

ДИССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ КЕТОНИТРОНОВЫХ ЭФИРОВ

Н. В. ТОКМАКОВА, Н. А. КЛЮЕВ, В. Н. ДРОЗД

(Кафедра органической химии)

Исследована диссоциативная ионизация кетонитроновых эфиров, получаемых наряду с алкиловыми эфирами нитрофенолов при алкилировании серебряных солей нитрофенолов иодалканами.

Фенолы, содержащие нитрогруппы в орто- или пара-положениях, в принципе являются амбидентными нуклеофилами. Поэтому при взаимодействии их с электрофилами, например при действии алкилирующих реагентов, следует ожидать образования в результате атаки по фенольному атому кислорода или по нитрогруппе соответственно эфиров фенолов и эфиров кетонитроновых кислот. Однако электрофильная атака по нитрогруппе реализуется сравнительно редко. Такая реакция наблюдается у нитрофенолов с пространственно экранированной оксигруппой. Так, в процессе взаимодействия 2,6-диизопропил-4-нитрофенола с диазометаном в эфире при комнатной температуре образуется нитроновый эфир и соответствующий анизол в соотношении 2:3, в то время как 2,6-ди-трет-бутил-4-нитрофенол дает только соответствующий нитроновый эфир [7, 12]. В результате взаимодействия 1, 3, 6-триокси-2-метил-4-нитробензола с диазометаном образуются 1-метоксипроизводное и метиловый эфир (E)-4-аци-нитро-3,6-диокси-2-метил-2,5-циклогексадиена примерно в равных количествах [9]. Можно проводить алкилирование алкилфосфитами в присутствии алкилакрилата [11] или спиртом в присутствии трифенилфосфина и азодикарбонового эфира [10]. Нами при использовании этих методов применительно к пикриновой кислоте был получен только метилпикрат. Однако в литературе отмечается, что при алкилировании пикрата серебра галогеналканами наряду с образованием алкилпикратов в незначительной степени наблюдается алкилирование по пара-нитрогруппе с образованием соответствующих кетонитроновых эфиров, правда, выделить их в чистом виде не удалось [8]. Нами была повторена и расширена работа [8], и при алкилировании серебряных солей соответствующих нитрофенолов наряду с преимущественно образующимися алкиловыми эфирами нитрофенолов были выделены в чистом виде и охарактеризованы этиловый эфир 4-аци-нитро-2-нитро-2,5-циклогексадиен-1-она (I), этиловый эфир 2-аци-нитро-4-нитро-3,5-циклогексадиен-1-она (II), этиловый эфир 2-аци-нитро-6-нитро-3,5-циклогексадиен-1-она (III), метиловый и этиловый эфиры 4-аци-нитро-2,6-динитро-2,5-циклогексадиен-1-она — соответственно (IV) и (V) и этиловый эфир 4-аци-нитро-2-нитро-1(4H)-нафталинона (VI) — схема 1 [2].

использованием техники DADI [3]. Брутто-состав осколочных ионов доказан съемкой спектров высокого разрешения (МСВР).

