интенсивность. Распад молекулярного иона начинается с выброса

атома кислорода и NO. Возможно, механизм выброса O и NO протекает по следующей схеме:



Ион β' частично образуется непосредственно из молекулярного иона, что подтверждается наличием пика иона с m/e 104 в масс-спектрах соединений 3а—4а (рис. 1).

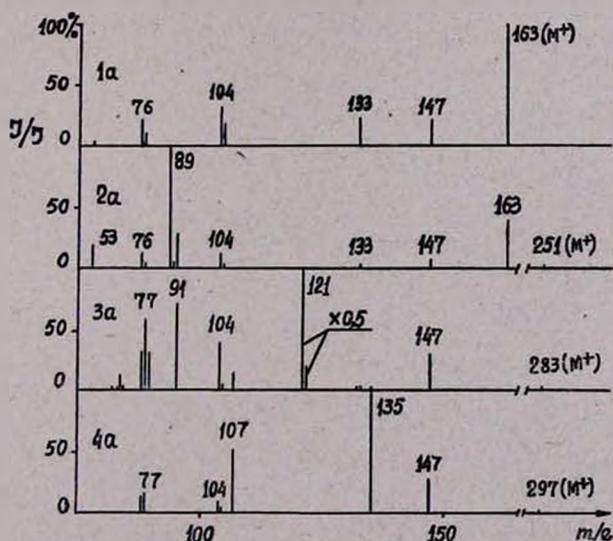
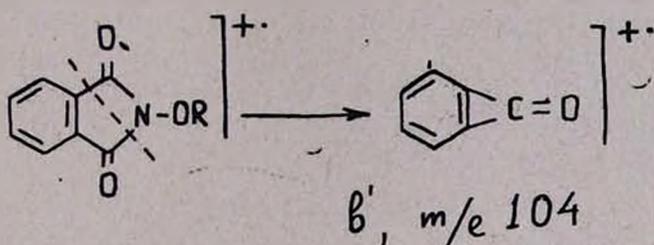
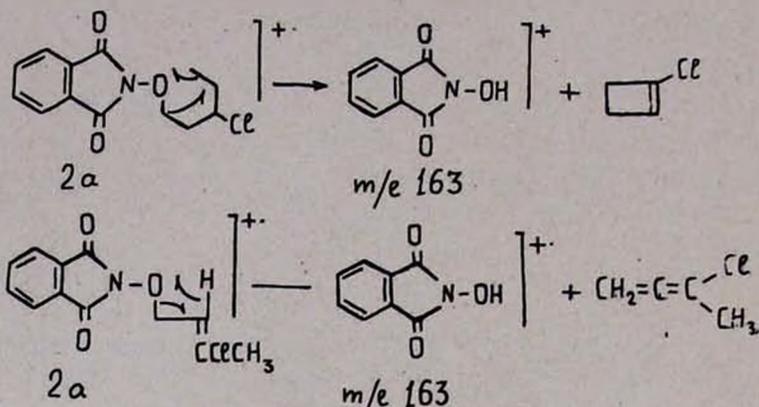


Рис. 1. Масс-спектры 1а—4а.

Ионы *b* и *b'* присутствуют во всех спектрах изученных О-производных N-оксифталимида. Кроме того, в спектре О-(γ -хлоркротил)-N-оксифталимида (соед. 2а) присутствует пик иона *v* и иона N-оксифталимида. Последний ион, по-видимому, образуется по одному из приведенных механизмов:



б. Фрагментация гидрохлоридов О-замещенных производных гидроксилamina, в основном, сходна с О-производными N-оксифталимида. Пики молекулярных ионов* в спектрах изученных соединений (26—46) составляют 0,1—0,01% интенсивности максимального пика, что затрудняет их регистрацию. Доминирующим процессом также является разрыв О—С-связи с локализацией заряда на R.

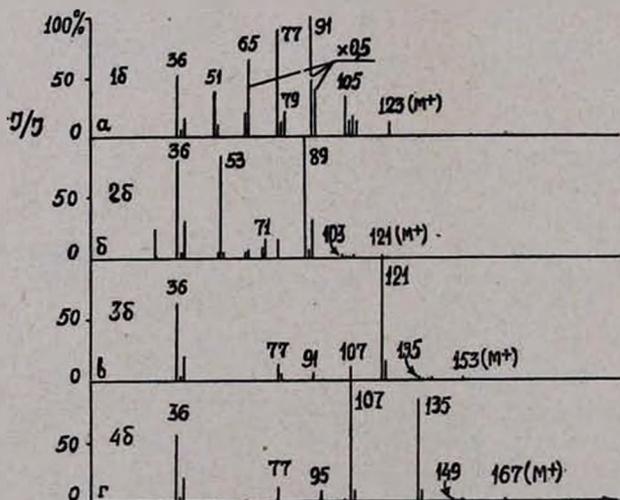
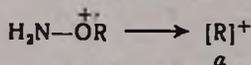


Рис. 2. Масс-спектры 16—46.

* Подразумевается молекулярный ион основания.

Несмотря на малую интенсивность пиков ионов $(M-15)^+$, $(M-16)^+$, $(M-17)^+$ и $(M-18)^+$, они с ионом a могут быть весьма полезными для идентификации соединений данного класса, в частности для косвенного определения молекулярного веса исследуемого соединения при отсутствии в спектре молекулярного пика.

Экспериментальная часть

Масс-спектры снимали на приборе МХ-1303. Образец прямо вводили в ионный источник при ионизирующем напряжении 50 эв. Температура напуска 80—120°.

ՀԻՊՐՕՔՍԻԼԱՄԻՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ Օ-ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԵՐԸ

Ռ. Գ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ Լ Թ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Պատմնասիրված են հիդրօքսիլամֆինի և N-օքսիֆթալիմիդի Օ-ածանցյալների մասս-սպեկտրները:

Իոնների մեծ մասի կառուցվածքն ապացուցված է համապատասխան պիկերի տեղաշարժով: Մոլեկուլային իոնների պիկերի ինտենսիվությունը ընչին է: Առավելագույն ինտենսիվություն ցուցաբերում են այն իոնները, որոնք գոյանում են C-O-կապի ճեղքմամբ և այդ իոնի հետագա տրոհմամբ:

MASS-SPECTRA OF SOME O-DERIVATIVES OF HYDROXYLAMINE

R. G. MIRZOYAN and T. A. KHACHATOURIAN

The mass-spectra of O-derivatives of N-hydroxyphthalimide and hydroxylamine have been studied. The structures of several fragments have been confirmed by the shifts of the corresponding peaks. The peaks of ion-molecules have insignificant intensities. Ions formed on cleavage of the O-C-bond and also the products of their further decomposition have peaks exhibiting maximal intensities.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 22, 610 (1969).
2. B. J. R. Nicolans, G. Paganl, E. Testa, Helv. Chim. Acta, 45, 1381 (1962).
3. C. S. Barnes, J. L. Occolowitz, Austral. J. Chem., 16, 219 (1963).
4. S. Meyerson, P. N. Pylander, E. L. Eitel, J. D. McCollum, J. Am. Chem. Sci., 81, 2206 (1959).
5. J. S. Shannon, Austral. J. Chem., 15, 265 (1962).