

ДИССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ КЕТАЛЕЙ КЕТОНИТРОНОВЫХ ЭФИРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ СОЛЕЙ СПИРО- σ -КОМПЛЕКСОВ МЕЙЗЕНГЕЙМЕРА

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

(Кафедра органической химии)

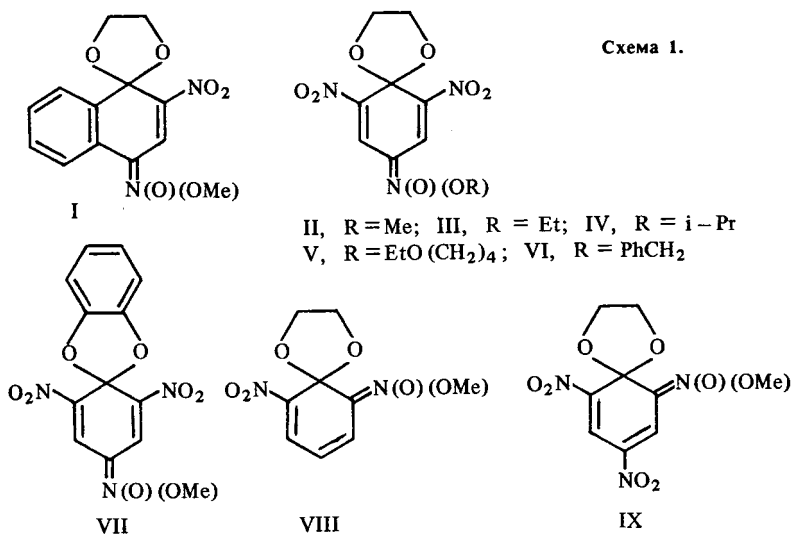
Исследована диссоциативная ионизация кеталей кетонитроновых эфиров, полученных при алкилировании щелочных солей спиро- σ -комплексов Мейзенгеймера сильными алкилирующими агентами или серебряных солей этих комплексов галогеналканами.

Ранее нами было установлено [1, 2], что при алкилировании щелочных солей спироциклических анионных σ -комплексов Мейзенгеймера сильными алкилирующими агентами (метилфторсульфонат, борофторид триэтилоксония) или серебряных солей этих комплексов иод- или бромалканами полидентатная природа анионов комплексов обуславливает образование

не только эфиров типа $AgO \sim OR$, но и кеталей эфиров пара- (I—VII) и орто-кетонитроновых кислот — VIII, IX (схема 1).

Для соединений (I) и (VIII) были выделены оба возможных геометрических изомера: (Z) и (E).

Ранее мы изучали диссоциативную ионизацию под действием электронного удара соответствующих эфиров кетонитроно-



вых кислот [6], кетальями которых являются исследованные аналогичным методом соединения (I—IX). Можно было ожидать, что некоторые закономерности фрагментации, найденные ранее для кетонитроновых эфиров, могут быть характерны для обоих классов соединений. Действительно, одинаковыми элементами структуры молекул обоих классов являются группировка нитронового эфира, нитрогруппы и хиноидная система связей. Различие состоит в замене кетогруппы на 1,3-диоксолановый цикл в соединениях (I—IX). Этому циклу, естественно, будут свойственны свои специфические направления распада. Все перечисленные выше группировки могут локализовать заряд молекулярного иона (M^+), что и определит многоканальность его дальнейшей фрагментации.

Чтобы упростить задачу, рассмотрим сначала масс-спектры (МС) оксимов (X, XI), образующихся при термоллизе соответствующих нитроновых эфиров (I, VI) по схеме 2 [3], по-

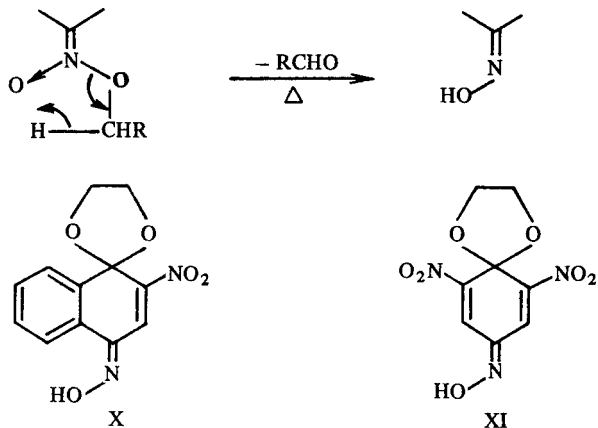
скольку подобный тип фрагментации наблюдается и при электронном ударе.

Известно, что при наличии оксимной группы в молекулярном ионе отщепляется OH-группа [9]. Действительно, в случае оксима (X) из M^+ (определено: 262, 0624, расчет для $C_{12}H_{10}N_2O_5$ — 262, 0589) происходит элиминирование OH-группы (определено: 245,0582, расчет для $C_{12}H_9N_2O_4$ — 245,0562), что предположительно указывает на (Z)-форму оксима [9].

