

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51 + 547.451.4

МАСС-СПЕКТРЫ α -*n*-АЛКОКСИФЕНИЛГЛУТАРИМИДОВ

Р. Т. ГРИГОРЯН, К. А. ТАТЕВОСЯН, С. А. АВЕТИСЯН и О. Л. МНДЖОЯН

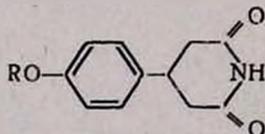
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 V 1980

Сняты масс-спектры α -*n*-алкоксифенилглутаримидов. Изучено влияние увеличения сукцинимидного цикла на одно метиленовое звено на характер фрагментации. Показана возможность идентификации α -*n*-алкоксифенилглутаримидов методом масс-спектрометрии.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

Ранее нами были изучены некоторые замещенные сукцинимиды [1, 2]. В продолжение работ по масс-спектрам двухосновных карбоновых кислот, обладающих противосудорожными свойствами, нами исследованы масс-спектры следующих α -*n*-алкоксифенилглутаримидов I—VIII, синтез которых описан в [3].



I—VIII (R = CH₃ + C₃H₁₁, включая и *изо*-радикалы)

Ввиду отсутствия соответствующего литературного материала по масс-спектрам α -замещенных глутаримидов интересно было проследить за изменением характера фрагментации, вызванным увеличением сукцинимидного цикла на одно метиленовое звено. Целью настоящего исследования являлось определение возможностей масс-спектрометрии для идентификации этих соединений.

Исследование данных масс-спектров I—VIII (табл.) показало, что они во многом отличаются от масс-спектров α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов [1]. Максимальными по массовому числу в спектрах I—VIII являются пики молекулярных ионов, интенсивность которых составляет 30—100% (сх. 1, 2). Как и в случае алкоксифенилзамещенных сукци-

Масс-спектры α -*n*-алкоксифенилглутаримидов

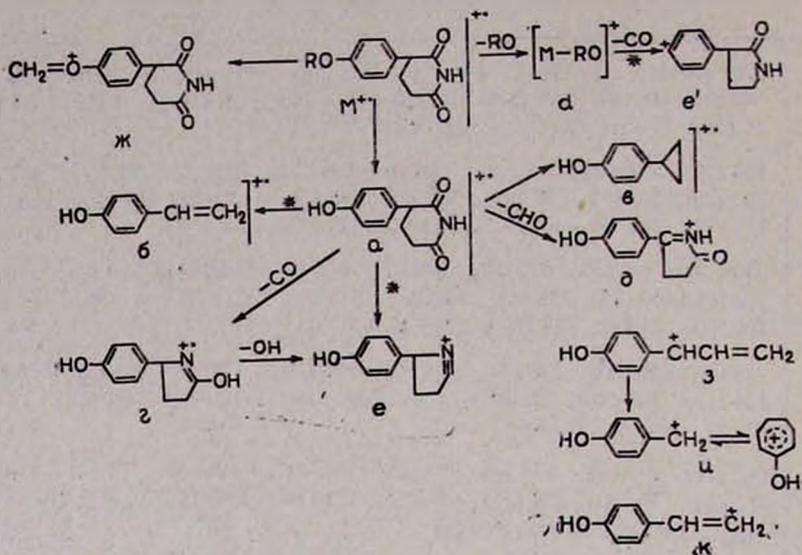
| Соединения | |
|------------|--|
| I | 220* (16)**, 219 (100), 191 (8), 190 (10), 175 (4), 174 (26), 162 (4), 160 (6), 149 (4), 148 (24), 135 (13), 134 (80), 133 (16), 121 (10), 117 (8), 91 (14), 77 (5), 65 (3), 45 (2), 43 (4) |
| II | 234 (16), 233 (100), 205 (6), 204 (8), 188 (14), 176 (6), 162 (8), 161 (5), 160 (20), 149 (8), 148 (38), 135 (2), 134 (22), 133 (24), 121 (10), 120 (56), 119 (12), 107 (8), 91 (10), 77 (8), 65 (4), 45 (4), 43 (5) |
| III | 248 (14), 247 (72), 219 (2), 218 (2), 206 (6), 205 (44), 204 (7), 176 (8), 162 (6), 160 (28), 148 (6), 134 (22), 133 (25), 121 (15), 120 (100), 119 (10), 107 (10), 91 (8), 77 (6), 65 (4), 43 (22), 41 (12) |
| IV | 248 (7), 247 (30), 232 (3), 206 (10), 205 (62), 176 (6), 161 (3), 160 (24), 134 (16), 133 (18), 121 (13), 120 (100), 119 (12), 107 (6), 91 (10), 77 (6), 65 (4), 43 (17), 41 (8) |
| V | 262 (10), 261 (54), 218 (3), 206 (16), 205 (96), 188 (3), 177 (5), 176 (8), 161 (8), 160 (30), 134 (21), 133 (26), 121 (16), 120 (100), 119 (12), 91 (9), 77 (6), 57 (33), 43 (6), 41 (24) |
| VI | 262 (8), 261 (50), 218 (3), 206 (16), 205 (83), 188 (3), 177 (3), 176 (6), 161 (8), 160 (28), 134 (15), 133 (20), 121 (12), 120 (100), 119 (7), 107 (6), 91 (6), 57 (32), 43 (4), 41 (18) |
| VII | 276 (16), 230 (3), 218 (3), 206 (22), 205 (100), 203 (6), 188 (3), 177 (3), 176 (4), 161 (8), 160 (34), 134 (21), 133 (23), 121 (18), 120 (100), 119 (10), 107 (9), 91 (5), 73 (6), 71 (36), 70 (24), 57 (18), 45 (18), 44 (20), 43 (80), 42 (12), 41 (18) |
| VIII | 276 (15), 275 (66), 233 (2), 230 (4), 206 (20), 205 (100), 203 (8), 188 (3), 177 (8), 176 (8), 161 (7), 160 (30), 134 (16), 133 (22), 121 (14), 120 (90), 119 (10), 107 (10), 91 (7), 77 (4), 71 (24), 70 (16), 45 (6), 44 (6), 43 (64), 42 (7), 41 (16) |

