

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+547.811

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 2-АЛКИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ 4-АМИНО-4-ФОРМИЛТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

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

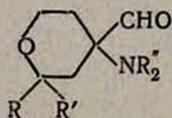
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мяндозяна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 XI 1977

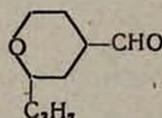
Изучены масс-спектры 2-алкилзамещенных 4-амино-4-формилтетрагидропиранов. Приведены схема фрагментации и таблица масс-спектров изученных соединений. Несмотря на отсутствие молекулярных ионов интерпретацией спектров показана возможность идентификации этих соединений масс-спектрометрическим методом.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

На основе 4-формилтетрагидропиранов получены некоторые соединения, обладающие биологической активностью. Для выяснения роли аминогруппы, введенной в положение 4 этих соединений, были синтезированы 2-алкилзамещенные 4-амино-4-формилтетрагидропираны [1]. С целью выяснения возможности использования масс-спектрометрии для идентификации мы изучили масс-спектры следующих соединений:



I—XVIII

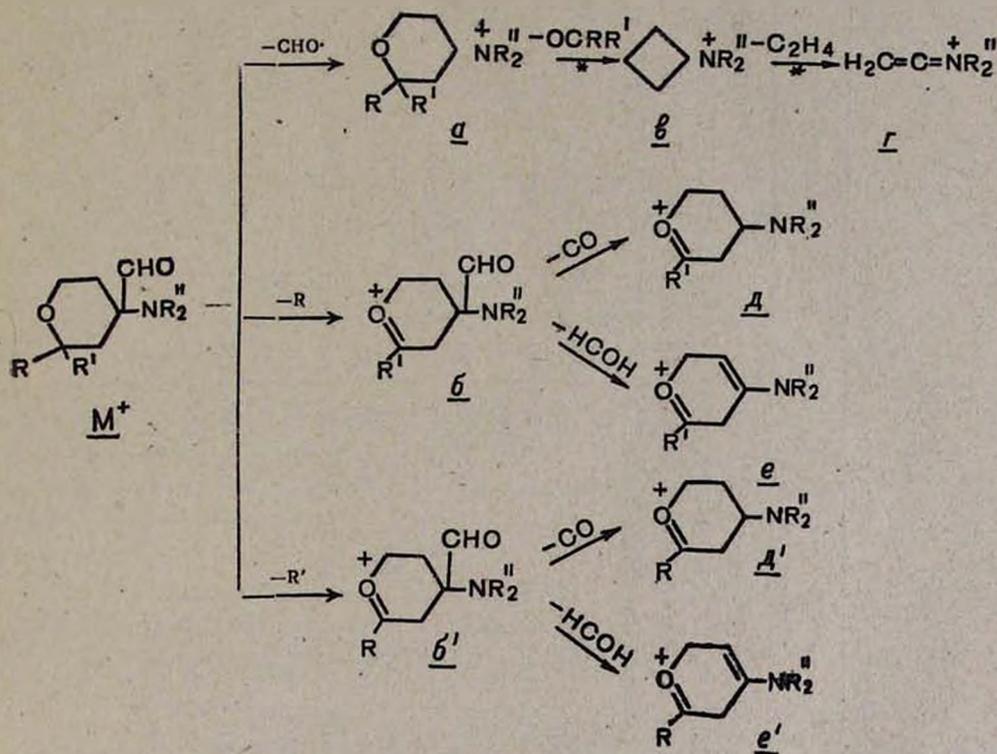


XIX

Массовые числа и интенсивности характеристических ионов приведены в таблице. Направление фрагментации этих соединений представлено схемой.

Отличительной чертой масс-спектров всех альдегидов I—XVIII является отсутствие пика молекулярного иона. В то же время основной пик в спектрах соответствует  $[M-29]^+$  ( $\alpha$ ), обусловленному элиминированием формильного радикала. Исключительно высокая легкость отрыва CHO-радикала доказывает, что формильная группа находится в геминальном положении к диалкиламиногруппе, т. к. только в этом случае возможно образование стабильного аммониевого иона ( $\alpha$ ). В

связи с этим следует отметить, что из молекулярного иона 2-пропил-4-формилтетрагидропирана (XIX) группа CHO выбрасывается с трудом. Результатом локализации заряда на O-атоме тетрагидропиранового кольца является элиминирование алкильного радикала из положения 2. Пики образующихся ионов (*б*) и (*б'*) обладают сравнительно низкой интенсивностью. Следует отметить, что в случае 2-монометилзамещенных пика иона (*б*) не наблюдается, чем и отличаются они от масс-спектров 2-монометилзамещенных тетрагидропирана, изученного ранее [2].



Как правило, во всех спектрах вторым по интенсивности является пик иона (*в*), обусловленный разрывом связи 1—6 и 2—3 в ионе (*а*) и элиминированием нейтральной молекулы кетона. Генетическая связь ионов (*а*) и (*в*) подтверждается соответствующими метастабильными пиками. Аналогичный процесс не протекает в молекулярных ионах.

Ион (*в*) всегда появляется в сопровождении иона (*г*), имеющего массу, на 28 а.е.м. меньшую. Скорее всего при образовании этого иона дополнительно теряются два метиленовых звена из остатка тетрагидропиранового цикла. Соответствующие метастабильные пики доказывают, что ион (*г*) образуется непосредственно из иона (*в*).

В масс-спектрах рассматриваемых соединений присутствует ряд малоинтенсивных пиков, обусловленных выбросом формильной группы в виде CO (ионы *д* и *д'*) или HCOH (ионы *е* и *е'*) из ионов *б* и *б'*.