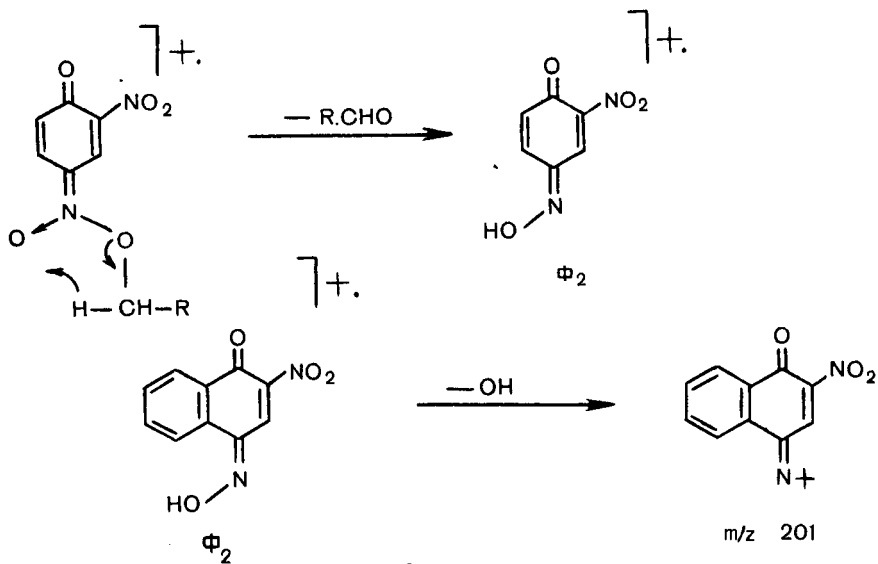
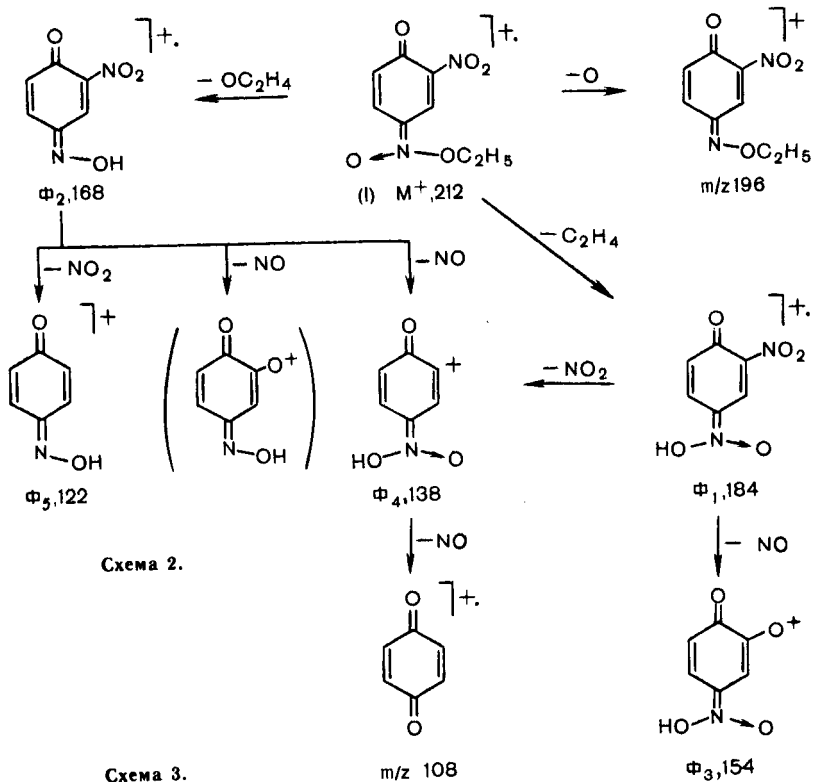
Установлено, что распад M^+ соединений (I) — (III) осуществляется по трем направлениям: отщепление атома кислорода, выброс нейтральной частицы этилена и элиминирование частицы C_2H_4O (таблица).

Первый тип распада характерен для группировок $=N(O)^-$, $=N(O)(OR)$ [5, 13] и при наличии нитрогруппы в молекуле [4]. В нашем случае он происходит лишь в процессе диссоциативной ионизации соединения [I] только при пара-расположении карбонильной группы относительно группировки нитронового эфира. Таким образом, образование иона $(M-O)^+$ (по данным МСВР: определено 196,0496, расчет 196,0484 для $C_8H_8N_2O_4$) может быть диагностическим в установлении взаимного расположения названных выше групп.