* Массовое число. ** Относительная интенсивность, %.

мидов, первичная фрагментация молекулярного иона замещенных глутаримидов III—VIII преимущественно протекает по направлению, ведущему к иону α , с интенсивностью 45—100%. Как и в случаях сукцинимидов [1, 2], этот ион отсутствует в спектре I ($R=CH_3$) и имеет довольно низкую (6%) интенсивность в спектре II ($R=C_2H_5$). С увеличением алкильного радикала наблюдается тенденция увеличения интенсивности иона α , которая по сравнению с интенсивностью соответствующего иона в [1], как правило, имеет более высокое значение. Судя по этому, можно предположить, что расширение гетероцикла на одну CH_2 -группу приводит к ослаблению R-O связи в алкоксизаменителе, и, образованный разрывом этой связи, перегруппировочный ион α оказывается более стабильным, чем соответствующий ион в [1]. Детальное рассмотрение масс-

спектров α -*n*-алкоксифенилглутаримидов II—VIII позволило представить следующую схему фрагментации этих соединений.

схема 1



Как видим, дальнейший распад перегруппировочного иона *a* протекает по направлению $a \rightarrow b$, $a \rightarrow v$, $a \rightarrow g$, $a \rightarrow d$, $a \rightarrow e$. Генезис ионов *b* и *g* подтверждается метастабильными ионами в масс-спектрах. Доказательством наличия процесса $a \rightarrow b$ является пик метастабильного иона с m/e 70,1, который наблюдается в спектрах II—VIII. Присутствие в спектрах соединений VII—VIII пика метастабильного иона с m/e 153,3 соответствует переходу $a \rightarrow g$ (m/e 205 \rightarrow m/e 177). Следующим направлением превращения иона *a* является элиминирование формилрадикала с участием атома водорода при α -углеродном атоме ($a \rightarrow d$).

Что касается процесса $a \rightarrow e$ (m/e 205 \rightarrow m/e 160), который подтверждается наличием пика метастабильного иона 124,8, присутствующего в масс-спектрах соединений с $R > C_2H_5$ (III—VIII), то, учитывая структурные особенности этих соединений, его можно представить как одностадийное элиминирование CO- и OH-групп из иона *a*. Последнее обстоятельство может служить прямым доказательством существования исходной молекулы в кето-енольном равновесии. Первичной фрагментацией молекулярного иона является также элиминирование алкоксильного радикала из молекулярного иона, ведущее к иону с m/e 188, который, потеряв частицу в 28 а. е., превращается в ион, по всей вероятности, имеющий строение e' (с m/e 160).

