

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+547.3334

МАСС-СПЕКТРЫ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ  
 СОЕДИНЕНИЙ

VI. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ  
 СОЛЕЙ АМИНОСПИРТОВ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Р. Т. ГРИГОРЯН

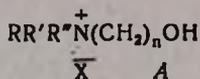
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 II 1973

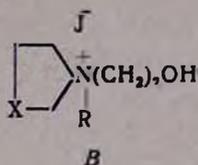
При снятии масс-спектров четвертичных солей аминоспиртов имеет место N-деалкилирование последних, в результате чего получают характерные для смеси аминоспиртов и галогидных алкилов масс-спектры

Рис. 1, библи. ссылок 6.

Продолжая ранее начатые работы по масс-спектрометрированию биологически активных соединений, содержащих наряду с третичной аминогруппой другие функциональные группировки в различных положениях молекулы [1—5], мы исследовали поведение ряда четвертичных солей аминоспиртов в условиях масс-спектрометрирования (МХ-1303, прямой ввод, 50—58 эв, 130—225°). Изучены соединения с общими формулами А и В:



- |                          |                               |
|--------------------------|-------------------------------|
| I, R=R'=R''=Me.          | n=2, X=J (X=Cl изучен в [6]); |
| II, R=R'=R''=Me.         | n=3, X=J                      |
| III, R=R'=R''=Et.        | n=2, .                        |
| IV, R=R'=R''=Et.         | n=3, .                        |
| V, R=R'=Me, R''=Pr.      | n=3, .                        |
| VI, R=R'=Me, R''=Bu.     | n=2, .                        |
| VII, R=R'=Et, R''=Me.    | n=2, .                        |
| VIII, R=R'=Et, R''=Me.   | n=3, .                        |
| IX, R=Me, R'=Et, R''=Pr. | n=3, .                        |
| X, R=R'=Me, R''=Pr.      | n=3, X=Br                     |

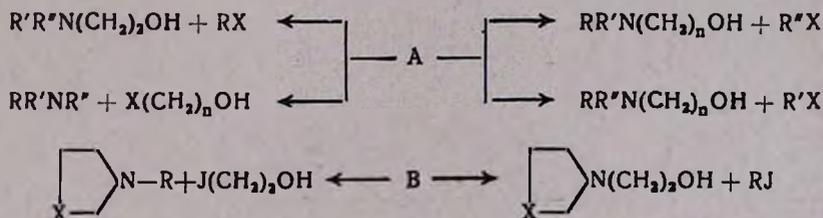


XI, X=CH<sub>2</sub>, R=Me; XII, X=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R=Me;  
 XIII, X=CH<sub>2</sub>, R=Et; XIV, X=OCH<sub>2</sub>, R=Me

Четвертичные соли аминоспиртов получены из соответствующих симметричных аминоспиртов с третичной аминогруппой или аминогруппой, входящей в состав гетероциклов, и йодистого алкила в абс. эфире или ацетоне. Аналогично получен бромид  $\gamma$ -диметилпропиламинопропанола. Йодид  $\gamma$ -метилэтилпропиламинопропанола получен из  $\gamma$ -этилпропиламинопропанола и йодистого метила.

На основании масс-спектров можно сделать следующие выводы.

Четвертичные соли аминоспиртов в указанном температурном интервале подвергаются термическому N-деалкилированию с образованием всех теоретически возможных аминоспиртов с третичной аминогруппой, галоидных алкилов, третичного амина и галоидгидрина.



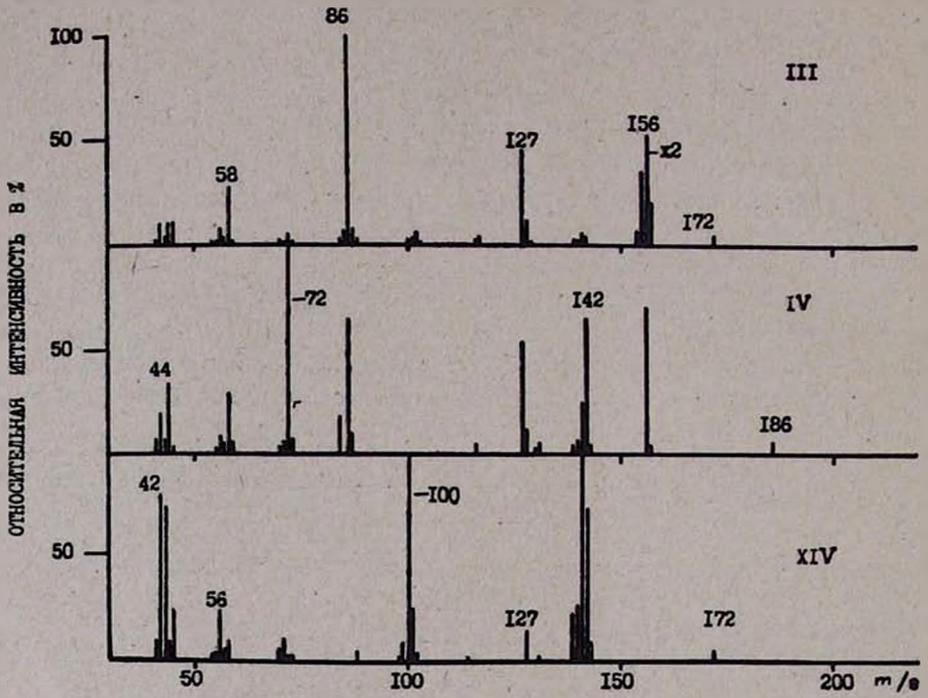
В этом можно убедиться, сравнив масс-спектры четвертичных солей III, IV и XIV (рис.) и соответствующих аминоспиртов, приведенные в [1]. Как и следовало ожидать, сравнительно простые и легко поддающиеся расшифровке масс-спектры получались у солей I—IV и XI—XIV.