Элиминирование частицы в 28 а. е. м. обусловлено потерей молекулы этилена (определено 184,0133, расчет для $C_6H_4N_2O_5$ — 184, 0120), оно не связано с характерным для циклических кетонов выбросом CO. Очевидно, что образованию иона Φ_1 (схема 2) предшествует перегруппировочный процесс — при снижении энергии ионизирующих электронов до 16 эВ интенсивность пика иона $(M-C_2H_4)^+$ возрастает, — затрагивающий группировку нитронового эфира. Этот согласованный процесс осуществляется через шестичленное переходное состояние по типу известной перегруппировки Мак-Лафферти [1]. Косвенным под-

Масс-спектры кетонитроновых эфиров (I) — (VI)

Ионы (условное обозначение)	(I) — (III)				(IV)		(V)		(VI)		
	m/z	Интенсивности ионов I/I _{макс}			m/z	I/I _{макс}	m/z	I/I _{макс}	m/z	I/I _{макс}	
		(I)	(II)	(III)							
M^+	212	8,5	11,2	15,9	$C_8H_8N_2O_5$	243	26,6	257	13,7	262	21,3
$(M-O)^+$	196	3,3			$C_8H_8N_2O_4$	229	13,9	241	4,3	246	3,3
$\Phi_1 (M-C_2H_4)^+$	184	14,0	22,0	36,5	$C_6H_4N_2O_5$			229	62,0	234	22,6
$\Phi_2 (M-C_2H_4O)^+$	168	100	97,5	47,9	$C_6H_4N_2O_4$	213	100	213	10,4	218	100
$\Phi_3 (\Phi_1-NO)^+$	154	6,4	44,5	29,7	$C_6H_4NO_4$			199	19,7	204	4,3
$(\Phi_2-OH)^+$	151		16,6	11,8	$C_6H_3N_2O_3$					201	30,9
$\Phi_4 (\Phi_2-NO)^+$	138	13,1	5,4		$C_6H_4NO_3$	183	3,5	183	4,0	188	11,8
$(\Phi_3-OH)^+$	137			12,1	$C_6H_3NO_3$					187	15,6
$(\Phi_3-CO)^+$	126			30,3	$C_5H_4NO_3$						
$\Phi_5 (\Phi_2-NO_2)^+$	122	16,9			$C_6H_4NO_2$	167	6,3	167	4,4	172	15,0
$[(\Phi_2-OH)-NO]^+$	121			17,4	$C_6H_3NO_2$						
$(\Phi_4-NO)^+$	108	5,0	8,3		$C_6H_4O_2$					158	7,3
	107		9,2	16,7	$C_6H_3O_2$						
$(\Phi_5-C_2H_2)^+$	96	32,6			$C_4H_2NO_2$					146	4,3
$(\Phi_5-CO)^+$	94			25,4	C_5H_4NO						
$(\Phi_5-NO)^+$	92	41,4	20,3	21,8	C_6H_4O	137	5,3	137	8,1	142	30,0
$(\Phi_5-NO_2)^+$						121	4,4	121	6,5		
	91	63,1	15,3	71,6	C_6H_3O	91	8,8	91	12,9	141	15,4
	80	12,6	16,3	16,0		80	11,6	80	7,8	120	4,3
NO_2^+	46	13,1	8,3	4,9		46	4,3	46	14,2	46	4,9
$(C_2H_5O)^+$	45	16,4	100	100				45	100	45	12,4



тверждением подобной перегруппировки является отсутствие данного процесса у соединения структуры (IV).

Образование иона $(M-C_2H_4O)^+$ (Φ_2), скорее всего, связано с миграцией атома водорода от алкильного радикала через пятичленное переходное состояние (определено: 168,0170, расчет 168,0171 для брутто-состава $C_6H_4N_2O_4$), схема 3, $R=Me$. Ион Φ_2 имеет структуру соответствующего оксима. Его образование, как показали данные метастабильных спектров, возможно также из иона Φ_1 при отщеплении O. О протекании данной перегруппировки через пятичленное, а не шестичленное переходное состояние можно судить по тому факту, что и для (IV) осуществляются миграция водорода от метильной группы и отрыв CN_2O . Совокупность этих данных однозначно подтверждает присутствие перегруппировки нитронового эфира.

