

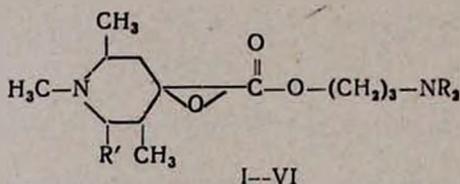
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.51+547.822.3

МАСС-СПЕКТРЫ АМИНОЭФИРОВ ГЛИЦИДНЫХ КИСЛОТ
 ПИПЕРИДИНОВОГО РЯДА

Р. Т. ГРИГОРЯН, К. А. ТАТЕВОСЯН и Р. А. КУРОЯН
 Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван
 Поступило 23 V 1978

Ранее нами были изучены масс-спектры аминоэфиров глицидных кислот тетрагидропиранового и тетрагидротиопиранового рядов [1].
 В настоящей работе исследованы соединения I—VI, полученные из соответствующих пиперидин-4-онов, способом, описанным в [2].

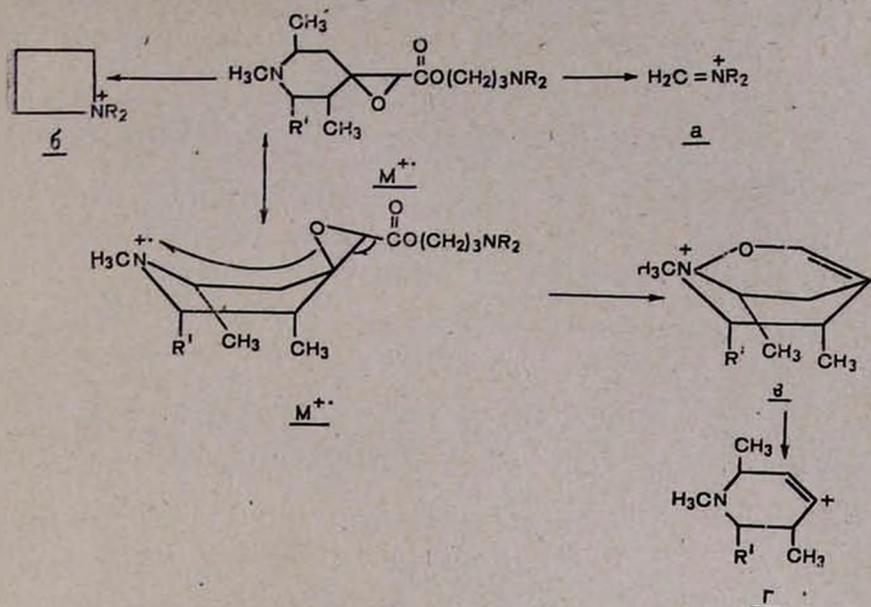


Соединения I—VI отличаются от соединений, изученных в [1], только гетероатомом, что позволяет определить его влияние на направление распада аминоэфиров шестичленных гетероциклических глицидных кислот под действием электронного удара.

Схему распада соединений с образованием фрагментов, являющихся общими и имеющих диагностическое значение для I—VI, можно представить в следующем виде (см. схему на стр. 497).

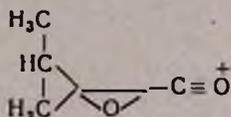
Как видно, в отличие от [1] в масс-спектрах I—VI наблюдаются достаточно интенсивные фрагменты, содержащие как аминую (NR_2), так и гетероциклическую группировки. Доминирующим при этом является локализация заряда на N-атоме гетероцикла с образованием иона ν , имеющего максимальное значение в спектрах I—V.

Конкурирующее направление распада с локализацией заряда на азоте, не входящем в гетероцикл, в рассмотренных случаях вытеснено на второй план. Такое резкое изменение в спектрах I—VI по сравнению со спектрами, приведенными в [1], безусловно, вызвано природой гетероатома.



Существование иона *в* указывает на ваннообразное строение пиперидинового кольца в нонизированных молекулах I—VI.

Во всех масс-спектрах прослеживается ион с m/e 111 (*д*), следовательно, он не содержит группу NR_2 и, судя по массовому числу, включает в себя эфирный карбонил и эпоксидную группировку с частью гетероциклического кольца. По всей вероятности, ион *д* имеет состав $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2$ с возможной структурой



Общим для всех соединений является также пик иона M^+-15 , имеющий незначительную интенсивность (2—4% от максимального). Массовые числа и интенсивности вышеуказанных ионов приведены в таблице.

Таблица

Массовые числа и интенсивности ионов в спектрах I—VI

Соединение	R'	R ₂	M	a	б	в	z	д
I	H	(CH ₃) ₂	224 (3)	58 (96)*	86 (26)	154 (100)	124 (40)	111 (42)
II	H	(CH ₂) ₅	324 (4)	98 (98)	126 (24)	154 (100)	124 (40)	111 (20)
III	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	326 (6)	100 (56)	128 (28)	154 (100)	124 (38)	111 (32)
IV	CH ₃	(CH ₃) ₂	298 (2)	58 (92)	86 (25)	168 (100)	138 (20)	111 (28)
V	CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂	326 (4)	86 (88)	114 (20)	168 (100)	138 (14)	111 (44)
VI	CH ₃	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	340 (4)	100 (72)	128 (16)	168 (100)	138 (13)	111 (22)

* За массовым числом в скобках приведена относительная интенсивность иона

Таким образом, переход от O- или S-содержащих гетероциклов к N-CH₃ содержащему гетероциклу приводит к резкому изменению фрагментации аминоэфиров соответствующих глицидных кислот.

Следует отметить, что указанные особенности фрагментации можно использовать для идентификации аналогичных соединений методом масс-спектрометрии.

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца при температуре на 10—15° ниже их температур кипения и при энергии ионизирующих электронов 40—45 эв.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Т. Григорян, К. А. Татевосян, Р. А. Куроян, Арм. хим. ж., 30, 788 (1977).
2. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 26, 255 (1973).