Наличие спиро-сочлененного 1,3-диоксоланового цикла в молекуле оксима (X) подтверждается непосредственным отщеплением частиц C_2H_3O и C_2H_4O от M^+ , чему предшествует раскрытие цикла по связи C—O [5, 12]. В итоге ион $(M-C_2H_4O)^+$ принимает структуру Φ_2 (схема 3), образование которой из соответствующего кетонитронового эфира рассмотрено нами ранее [6]. Эти данные были подтверждены при съемке масс-спектров высокого разрешения (МСВР).

Другое направление распада

Схема 2.



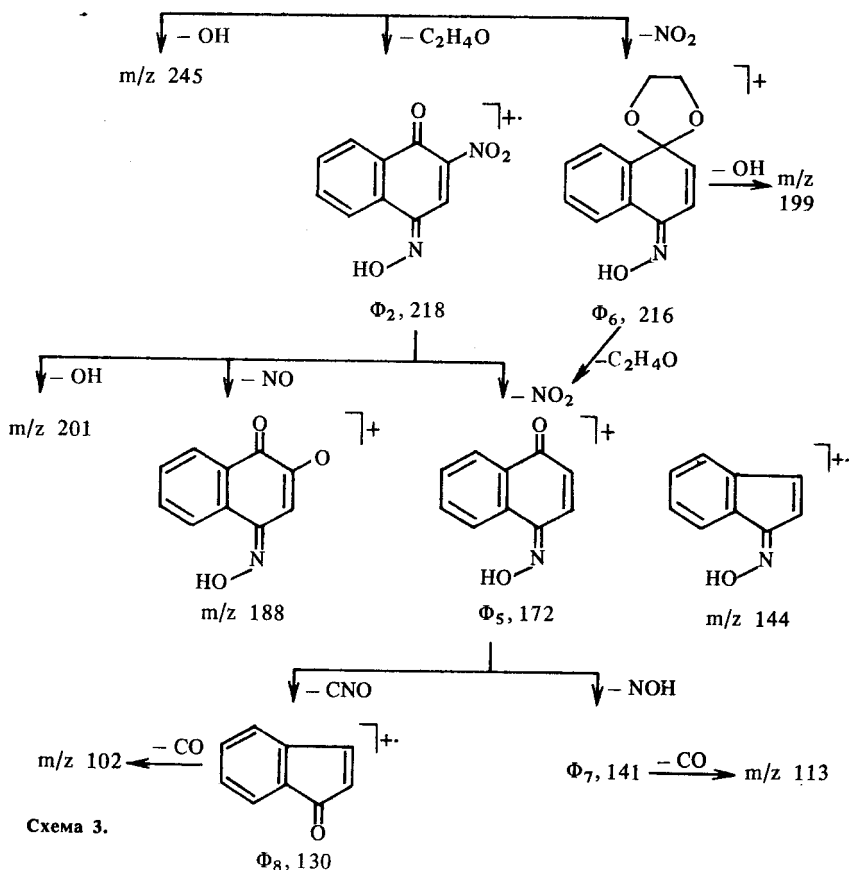
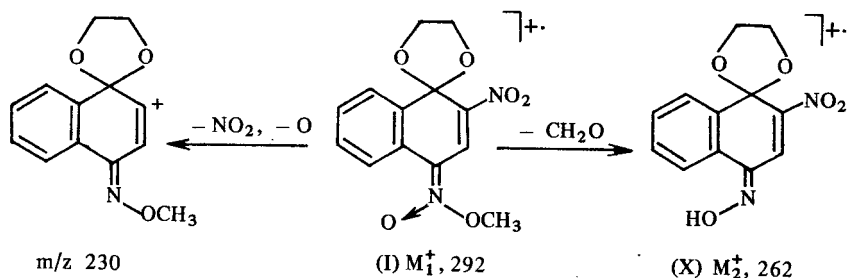


Схема 3.

оксима (X) связано с прямым элиминированием нитрогруппы из M^+ (m/z 216). Следует отметить, что в отличие от соответствующих кетонитроновых эфи-

ров отрыв нитрогруппы от M^+ преобладает на начальных стадиях фрагментации. Это направление распада не наблюдалось для кетонитроновых эфиров и,

безусловно, вызвано стерическими причинами («орто»-расположение 1,3-диоксоланового спироцикла и нитрогруппы).

Вторичные процессы фрагментации осколочного иона $(M-C_2H_4O)^+$ повторяют ранее обнаруженные [6] для иона Φ_2 соответствующего кетонитронового эфира: $(\Phi_2-OH)^+$, $(\Phi_2-NO)^+$ и $(\Phi_2-NO_2)^+$ (табл. 1). Эти результаты подтверждены данными МСВР. Ион $(\Phi_2-NO_2)^+$ соответствует структуре Φ_5 , распад которой также изучен, поэтому интерпретация ионов с m/z 146, 144 и 142 не является сложной.

Как показали МС метастабильных ионов, фрагментация осколочного иона Φ_6 осуществляется по двум направлениям (схема 3): 1) отщепление частицы OH , связанное с наличием оксимной группы в ионе Φ_6

(определено: 199,0595, расчет для брутто-состава $C_{12}H_9NO_2$ — 199,0633); 2) выброс частицы C_2H_4O , что характеризует спироцикл (определено: 172,0396, расчет для $C_{10}H_6NO_2$ — 172,0398).