О наличии нитрогрупп в соединениях (I) — (III) можно судить по специфическим процессам элиминирования частиц NO и NO_2 из ионов Φ_1 и Φ_2 — соответственно ионы Φ_4 и Φ_5 (схема 2). Взаимное расположение функциональных группировок в рассматриваемых соединениях существенно влияет на интенсивность и обуславливает наличие этих ионов в МС. Так, для паранитронового эфира (I) и имеющих аналогичное строение эфиров (IV) и (VI) преобладают процессы, связанные с отщеплением нитрогрупп из ионов Φ_1 и Φ_2 (таблица). Для соединений (II) и (III) более предпочтителен отрыв частицы NO из Φ_1 . Ион с m/z 151 образуется лишь при орто-расположении карбонильной группы и группировки нитронового эфира — эфиры (II), (III). Для соединения (VI) подобный процесс можно объяснить стерическими причинами. Анализ метастабильных спектров показал, что элиминирование частицы OH происходит из иона Φ_2 (определено: 151,0162, расчет 151,0143 для $C_6H_3N_2O_3$). Оно специфично для ионов, имеющих структуру оксимов [6]. Аналогично происходит отщепление OH-групп из иона Φ_3 . Этот процесс характерен для соединений (III) и (VI).

Интерпретация процессов образования ионов Φ_3 , Φ_4 , Φ_5 , m/z 151 и 137 в МС соединений (I) — (III) позволяет считать соответствующие направления фрагментации характеристичными при взаимном изомерном расположении указанных группировок в молекулах орто- или пара-кетонитроновых эфиров. Пики ионов с m/z 122 и 96 являются характеристичными для соединения (I); для соединения (III) — пики ионов с m/z 126, 121 и 94 (таблица). Полная схема распада (схема 2) приведена для соединения (I).

Нитроновый эфир (IV) отличается от соединения (I) длиной алкильной цепи в группировке нитронового эфира и наличием 2-й орто-нитрогруппы. В этом случае, как установлено для (I), следует ожидать элиминирования атома кислорода из M^+ . Действительно, в МС (IV) фиксируется ион $(M-O)^+$ с m/z 229 (таблица). Таким образом, пара-расположение карбонильной группы и группировки нитронового эфира в соединении (IV) подтверждается. Длина

алкильного заместителя (CH_3) исключает возможность возникновения шестичленного переходного состояния, которое необходимо для реализации перегруппировки Мак-Лафферти. В этой связи при распаде M^+ ион Φ_1 не может образоваться, что наблюдается в действительности. В итоге отсутствуют другие «дочерние» ионы, обусловленные распадом Φ_1 . Прежде всего это касается иона Φ_3 . Однако наблюдается исключительно легкое образование иона Φ_2 , самого интенсивного в спектре, имеющего структуру соответствующего оксима (определено: 213,0031, расчет 213,0022 для брутто-состава $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_6$) — схема 3, $\text{R}=\text{H}$. Дальнейший ход фрагментации иона Φ_2 осуществляется по аналогичной для (I) схеме. Образуются ионы Φ_4 с m/z 183 и Φ_5 с m/z 167, что доказывает присутствие одной нитрогруппы в молекуле. Повторное элиминирование частиц NO и NO_2 из иона Φ_5 подтверждает наличие и 2-й нитрогруппы в рассматриваемой молекуле эфира (IV). Основные ионы, характеризующие соединение (IV), приведены в таблице.

В нитроновом эфире (V) в отличие от (I) также присутствует 2-я нитрогруппа. Как следует из закономерностей фрагментации M^+ эфиров (I) — (IV), распад (V) должен мало отличаться от направлений диссоциативной ионизации, приведенных на схеме 2 для соединения (I). При этом следует ожидать сдвиг по массовым числам на 45 а. е. м. для начальных ионов Φ_1 — Φ_5 . Анализ МС соединения (V) показывает (таблица), что наши предположения полностью оправдываются.

