

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ N-МЕТИЛ-,
 α-МЕТИЛ- И N-МЕТИЛ-α-МЕТИЛ-α-п-АЛКОКСИ-
 ФЕНИЛСУКЦИНИМИДОВ

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

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

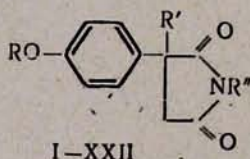
Поступило 3 V 1979

Исследованы масс-спектры N-метил-, α-метил- и N-метил-α-метил-α-п-алкокси-фенилсукцинимидов. Установлено, что направление диссоциативного распада молекулярных ионов этих соединений во многом зависит от места замещения метильной группы. Показано, что устойчивость молекулярного иона зависит как от характера алкоксильного заместителя в бензольном ядре, так и от места метильного заместителя в сукцинимиде. Найден закономерности фрагментации и показана возможность идентифицировать эти соединения по их масс-спектрам, в том числе отличить друг от друга изомерные N-метил- и α-метилзамещенные α-п-алкоксифенилсукцинимиды.

Табл. 1, библи. ссылки 4.

Настоящая работа является продолжением ранее проведенных нами исследований [1] и преследует цель выяснить влияние положения метильного заместителя на характер фрагментации α-п-алкоксифенилсукцинимидов.

Для разрешения поставленной задачи нами изучены масс-спектры соединений I—XXII, синтез которых описан в [2—4]:



- где I—VIII. R' = H, R'' = CH₃; I. R = CH₃; II. R = C₂H₅; III. R = C₃H₇;
 IV. R = *изо*-C₃H₇; V. R = C₄H₉; VI. R = *изо*-C₄H₉; VII. R = C₅H₁₁;
 VIII. R = *изо*-C₅H₁₁; IX—XVI. R' = CH₃, R'' = H; IX. R = CH₃; X. R = C₂H₅;
 XI. R = C₃H₇; XII. R = *изо*-C₃H₇; XIII. R = C₄H₉; XIV. R = *изо*-C₄H₉;
 XV. R = C₅H₁₁; XVI. R = *изо*-C₅H₁₁; XVII—XXII. R' = R'' = CH₃; XVII. R = C₂H₅;
 XVIII. R = *изо*-C₃H₇; XIX. R = C₄H₉; XX. R = *изо*-C₄H₉; XXI. R = C₅H₁₁;
 XXII. R = *изо*-C₅H₁₁.

При рассмотрении масс-спектров I—VIII выяснилось, что направление распада молекулярных ионов этих соединений идентично с распадом α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов [1]. Это значит, что введенный метильный радикал при азоте качественно не влияет на характер фрагментации α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов. Значительное отличие масс-спектров I—VIII характеризуется проявлением в них количественных изменений. Так, интенсивность пиков молекулярных ионов I—VIII на 10—20% ниже интенсивности молекулярных ионов соответствующих α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов [1] и принимает значения от 14 до 50%, от основного пика в спектре. Кроме того, введенный N-метильный радикал приводит к заметному (до 1,4 раза) понижению устойчивости молекулярного иона α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов.

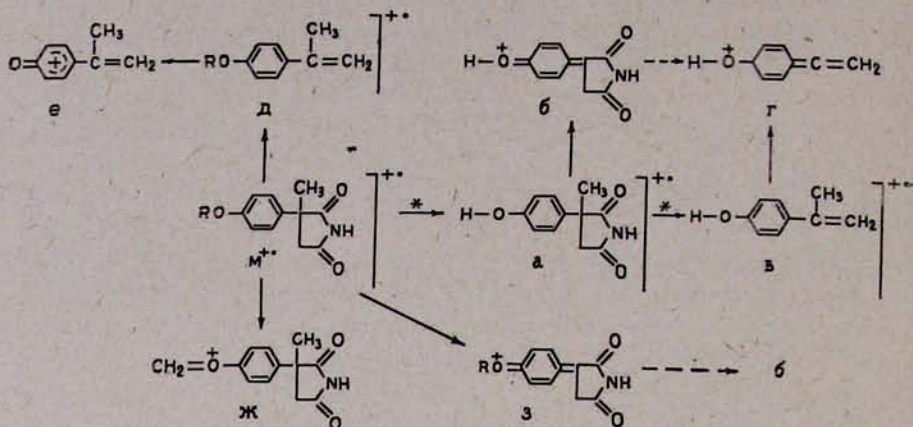
Таблица

R	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	изо-C ₄ H ₉	C ₅ H ₁₁	изо-C ₅ H ₁₁
W_M	25,0	22,0	20,0	—	14,0	12,0	13,0	14,0
W_{M_1}	21,0	18,0	16,0	6,3	12,3	9,1	10,0	10,0
W_{M_2}	11,8	21,3	15,6	6,6	11,25	10,0	—	10,0
W_{M_3}	—	25,0	—	12,0	10,0	13,0	13,0	16,0
K_1	1,2	1,3	1,3	—	1,25	1,45	1,3	1,4
K_2	2,11	1,03	1,3	—	1,25	1,2	—	1,4

В таблице приводятся значения устойчивости молекулярных ионов к электронному удару (W_M) α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов, вычисленные из [1], значения W_{M_1} для I—VIII и их отношение $K_1 = \frac{W_M}{W_{M_1}}$.

