

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, ТСХ проводили на пластинке «Silufol UV-254», проявитель—пары йода.

N,N-Диэтил, *N*-нонил, *N*-4-фенокси-2-бутиламмоний хлорид (I). Смесь 19,9 г (0,1 моля) диэтилнониламина, 18,2 г (0,1 моля) 1-хлор-4-фенокси-2-бутена и 50 мл ацетонитрила перемешивают при 80° 8 ч. После отгона ацетонитрила отделяют гигроскопические кристаллы, которые несколько раз промывают абс. диэтиловым эфиром и высушивают. Получают 36 г (94%) вещества в виде гигроскопических кристаллов белого цвета. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1050—1070 (—ОС—), 1500, 1530, 3040—3070 (C_6H_5), 1640 (—CH=CH—), 2500—2800 (солевой эффект), ТСХ, R_f 0,56. Аналогично получены соединения II—V (табл. 2).

Таблица 2

Четвертичные аммониевые соли I—V

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %		Вычислено, %	
				N	Cl [—]	N	Cl [—]
I	94,5	гигроск.	0,563	3,42	9,00	3,67	9,30
II	92,2	гигроск.	0,603	4,28	11,09	4,49	11,39
III	93,0	гигроск.	0,547	2,93	7,48	3,01	7,63
IV	90,8	140	0,554	17,25	10,79	17,36	11,00
V	90,5	гигроск.	0,505	4,15	10,50	4,22	10,70

* Система бутанол : этанол : вода : уксусная кислота, 10 : 7 : 3 : 1.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вашков В. И. — Антимикробные средства и методы дезинфекции при инфекционных заболеваниях, М., Медицина, 1977, с. 43.
2. Меликян Т. Р., Рафаелян Д. Г., Казарян Ж. А., Авагян С. С., Тагмазян К. Ц. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 725.
3. Рафаелян Д. Г., Авагян С. С., Меликян Т. Р., Тагмазян К. Ц. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 7, с. 459.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 445—448 (1988 г.)

УДК 543.51.+547.53.56

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫХ АЛЛИЛФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Р. Г. МИРЗОЯН, Э. С. АГАВЕЛЯН, В. И. ДЕНИСЕНКО,
П. Б. ТЕРЕНЬТЕВ и Р. О. МАТЕВОСЯН

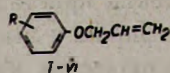
АФ ВНИИ ИРЕА «РЕАХРОМ», Ереван

Поступило 31 VII 1986

В работе [1] было показано, что молекулярные ионы монозамещенных аллилфениловых эфиров до фрагментации в незначительной

степени подвергаются перегруппировке, аналогичной термической перегруппировке Кляйзена.

В продолжение исследований по выявлению аналогии между химическими и масс-спектральными процессами в настоящей работе представлены результаты исследования масс-спектров галоидзамещенных аллилфениловых эфиров I—VI.



1. R = 2-Cl. II R = 3-Cl. III R = 4-Cl.
IV R = 2-Br. V R = 3-Br. VI R = 4-Br

Таблица 1

Масс-спектры соединений I—VI

Соединение	Значения m/z (относительная интенсивность, %)
I	170 (16), 163 (43), 133 (22), 130 (8), 128 (24), 105 (10), 101 (4), 99 (12), 41 (100), 40 (6)
II	170 (28), 168 (85), 155 (6), 153 (18), 133 (43), 130 (12), 128 (36), 105 (30), 101 (5), 99 (14), 41 (100), 40 (5)
III	170 (32), 168 (100), 133 (34), 130 (10), 128 (30), 129 (6), 127 (18), 105 (20), 101 (6), 99 (17), 41 (70), 40 (8)
IV	214 (22), 212 (23), 174 (13), 172 (10), 145 (6), 143 (7), 133 (25), 119 (15), 105 (3), 105 (12), 41 (100), 40 (5)
V	214 (92), 212 (98), 199 (9), 197 (10), 174 (24), 172 (25), 143 (11), 133 (55), 105 (55), 41 (100), 40 (14)
VI	214 (88), 212 (92), 174 (22), 173 (18), 172 (25), 171 (18), 145 (15), 143 (15), 133 (50), 105 (30), 41 (100), 40 (24)

Анализ масс-спектров соединений I—VI (табл. 1) показывает, что значения стабильности молекулярных ионов к электронному удару W_M , табл. 2), как правило, в ряду изомеров увеличиваются при переходе от орто-изомеров I и IV к мета- и пара-изомерам II, III и V, VI (табл. 2).

Таблица 2

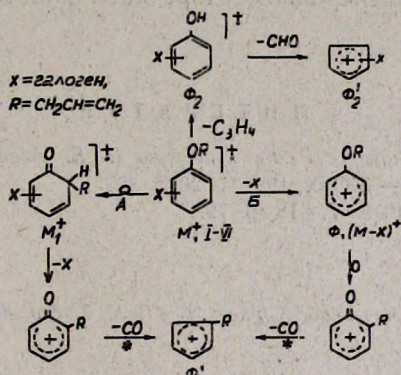
Интенсивность при облучении характеристических ионов в масс-спектрах I—VI (Σ_{40} %)