Пара-нитроновый эфир (VI) также структурно близок к соединению (I). В этом случае должен наблюдаться сдвиг по массовым числам на 50 а. е. м. Характер фрагментации M^+ полностью соответствует приведенной схеме распада соединения (I) — таблица. Дополнительно в МС эфира (VI) фиксируются пики ионов, обусловленные потерей ОН-группы из иона Φ_2 (определено: 201,0301, расчет для брутто-состава $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$ — 201,0299). Данное явление не характерно для эфиров (I), (IV), (V), имеющих группировку нитронового эфира в пара-положении относительно карбонильной группы в молекуле. Можно предположить, что рассматриваемое явление вызвано стерическими факторами, а именно (z)-конфигурацией ОН-группы в оксиме относительно фениленового ядра в ионе Φ_2 (схема 4) [6], и соответственно подтверждает (E)-конфигурацию эфира (VI). Тот же характер фрагментации наблюдается и у иона Φ_3 (определено: 187,0258, расчет для брутто-состава $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}_3$ — 187,0269).

Проведенное масс-спектрометрическое исследование соединений (I) — (VI) показало, что выбранные аналитические критерии (таблица) позволяют достаточно надежно контролировать строение синтезированных кетонитроновых эфиров.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе «JMS-O1-SG-2» (фирмы «Дже-

ол») техникой прямого ввода образца в источник ионов при энергии ионизирующих электронов 70 и 16 эВ, токе эмиссии 300 мкА, ускоряющем напряжении 8 кВ, температуре ионизационной камеры 200 °С. Испарение пробы производили при температуре, которая на 100 °С меньше $T_{пл}$ образцов (I) — (VI). МСВР сняты в тех же условиях. Масс-спектры метастабильных ионов получены на приборе МАТ-311А фирмы «Вариант» по методике работы [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Джонстон Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков. — М.: Мир, 1975. — 2. Дрозд В. Н., Грандберг (Токмакова) Н. В., Удачин Ю. М. Кетонитроновые эфиры и их кетали при алкилировании солей нитрофенолов и соответствующих комплексов Мейзенгеймера. — ЖОрХ, 1982, т. 18, с. 1249—1257. — 3. Ключев Н. А., Истратов Э. И., Хмельницкий Р. А., Субоч В. П. Масс-спектры 1-арил-5-метилтетразолов. — ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1501—1507. — 4. Хмельницкий Р. А., Терентьев П. Б. Диссоциативная ионизация нитропроизводных аренов и гетероциклических соединений. — Усп. хим., 1979, т. 48, с. 854—873. — 5. Bolker H. I., Kung F. L. — J. Chem. Soc. (C), 1969, p. 2298—2304. — 6. Brown E. V.,

Hough L. B., Plaszc A. C. — Org. Mass. Spectrom., 1973, vol. 7, p. 1337—1343. — 7. Cohen L. A., Jones W. A. — J. Am. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 3397—3402. — 8. Hantzsch A., Gorke H. — Chem. Ber., 1906, Bd. 39, S. 1073—1084. — 9. Jones P. G., Kennard O., Sheldrick G. M. — Chem. Comm., 1977, p. 471—472. — 10. Kimura J., Kawashima A., Sugizaki M., Nemoto N., Mitsunobu O. — Chem. Comm., 1979, p. 303—304. — 11. Meek J. S., Fowler J. S. — J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 226—229. — 12. Meek J. S., Fowler J. S., Monroe P. A., Clark T. J. — J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 223—226. — 13. Uchida T., Higashino T., Hayashi E. — Mass. Spectrom., 1971, vol. 25, p. 161—168.

Статья поступила 5 сентября 1989 г.

SUMMARY

Dissociative ionization of keto nitronate esters has been investigated. These esters have been prepared side by side with alkyl ethers of nitrophenols by alkylation of silver salts of nitrophenols with iodoalkanes.