Интерпретация масс-спектров изомерных (IX—XVI) сукцинимидов показала, что по характеру распада молекулярных ионов они существенно отличаются от I—VIII. Это в основном обусловлено выбросом CH₃-группы как из молекулярного, так и из фрагментных ионов соединений IX—XVI. Как и в случае [1], а также I—VIII, диссоциативный распад молекулярных ионов IX—XVI реализуется разрывом связей как в заместителе R-O, так и в самом сукцинимиде. Наиболее вероятные структуры осколочных ионов, образующиеся при этом, приведены на схеме (см. схему на стр. 322).

Как видно из схемы, ионы б, г и з в масс-спектрах своим присутствием обязаны удалению α -метильного заместителя. Именно эти ионы и являются характеристическими для определения места метильного радикала в сукцинимиде и могут служить репером для отличия IX—XVI от изомерных I—VIII.



В заключение следует отметить, что как интенсивность молекулярных ионов в нормализованном масс-спектре, так и их устойчивость W_{M_2} для IX—XVI, как правило, заметно ниже, чем W_M и W_{M_1} . Значения последних, а также $K_2 = \frac{W_M}{W_{M_2}}$ приведены в таблице.

Последними производными α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов, изученными нами, являются *N*-метил- α -метил- α -*n*-алкоксифенилсукцинимиды XVII—XXII. Как и в предыдущих случаях, в масс-спектрах этих соединений присутствуют достаточно интенсивные пики молекулярных ионов (22—54%), интенсивность которых с увеличением молекулярного веса уменьшается. В случае этоксипроизводного, как и для X, в спектре пик молекулярного иона является основным. В общем спектры XVII—XXII качественно не отличаются от IX—XVI. Действительно, в них присутствуют все фрагменты типов *a*-*z*, характерные для IX—XVI. Ясно, что массовые числа ионов *в*, *г* и *е* в случае XVII—XXII имеют те же значения, что и для IX—XVI, а для ионов *а*, *б* и *ж* принимают значения на 14 а. е. больше, чем в ряду IX—XVI. Что касается влияния введенного *N*-метильного радикала на устойчивость молекулярного иона W_{M_2} α -метил- α -*n*-алкоксифенилсукцинимида, то в данном случае в основном наблюдается ее увеличение.

Таким образом, исследования масс-спектров *N*-метил-, α -метил- и *N*-метил- α -метил- α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов I—XXII показали следующее:

1. Общая картина распада под электронным ударом *N*-метилзамещенных производных (I—VIII) характеризуется теми же закономерностями, которые найдены для α -*n*-алкоксифенилсукцинимидов [1]. Эти закономерности вполне применимы для идентификации соединений I—VIII.

2. Как и в случае I—VIII, введенный α -метильный заместитель в соединениях IX—XVI приводит к заметному понижению устойчивости молекулярного иона по сравнению с сукцинимидами, изученными в [1]. Кроме того, спектры IX—XVI качественно настолько отличаются от

спектров изомерных им соединений I—VIII, что по масс-спектрам их можно однозначно отличить друг от друга.

Масс-спектры снимались на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца при энергии ионизирующих электронов 40 эВ и температуре 100—110°.

N-Մեթիլ-, α -Մեթիլ- եւ N-Մեթիլ- α -Մեթիլ- α -պ-Ալկոքսիֆենիլ-
Սոփիզինիլ-Մեթիլ-ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ. Բ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Ա. ԹԱՂԵՎՈՍՅԱՆ, Ս. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ,
Լ. Վ. ԱԶԱՐՅԱՆ և Ն. Լ. ՄՆՋՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված են N-մեթիլ-, α -մեթիլ- և N-մեթիլ- α -մեթիլ- α -պ-ալկոքսիֆենիլսուկցինիլմիդների մասս-սպեկտրները: Ցույց է տրված, որ այդ միացությունների մոլեկուլյար իոնների տրոհման օրինաչափությունները մեծ չափով կախված են մեթիլ խմբի դիրքից: Ցույց է տրված նաև, որ մոլեկուլյար իոնի կայունությունը պայմանավորված է ինչպես ալկոքսի տեղակալիչի բնույթով, այնպես էլ սուկցինիլմիդում մեթիլ խմբի դիրքով: Հայտնաբերված օրինաչափությունները հնարավոր են դարձնում մասս-սպեկտրների միջոցով նույնականացնելու ուսումնասիրված միացությունները, այդ թվում միմյանցից տարբերելու իդոմեր N-մեթիլ- և α -մեթիլ- α -պ-ալկոքսիֆենիլսուկցինիլ-միդները:

MASS SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF N-METHYL, α -METHYL, AND N-METHYL- α -METHYL- α -p-ALKOXY- PHENYLSUCCINIMIDES

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

The mass spectra of the title have been investigated. It has been shown that the correlations of the cleavage of the molecular ions of these compounds depend, to a great extent, upon the position of the methyl group. It has been also demonstrated that the stability of the molecular ion is conditioned both by the nature of the alkoxy substituent and the position of the methyl group in the succinimide. The discovered correlations provide a possibility to identify the compounds under study by means of mass spectra and to differentiate the isomeric N-methyl and α -methyl- α -p-alkoxyphenylsuccinimides.

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. С. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 24, 137 (1971).
3. О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян, Л. В. Азарян, Н. Е. Акоюн, Дж. А. Герасимян, Арм. хим. ж., 27, 1056 (1974).
4. О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян, Л. В. Азарян, Н. Е. Акоюн, Дж. А. Герасимян, Арм. хим. ж., 29, 948 (1976).