

УДК 543.51+547.811+547.818:

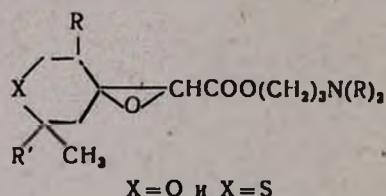
МАСС-СПЕКТРЫ АМИНОЭФИРОВ ГЛИЦИДНЫХ КИСЛОТ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОГО И ТЕТРАГИДРОТИОПИРАНОВОГО РЯДОВ

Р. Т. ГРИГОРЯН, В. Г. ЗАЙКИН, К. А. ТАТЕВОСЯН и Р. А. КУРОЯН

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

Поступило 17 V 1976

В настоящей работе изучены масс-спектры аминокэфиров глицидных кислот тетрагидропиранового и тетрагидротииопиранового рядов, синтез которых был описан ранее [1]. Исследованы 15 соединений с различными вариациями заместителей R, R' и R'' общей формулы.



Масс-спектры получены на приборе МХ-1303 с использованием системы прямого ввода образцов в ионный источник при температуре на 15—20° ниже температур кипения и при энергии ионизирующих электронов 38—44эв.

Рассматриваемые соединения интересны тем, что позволяют проследить влияние разных гетероатомов на характер фрагментации под действием электронного удара.

На рисунке приведены масс-спектры двух представителей из обоих гетероциклических рядов.

На основании полученных данных сделаны следующие выводы.

Пики молекулярных ионов во всех масс-спектрах малоинтенсивны, их величины не превышают 3% от интенсивности максимального пика. Основные пики во всех спектрах обусловлены аммониевыми ионами $H_2C=NR_2$ [m/e 58 при $R=CH_3$; m/e 86 при $R=C_2H_5$; m/e 98 при $R_2=-(CH_2)_5-$; m/e 100 при $R_2=-(CH_2)_5O(CH_2)_2-$], образующимися в результате разрыва α -C-C-связи по отношению к азоту. Все остальные пики в масс-спектрах имеют небольшую интенсивность, не превышающую 10% от величины основного пика. Локализация заряда на атоме азота может стимулировать фрагментацию N-алкильных

групп. Однако это направление распада заметно только в случае N-диэтильных производных, молекулярные ионы которых способны выбрасывать метильный радикал из N-этильной группы.

Другой путь распада молекулярного иона обусловлен локализацией заряда на O- или S-атомах гетероциклического кольца. При этом в результате разрыва α -C—C-связи по отношению к гетероатому X элиминируются соответствующие заместители кольца в виде радикалов. Пики образующихся ионов $[M-CH_3]^+$ для C-метильных и $[M-C_2H_5]^+$ для C-этильных производных по интенсивности равны пикам ионов M^+ .

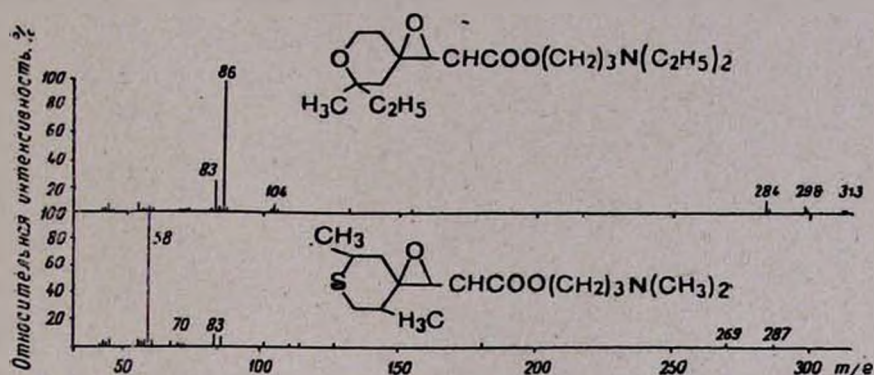
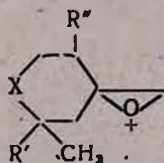


Рис. Масс-спектры аминоэфиров глицидных кислот с O- и S-атомами в гетероцикле.

Следствием локализации заряда на эпоксидном O-атоме, вероятно, является образование иона



[m/e 141, X=O, $R'=CH_3$, $R''=H$; m/e 155, X=O, $R'=C_2H_5$, $R''=H$;
 m/e 157, X=S, R' или $R''=CH_3$].

малоинтенсивный пик которого прослеживается в большинстве спектров.

Общим для масс-спектров O- и S-содержащих аминоэфиров является пик с m/e 83. Соответствующий ион, следовательно, не содержит гетероатома X, а скорее всего включает эфирный карбонил и эпоксидную группировку с частью гетероциклического кольца. Отсутствие пика метастабильного иона не позволяет выяснить природу образования этого иона, но, судя по массовому числу, он, вероятно, имеет состав $C_4H_5O_2$.

Следует отметить, что в случае рассматриваемых соединений не наблюдается фрагментов, типичных для сложных эфиров кислот [2, 3].

Полученные данные могут быть использованы для идентификации исследуемых соединений.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 26, 255 (1973).
2. C. Djerassi, C. Fenselau, J. Am. Chem. Soc., 87, 5756 (1965).
3. F. W. McLafferty, R. S. Gohlke, Analyt. Chem. 31, 2076 (1959).