

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.822.3+543.51+541.63

МАСС-СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ
 4-ПИПЕРИДОЛОВ

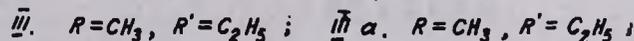
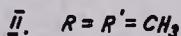
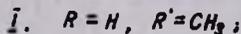
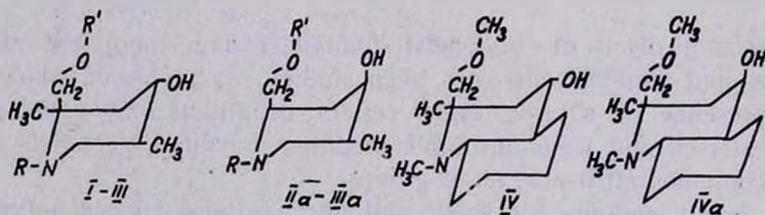
Р. Г. МИРЗОЯН, Р. С. ВАРТАНЯН и В. Ф. КУЧЕРОВ

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

Поступило 5 V 1974

С целью подтверждения строения стереоизомерных 2,5-диметил-2-алкоксиметил-4-пиперидинов и 2-метил-2-метоксиметилдекагидропинола-4 осуществлено их селективное гидрирование в соответствующие пиперидолы-4, строение которых было подтверждено методом ИК спектроскопии. В настоящей работе предпринята попытка идентификации полученных спиртов методом масс-спектрометрии.

Были изучены масс-спектры следующих стереоизомерных спиртов:



Масс-спектры (табл.) сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при температуре напуска 40—60° и энергии ионизирующих электронов 30 эв.

В масс-спектрах всех изученных соединений пики молекулярных ионов отсутствуют. Самый интенсивный пик в спектрах I—III и II α , III α отвечает иону $(M-CH_2OCH_3)^+$ (а), который далее распадается с образованием ионов $(a-H_2O)^+$ б, в и г. Образование последнего связано с α -

разрывом двух С—С- связей с миграцией одного атома водорода к нейтральному фрагменту.

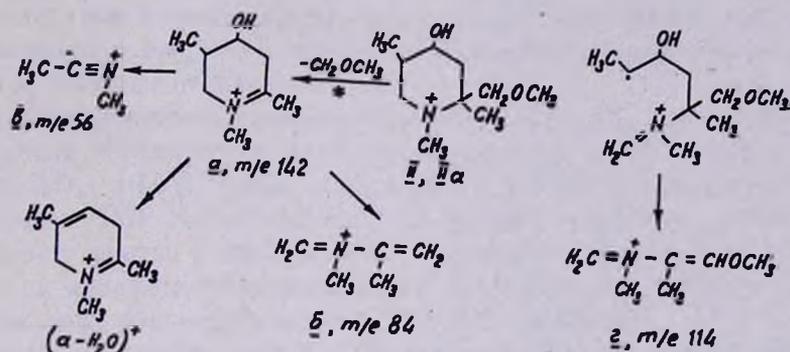
На основании закономерностей фрагментации циклических аминов [1,4] представлена принципиальная схема распада 4-пиперидолов (II, IIa).

Таблица

Масс-спектры 4-пиперидолов I—III, IIa—IIIa

Соединения	М а с с - с п е к т р ы
I	128 (100)*, 127 (25), 110 (28), 100 (7), 71 (8), 70 (65), 69 (10), 42 (23), 41 (17)
II	142 (100), 141 (23), 124 (27), 114 (10), 84 (38), 56 (21), 55 (11)
IIa	142 (100), 141 (20), 124 (33), 114 (2), 84 (28), 71 (6), 70 (4), 56 (20), 55 (10)
III	142 (100), 141 (8), 128 (8), 124 (28), 84 (24), 71 (4), 70 (2), 56 (13), 55 (5)
IIIa	142 (100), 141 (6), 128 (4), 124 (27), 84 (20), 71 (5), 70 (5), 56 (10), 55 (5)

Цифры в скобках означают интенсивность ионов в % от интенсивности максимального пика, а перед скобками — массу ионов.



Сдвиг пика иона δ на 14 м. е. в сторону больших массовых чисел при переходе от I к II и на 28 м. е. от I к III указывает на наличие в ионе γ как атома азота, так и алкоксиметиленовой группы. Таким образом, масс-спектры изученных соединений достаточно характеристичны и позволяют на основании вышеуказанных закономерностей фрагментаций установить структуры соединений I—III и IIa, IIIa при отсутствии в их спектрах молекулярного иона.

Масс-спектры стереоизомеров II, III и IIa, IIIa не отличаются, что можно объяснить незначительной энергетической разницей между ними. Однако в случае стереоизомеров IV и IVa масс-спектры существенно отличаются.

При аксиальном расположении OH группы (соед. IVa) в масс-спектре присутствует достаточно интенсивный (около 5% от макси-

мального) пик иона $(M-H_2O)^+$, который при экваториальном расположении ОН группы (соед. IV) отсутствует.

Кроме того, масс-спектры IV и IVa отличаются и по относительной интенсивности некоторых пиков.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. M. Duffield, H. Budzklewicz, D. H. Williams, C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc., 87, 810 (1965).
2. L. W. Daash, J. Phys. Chem., 69, 3190 (1965).
3. Г. Будзикович, И. Джерасси, Д. Уильямс, Интерпретация масс-спектров органических соединений, Изд. «Мир», 1966, стр. 125.
4. Р. А. Хмельницкий, Н. А. Клюев, С. Б. Никитина, А. И. Виноградова, ЖОрХ, 1, 371 (1971).