

УДК 543.51+541.69+542.91+547.461.5

МАСС-СПЕКТРЫ β -*n*-АЛКОКСИФЕНИЛГЛУТАРИМИДОВ

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

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

Поступило 26 I 1981

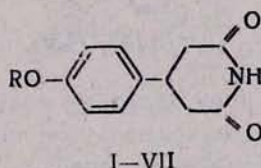
Исследованы масс-спектры β -*n*-алкоксифенилглутаримидов. Показано влияние положения алкоксифенильного заместителя относительно глутаримида на характер его фрагментации. Отмечена возможность идентификации β -*n*-алкоксифенилглутаримидов по масс-спектрам.

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

В продолжение исследований в области замещенных имидами двухосновных карбоновых кислот [1—3] нами изучено масс-спектрометрическое поведение β -*n*-алкоксифенилглутаримидов [4].

Цель настоящей работы—установление метода идентификации аналогичных соединений по их масс-спектрам. Интересно было также определить влияние места замещения алкоксильного заместителя на характер распада.

Изучены масс-спектры следующих соединений:



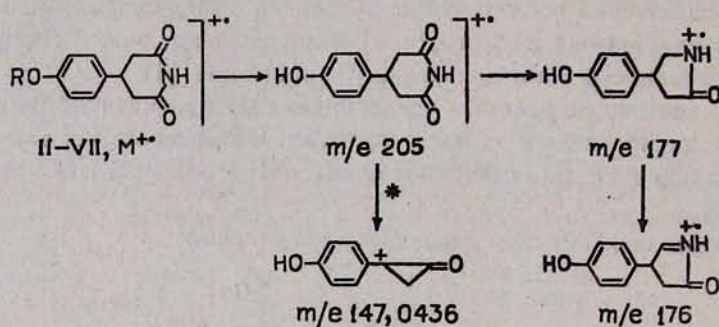
- I. R = CH₃; II. R = C₂H₅; III. R = C₃H₇; IV. R = *iso*-C₃H₇; V. R = C₄H₉;
 VI. R = *iso*-C₄H₉; VII. R = C₅H₁₁

Интерпретация масс-спектров I—VII показала, что в отличие от известных в литературе производных β -глутаримидов (циклогексимид, инактон, стрептимидон) [5], в которых распад молекулярного иона происходит исключительно за счет разрывов связей β -заместителя глутаримида, для I—VII основные фрагменты обусловлены также разрывами связей в гетероцикле. В масс-спектрах II—VII наблюдается существенное отличие по сравнению с спектрами α -*n*-алкоксифенилглутаримидов [3].

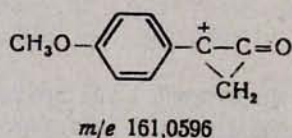
Как видно (табл.), здесь отсутствует пик иона с *m/e* 160, образование которого в спектрах изомерных α -глутаримидов [3] объяснялось воз-

возможностью существования энольной таутомерной формы фрагментов с m/e 205 и 177. Такая разница между масс-спектрами изомерных α - и β -*n*-алкоксифенилглутаримидов позволяет предполагать, что в условиях масс-спектрометрирования последние существуют только в виде кето-форм.

Масс-спектры замещенных глутаримидов II—VII отличаются от спектров соответствующих α -изомеров [3] также количественной характеристикой. Так, если интенсивность иона с m/e 120 в α -изомерах составляет 60—100% от основного, то в случаях β -замещенных глутаримидов его интенсивность варьирует в пределах 12—26%. Масс-спектры I—VII от соответствующих α -замещенных изомеров отличаются также присутствием в них пика иона с m/e 147, имеющего интенсивность 60—100%. Структурные особенности этих соединений позволяют предположить несколько возможных путей образования этого фрагмента, для однозначного определения направления которого были сняты масс-спектры высокого разрешения некоторых представителей этого класса. Определено, что вышеуказанный фрагмент имеет массу 147, 0436 а. е., что соответствует элементному составу $C_9H_7O_2$. Согласно этим данным, распад иона с m/e 205 для β -*n*-алкоксифенилглутаримидов можно представить следующей схемой:



Аналогичный процесс происходит и в молекулярном ионе соединения I ($R = \text{CH}_3$). Он приводит к максимальному по интенсивности фрагменту с массой 161, 0596 а. е. и имеет строение:



Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что распад β -*n*-алкоксифенилглутаримидов протекает по двум направлениям, одно из которых совпадает с распадом α -*n*-алкоксифенилглутаримидов. Однако наличие в спектрах II—VII интенсивного пика иона с m/e 147 и отсутствие в них иона, аналогичного II—VII в [3] с m/e 160, несомненно, обусловлены положением алкоксифенильного заместителя в глутаримиде.

Влиянием положения этого заместителя можно объяснить также понижение интенсивности иона с m/e 120 в β -замещенных глутаримидах по сравнению с α -замещенными изомерами. Что касается изомерных соединений III—IV и V—VI, то по масс-спектрам они отличаются друг от друга так же, как и соответствующие изомеры, описанные в [1]. Действительно, как видно из таблицы, в масс-спектрах соединений с нормальными алкильными радикалами пики молекулярных ионов имеют большую интенсивность, чем соответствующие пики в спектрах соединений с разветвленными алкильными радикалами. Кроме того, в отличие от III и V в спектрах IV и VI присутствуют пики ионов M^{+} -15.