Интенсивности пиков молекулярных ионов аминоспиртов с третичной аминогруппой, образовавшихся из одной и той же соли, отличаются друг от друга. В масс-спектре соли с различными радикалами при азоте наиболее интенсивный пик молекулярного иона образует аминоспирт с большим молекулярным весом.

Интенсивности пиков йодистых алкилов уменьшаются с удлинением радикала. Исключение составляют соли VII и VIII, у которых интенсивности ионов [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> больше [CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, что, вероятно, вызвано наличием в молекулах одной метильной и двух этильных групп.

Интенсивности пиков галоидгидринов намного меньше галоидных алкилов и уменьшаются по мере увеличения длины цепи, что можно объяснить трудностью расщепления N—C связи при наличии гидроксильной группы в цепи [1]. С удалением гидроксильной группы от азота интенсивности соответствующих пиков йодистых алкилов также уменьшаются.

Изучение полученных масс-спектров позволяет определить и алкильные радикалы, входящие в состав четвертичных аммониевых солей. Действительно, наличие в масс-спектрах ряда пиков ионов  $J^+$  ( $m/e=127$ ) и йодистых алкилов с  $m/e=142, 156, 170$  и  $184$  служит доказательством



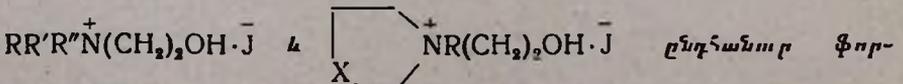
Րիս.

присутствия в соединениях алкильных радикалов Me, Et, Pr и Bu, соответственно. Пики галоидгидринов с  $m/e=172$  и  $186$  подтверждают наличие в соединениях группировки  $(CH_2)_n OH$ , где  $n=2$  и  $3$ , соответственно. Вышесказанное действительно и для бромидов.

ԿԵՆՍԱԲԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

VI. ԱՄԻՆԱՊԻՐՏՆԵՐԻ ԶՈՐՐՈՐԿԱՅԻՆ ԱԳԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԱԶՓՈՒԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ և Ռ. Բ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ



մուլպա ունեցող ամինապիրտների շորրորդային աղերի մասս-սպեկտրների նկարահանման ժամանակ (130—225°, 50—58 էվ) տեղի ունի վերջիններիս

N-ապալկիլում, որի հետևանքով ստացվում են համապատասխան սպիրտների և ալկիլհալոգենների խառնուրդին բնորոշ մասս-սպեկտրներ:

Հայտնաբերված են ամինասպիրտների շորրորդային ազերի ջերմային N-ապալկիլման օրինաչափություններ, որոնք հնարավորություն են տալիս նույնականացնելու վերոհիշյալ ազերր:

## MASS SPECTRA OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS

### V. MASS SPECTROMETRIC STUDY OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS OF AMINOALCOHOLS

Ts. Ye. AGHAJANIAN and R. T. GRIGORIAN

The mass spectra of quaternary ammonium salts of aminoalcohols have been determined and some definite regularities are found which offer a possibility for the identification of the quaternary salts of aminoalcohols.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян, Арм. хим. ж., 22, 779 (1969).
2. А. Л. Мнджоян, Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян, Арм. хим. ж., 22, 883 (1969).
3. Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян, Арм. хим. ж., 24, 113 (1971).
4. Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян, Е. Б. Григорян, Арм. хим. ж., 24, 213 (1971).
5. Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян, В. Е. Бадалян, Арм. хим. ж., 24, 465 (1971).
6. G. A. R. Johnston, A. C. K. Triffett, J. A. Wunderlich, Anal. Chem., 40, 1837 (1968).