Соединение	W_M	(M-CH ₃) ⁺	(M-C ₃ H ₅) ⁺	(M-C ₃ H ₅) ⁺	(M-CH ₂ Br) ⁺	(M-Гал) ⁺	(M-Гал-CO) ⁺	C ₃ H ₅ ⁺
I	15,0	—	7,8	—	—	5,3	2,4	24,6
II	17,1	3,4	7,2	—	—	6,6	4,3	15,0
III	18,3	0,6	5,2	2,8	—	4,4	2,6	10,4
IV	10,7	—	4,9	—	3,1	5,1	2,4	19,6
V	13,4	2,9	9,2	—	—	8,6	8,4	16,0
VI	16,3	—	9,6	4,2	—	6,5	4,0	13,0

Диссоциативная ионизация молекулярных ионов галоидзамещенных аллилоксибензолов I—VI существенно отличается от распада ранее изученных аллилоксибензолов, содержащих в бензольном кольце метильную или метоксильную группы [1]. Это отличие в первую очередь проявляется в заметном подавлении реакции элиминирования из молекулярных ионов атома водорода и радикала C_2H_3 , а в случаях *орто*- и *мета*-изомеров—радикала C_2H_5 , что обусловлено отрицательным индукционным эффектом атома галоида, понижающим электронную плотность в области локализации положительного заряда (область атома кислорода).

Другой отличительной особенностью масс-спектров соединений I—VI является высокая интенсивность пиков ионов $(M-C_3H_4)^+$ и C_3H_5 (табл. 2). Пик последнего иона в масс-спектрах соединений I—VI, за исключением III, обладает максимальной интенсивностью.

Характерным для соединений I—VI направлением распада их молекулярных ионов является потеря атома галоида с последующим выбросом молекулы CO. Для отрыва молекулы CO из иона $(M-Гал)^+$ требуется скелетная перегруппировка, аналогичная термической перегруппировке Кляйзена. Она может протекать или в возбужденном молекулярном ионе, или же после отрыва атома галоида (пути А и Б).

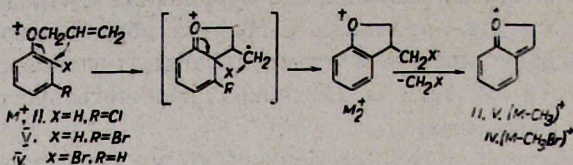


Следует отметить, что масс-спектры ранее изученных [1] изомерных метил- и метоксизамещенных аллилоксибензолов практически неотличимы, в то время как масс-спектры галоидзамещенных аллилоксибензолов I—VI существенно отличаются, что обеспечивает их надежную идентификацию масс-спектрометрическим методом.

Отличительной особенностью масс-спектров *мета*-изомеров II и V является наличие в них довольно интенсивного пика иона $(M-CH_3)^+$, который в спектрах *орто*- и *пара*-изомеров I, III и IV, VI практически отсутствует. В свою очередь, масс-спектры *пара*-изомеров III и IV отличаются от *орто*- и *мета*-изомеров I, IV и II, V наличием у первых интенсивного пика иона $(M-C_3H_5)^+$.

Особенно следует подчеркнуть необычное элиминирование радикала CH_2Br из молекулярного иона *орто*-изомера IV. Одностадийность этой реакции подтверждается соответствующим пиком метастабильного иона. Интенсивность пика иона $(M-CH_2Br)^+$ в спектре соединения IV составляет 15% (табл. 1).

По всей вероятности, реакции отрыва CH_3 -радикала из молекулярных ионов *мета*-галондзамещенных изомеров II и V и CH_2Br -радикала из молекулярного иона *орто*-бром-изомера IV протекают по одному и тому же механизму с предварительной перегруппировкой в возбужденном молекулярном ионе.



Приведенная перегруппировка является разновидностью термической перегруппировки Кляйзена. Известно [2], что при кляйзеновской перегруппировке аллилоксибензола, кроме основного продукта—*орто*-аллилфенола образуется также незначительное количество метилкумарана. Именно кумарановая структура молекулярного иона (M_2^+) объясняет необычное элиминирование CH_3 - и CH_2Br -радикалов соответственно из молекулярных ионов соединений II, V, и IV.

Таким образом, из анализа масс-спектров изученных соединений следует, что как в конденсированной фазе при нагревании, так и в газовой фазе при электронном ударе наблюдаются одни и те же реакции.

ЛИТЕРАТУРА

- Денисенко В. И., Мирзоян Р. Г., Терентьев П. Б., Агавелян Э. С., Худоян Г. Г., Матевосян Р. О. — ЖОрХ, 1984, т. 20, с. 325.
- Claisen L. — Апп., 1919, v. 418, p. 79.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 448—451 (1988 г.)

УДК 462.486.7+66.095.11

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XXXIII. АЛКИЛИРОВАНИЕ МАЛЕАМОВЫХ КИСЛОТ И МОНОМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ МАЛЕИНОВОЙ И ФУМАРОВОЙ КИСЛОТ

Г. О. ТОРОСЯН, С. А. ГРИГОР и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 X 1986

В продолжение работ по алкилированию многофункциональных соединений [1, 2] изучено алкилирование малеамовых кислот и монометиловых эфиров малеиновой и фумаровой кислот. Алкилирование осуществлено по разработанной ранее методике для синтеза сложных эфиров уксусной кислоты в присутствии каталитических количеств катамина АБ [3]. Соотношение реагентов к щелочи эквимолярное, до-