Таблица

Соединение	Значения m/e (относительные интенсивности, %)
I	220* (12)**, 219 (90), 191 (6), 190 (5), 176 (8), 162 (12), 161 (100), 147 (15), 134 (24), 133 (16), 120 (11), 118 (14), 103 (5), 91 (20), 79 (4), 78 (8), 77 (13), 65 (12), 57 (6), 55 (6), 43 (8), 42 (15), 41 (8)
II	234 (10), 233 (100), 206 (4), 205 (10), 190 (4), 177 (4), 176 (9), 175 (33), 162 (6), 161 (6), 148 (8), 147 (65), 146 (4), 134 (5), 133 (8), 121 (4), 120 (14), 119 (10), 107 (6), 94 (4), 91 (12), 79 (4), 78 (3), 77 (6), 65 (7), 55 (5), 43 (8), 42 (10), 41 (4)
III	248 (9), 247 (48), 218 (4), 206 (8), 205 (43), 188 (4), 177 (8), 176 (6), 162 (6), 148 (9), 147 (100), 146 (6), 134 (4), 133 (12), 124 (4), 120 (20), 119 (12), 107 (9), 94 (5), 91 (11), 79 (3), 78 (3), 77 (8), 65 (8), 55 (4), 44 (4), 43 (20), 42 (8), 41 (18)
IV	248 (7), 247 (18), 232 (3), 206 (12), 205 (94), 162 (7), 161 (5), 148 (12), 147 (100), 134 (4), 133 (17), 121 (6), 120 (22), 119 (12), 107 (10), 94 (5), 91 (10), 79 (4), 77 (6), 65 (6), 43 (20), 42 (10), 41 (10)
V	262 (10), 261 (52), 233 (3), 218 (5), 206 (12), 205 (68), 204 (7), 188 (3), 177 (10), 176 (8), 162 (8), 148 (12), 147 (100), 146 (7), 134 (5), 133 (12), 121 (6), 120 (23), 119 (12), 107 (12), 94 (6), 91 (12), 77 (7), 65 (5), 57 (18), 56 (4), 55 (10), 43 (8), 42 (12), 41 (14)
VI	262 (8), 261 (40), 246 (2), 233 (2), 218 (2), 206 (12), 205 (100), 188 (2), 177 (8), 176 (6), 162 (5), 161 (3), 148 (10), 147 (74), 146 (6), 134 (4), 133 (14), 121 (4), 120 (20), 119 (10), 107 (8), 94 (4), 91 (10), 79 (3), 76 (6), 65 (6), 57 (24), 55 (8), 45 (6), 44 (3), 43 (8), 42 (10), 41 (27)
VII	276 (12), 275 (60), 218 (6), 206 (14), 205 (100), 204 (10), 188 (5), 177 (10), 162 (6), 148 (10), 147 (60), 134 (5), 133 (15), 120 (14), 119 (10), 107 (7), 91 (10), 77 (6), 71 (22), 70 (20), 65 (8), 55 (20), 45 (10), 44 (6), 43 (70), 42 (12), 41 (22)

* — массовые числа

** — интенсивность, %.

Полученные данные вполне достаточны для применения масс-спектрометрии в аналитических целях для определения изученных соединений, в том числе и для отличия друг от друга изомерных α - и β -*p*-алкоксифенилглутаримидов.

Масс-спектры сняты на приборе MX-1303 с прямым вводом образца при 150°C и 45 эВ, а также на приборе высокого разрешения MS-902 (Англия). Нормализованные масс-спектры I—VII приведены в таблице.

α - ω -ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼԳԼՈՒՏԱՐԻՄԻԴԵՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԵՆԵՐԸ

Ռ. Բ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Ա. ԹԱՂԵՎՈՍՅԱՆ և Ն. Լ. ՄՆՋՅՈՅԱՆ

Ցույց է տրված ալկօքսիֆենիլ ռադիկալի դիրքի ազդեցությունը β - ω -ալկօքսիֆենիլգլուտարիմիդների տրոհման օրինաչափությունների վրա: Բերված են այդ միացությունների մասս-սպեկտրները: Տրոհման օրինաչափությունները օգտագործելով ցույց է տրված β - ω -ալկօքսիֆենիլգլուտարիմիդների նույնականացման հնարավորությունը մասս-սպեկտրոմետրիկ եղանակով:

MASS SPECTRA OF β -*p*-ALKOXYPHENYLGLUTARIMIDES

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

The influence of the alkoxyphenyl radicals upon the fragmentation pattern of β -*p*-alkoxyphenylglutarimides has been demonstrated. The possibility of identifying the β -*p*-alkoxyphenylglutarimides by mass spectrometric methods using the correlations noted in the fragmentation has been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Т. Григорян, К. А. Татевосян, С. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 32, 379 (1979).
2. Р. Т. Григорян, К. А. Татевосян, С. А. Аветисян, Л. В. Азарян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 33, 320 (1980).
3. Р. Т. Григорян, К. А. Татевосян, С. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 34, 650 (1981).
4. О. Л. Мнджоян, Л. М. Петросян, Н. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 24, 492 (1971).
5. F. Johnston, N. A. Starkovskiy, W. D. Gurowitz, J. Am. Chem. Soc., 87, 3492 (1965).