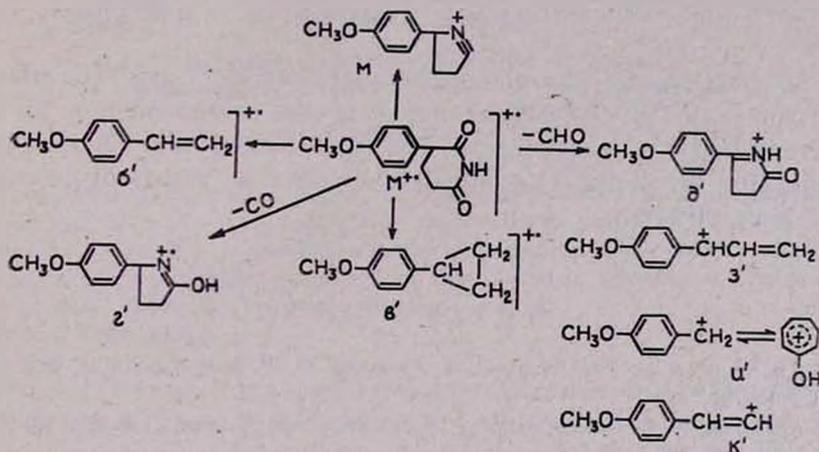
Генетическое родство ионов с m/e 188 и e' подтверждается пиком метастабильного иона с m/e 136 в спектре II. Следовательно, пик с m/e 160, интенсивность которого достигает 35%, является суммой двух разных по строению, но с одинаковым элементным составом пиков ионов *e* и e' . Учитывая сравнительно низкое значение интенсивности ионов

$[M-RO]^+$ в соединениях с $R > C_2H_5$ и увеличение интенсивности ионов с m/e 160 параллельно с увеличением интенсивности иона a , можно заключить, что в случае $R > C_2H_5$ процесс $a \rightarrow e$ является преобладающим.

Установленным нами другим направлением распада молекулярного иона является $M^{++} \rightarrow ж$, протекающее для соединений, имеющих больше одного метиленового звена в неразветвленной алкильной цепи.

Механизм распада I ($R = CH_3$) несколько отличается от II—VIII. Различие заключается в том, что фрагменты b' , a' , z' , d' , m (сх. 2), образование которых обусловлено теми же процессами, что и b , v , z , d , e (сх. 1), в случае I получаются непосредственно из молекулярного иона.

схема 2



В масс-спектрах соединений II—VIII, кроме указанных, присутствуют также достаточно интенсивные пики ионов с m/e 107, 119 и 133 (u , k и z). Аналогичные фрагменты u' , k' и z' присутствуют и в спектре I, массовые числа которых, по сравнению с предыдущими, смещены на 14 а. е.

Несмотря на то, что определение путей образования этих фрагментов без применения метода ПАДИ невозможно, все же, учитывая структурные особенности этих соединений, их строение, приведенное на сх. 1, 2 вряд ли вызовет какие-либо сомнения. Резюмируя результаты обсуждения масс-спектров α -*n*-алкоксифенилглутаримидов I—VIII можно сделать следующее заключение. В масс-спектрах α -*n*-алкоксифенилглутаримидов I—VIII фигурируют пики ионов, направления образования которых аналогичны процессам, характерным для α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов. Кроме того, в спектрах этих соединений наблюдаются достаточно интенсивные пики ионов b , d , e , $ж$, z и др., присутствие которых безусловно обусловлено увеличением гетероциклического кольца на одно метиленовое звено по сравнению с сукцинимидным [1].

Նկարահանվել են α -պ-ալկօքսիֆենիլգլուտարիմիդների մասս-սպեկտրները: Ուսումնասիրվել են էլեկտրոնների հարվածի ազդեցությամբ նշված միացությունների տրոհման օրինաչափությունները: Բերված են այդ միացությունների մասս-սպեկտրները: Ցույց է տրված մասս-սպեկտրների միջոցով α -պ-ալկօքսիֆենիլգլուտարիմիդների նույնացման հնարավորությունները:

MASS SPECTRA OF α -*p*-ALKOXYPHENYLGLUTARIMIDES

R. T. GRIGORIAN, K. A. TATEVOSSIAN, S. A. AVETISSIAN
and O. L. MNJOYAN

The mass spectra of α -alkoxyphenylglutarimides have been obtained and a study of the correlations noted in the fragmentation of these compounds under electron impact has been carried out. The possibility of identifying the α -*p*-alkoxyphenylglutarimides by means of mass spectra has been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ր. Թ. Գրիգորյան, Կ. Ա. Թատեոսյան, Ս. Ա. Ավետիսյան, Օ. Լ. Մնջոյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 32, 379 (1979).
2. Ր. Թ. Գրիգորյան, Կ. Ա. Թատեոսյան, Ս. Ա. Ավետիսյան, Լ. Վ. Ազարյան, Օ. Լ. Մնջոյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 33, 320 (1980).
3. Օ. Լ. Մնջոյան, Ս. Ա. Ավետիսյան, Լ. Վ. Ազարյան, Ն. Է. Ակոյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 30, 66 (1977).