Таблица

## Интенсивности характеристических ионов в масс-спектрах I—XVIII

Соединение	R	R'	R''	а	б	б'	в	г	д	д'	е	е'	ж	з	з'
I	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	156 (100)*	170 (2)	170 (2)	98 (94)	70 (70)	142 (2)	142 (2)	140 (4)	140 (4)	44 (24)	112 (5)	140 (4)
II	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	184 (100)	198 (4)	198 (4)	126 (64)	98 (42)	170 (3)	170 (3)	168 (4)	168 (4)	72 (5)	140 (4)	168 (4)
III	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	170 (100)	184 (2)	170 (100)	98 (94)	70 (26)	156 (6)	142 (2)	154 (2)	140 (4)	44 (10)	112 (8)	154 (2)
IV	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	198 (100)	212 (2)	198 (100)	126 (90)	98 (22)	184 (6)	170 (2)	182 (2)	168 (6)	72 (10)	140 (8)	182 (3)
V	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	142 (100)	—	—	98 (36)	70 (44)	—	—	—	—	44 (16)	112 (4)	126 (3)
VI	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	170 (100)	156 (4)	—	98 (50)	70 (44)	—	—	126 (5)	—	44 (6)	112 (3)	—
VII	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	198 (100)	184 (4)	—	126 (24)	98 (14)	156 (2)	—	154 (4)	—	72 (4)	140 (2)	154 (4)
VIII	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	170 (100)	156 (2)	—	98 (36)	70 (36)	128 (2)	—	124 (3)	—	44 (10)	112 (2)	—
IX	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	198 (100)	184 (3)	—	126 (20)	98 (12)	156 (2)	—	154 (4)	—	72 (2)	140 (2)	—
X	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	198 (100)	212 (2)	212 (2)	140 (60)	112 (20)	184 (2)	184 (2)	182 (3)	182 (3)	86 (3)	154 (2)	182 (3)
XI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	196 (100)	210 (2)	210 (2)	138 (30)	110 (16)	182 (2)	182 (2)	180 (4)	180 (4)	84 (6)	152 (2)	180 (4)
XII	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	212 (100)	226 (3)	212 (100)	140 (60)	112 (24)	198 (6)	182 (2)	196 (2)	182 (2)	86 (4)	154 (4)	196 (2)
XIII	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	210 (100)	224 (2)	210 (100)	138 (52)	110 (20)	196 (7)	182 (2)	194 (2)	180 (4)	84 (8)	152 (3)	194 (2)
XIV	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	212 (100)	198 (2)	—	140 (26)	112 (17)	170 (2)	—	168 (4)	—	86 (3)	154 (2)	—
XV	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	210 (100)	196 (2)	—	138 (20)	110 (16)	168 (3)	—	166 (4)	—	84 (5)	152 (2)	—
XVI	H	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	182 (100)	—	—	138 (18)	110 (19)	—	—	—	—	84 (8)	152 (2)	166 (3)
XVII	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	212 (100)	198 (2)	—	140 (24)	112 (15)	170 (3)	—	168 (4)	—	86 (3)	154 (2)	—
XVIII	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	210 (100)	196 (3)	—	138 (18)	110 (12)	168 (2)	—	166 (4)	—	84 (6)	152 (2)	—

\* В скобках за массовым числом приведены интенсивности пиков в % от основного пика.

Среди других малоинтенсивных пиков следует отметить пики, обусловленные ионами  $[NR_2]^+$  (ж),  $[CH_2=CH-C(CHO)=NR_2]^+$  (з),  $[CRR=CH-C(CHO)=NR_2]^+$  (з'), возникающими непосредственно из молекулярных ионов.

Таким образом, несмотря на то, что в масс-спектрах изученных соединений отсутствуют пики молекулярных ионов, по последним возможно определить величину заместителей в положении 2 и природу диалкиламиногруппы, следовательно, идентифицировать эти соединения.

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца при температуре на 15—20° ниже их температур кипения и энергии ионизирующих электронов 40—46 эв.

### 2-ԱԼԿԻԼՏԵՂԱԿԱԿԱԿԱԾ 4-ԱՄԻՆՈ-4-ՖՈՐՄԻԼՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐՈՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ռ. Բ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Գ. ԶԱԻԿԻՆ, Կ. Ա. ԹԱՎԵՎՈՍՅԱՆ,  
Ռ. Ա. ԿՈՒՐՈՅԱՆ և Կ. Է. ՍԱՀԱԿՈՎԱ

Ուսումնասիրված են 2-ալկիլտեղակալված 4-ամինո-4-ֆորմիլտետրահիդրոպիրանների մասս-սպեկտրները: Մոլեկուլի քայքայման օրինաչափությունների հիման վրա ցույց է տրված ուսումնասիրված միացությունների նույնականացման հնարավորությունը մասս-սպեկտրներում մոլեկուլյար իոնի բացակայության դեպքում:

### MASS-SPECTROMETRIC STUDIES OF 2-ALKYLSUBSTITUTED-4-AMINO-4-FORMYLTETRAHYDROPYRANS

R. T. GRIGORIAN, V. G. ZAIKIN, K. A. TATEVOSSIAN,  
R. A. KUROYAN and K. E. SAHAKOVA

The mass spectra of 2-alkylsubstituted-4-amino-4-formultetrahydro-pyrans have been studied. On the basis of molecular fission correlations, the possibility of identifying the investigated compounds in the case of absence of a molecular ion in the mass spectra has been demonstrated.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. A. Куроян, К. Э. Саакова, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 30, 717 (1977).
2. American Petroleum Institute, Research Project. Spectrum, 1828, 44.