Таким образом, основное отличие распада (X) от фрагментации ранее рассмотренных кетонитроновых эфиров [6] состоит в непосредственном элиминировании нитрогруппы из M^+ за счет стерических причин. Ранее подобный процесс осуществлялся на вторичных стадиях диссоциативной ионизации. Характер фрагментации оксима (X) в значительной степени помогает расшифровать фрагментацию стереоизомерных (Z)- и (E)-нитроновых эфиров (I), при термоллизе которых и был получен оксим (X).

Основное направление распада

Таблица 1

МС нитроновых эфиров (Z, E-1) и оксима (X)

Ионы (их условное обозначение)	m/z	Соединение			Брутто-состав ионов, по данным МСВР
		X	(Z)-1	(E)-1	
M^+	292		7,6	16,4	$C_{13}H_{12}N_2O_6$
$(M_1-O)^+$	276		12,0	—	$C_{13}H_{11}N_2O_5$
$[(M_1-O)-NO_2]^+$	230		77,4	—	$C_{13}H_{11}NO_3$
$M_2(M_1-CH_2O)^+$	262	15,2	15,6	14,4	$C_{12}H_{10}N_2O_5$
$(M_2-OH)^+$	245	5,3	5,0	29,3	$C_{12}H_9N_2O_4$
$(M_2-C_2H_5O)^+$	219	8,4	10,8	8,8	$C_{10}H_7N_2O_4$
$\Phi_2(M_2-C_2H_4O)^+$	218	8,7	11,6	45,1	$C_{10}H_6N_2O_4$
$\Phi_6(M_2-NO_2)^+$	216	100	98,4	100	$C_{12}H_{10}NO_3$
$(\Phi_2-OH)^+$	201	5,1	22,6	9,8	$C_{10}H_9N_2O_3$
$(\Phi_2-NO)^+$	188	5,0	5,0	—	$C_{10}H_6NO_3$
$\Phi_5(\Phi_2-NO_2)^+$	172	26,6	34,1	26,9	$C_{10}H_6NO_2$
$(\Phi_6-OH)^+$	199	5,6	20,3	45,6	$C_{12}H_9NO_2$
$\Phi_5(\Phi_6-C_2H_4O)^+$	172	26,6	34,1	26,9	$C_{10}H_6NO_2$
$(\Phi_6-C_2H_4O_2)^+$	156	5,7	10,6	9,2	$C_{10}H_6NO$
$(\Phi_5-C_2H_2)^+$	146	5,0	5,8	5,0	$C_8H_4NO_3$
$(\Phi_5-CO)^+$	144	7,1	13,0	9,3	C_9H_6NO
$\Phi_7(\Phi_5-NOH)^+$	141	9,3	19,5	17,0	$C_{10}H_5O$
$\Phi_8(\Phi_5-CNO)^+$	130	43,8	96,8	100	C_9H_6O
$(\Phi_7-CO)^+$	113	10,6	28,6	28,2	C_9H_5
$[(\Phi_5-CO)-OH]^+$	127	17,3	100	36,5	C_9H_5N
	104	17,4	30,5	32,9	
$(\Phi_6-CO)^+$	102	25,8	29,7	40,4	C_8H_6

да (Z)- и (E)-(I) связано с отщеплением частицы CH_2O (аналогично схеме 2). Этот путь фрагментации приводит к образованию псевдомолекулярного иона структуры оксима (X), для которого ход дальнейшей фрагментации известен.

Существенное отличие в характере распада обоих стереоизомеров заключается в отщеплении у низкоплавкого изомера атома O от M^+ и образования иона $(\text{M}-\text{O})^+$ с последующим отщеплением от этого иона NO_2 и образованием осколочного иона с m/z 230. Как было установлено ранее [6], атом O отщепляется от M^+ лишь в том случае, когда группировка нитронового эфира пространственно не экранирована. На основании этого для низкоплавкого изомера (I) наиболее вероятна (Z)-конфигурация, а для высокоплавкого — (E)-конфигурация.

Интересно проследить влияние природы радикала R в группировке нитронового эфира на ход диссоциативной ионизации нитроновых эфиров (II—VI).

Вначале рассмотрим поведение соответствующего оксима (XI) под действием электронного удара, сравнив его распад с фрагментацией соединения (X). Оксим (X) на первых стадиях распада элиминирует частицу OH, что характеризует оксимную группировку; отрыв частиц NO и NO_2 доказывает наличие нитрогруппы в соединении, а частиц $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ — присутствие 1,3-диоксоланового цикла. Стерическое взаимодействие между 1,3-диоксолановым кольцом и орто-нитрогруппой способст-

вует протеканию процесса $\text{M}^+ \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow (\text{M}-\text{NO}_2)^+$. Осколочный ион Φ_6 для соединений (I, X) имеет максимальную интенсивность (табл. 1).

В противоположность этому в MC оксима (XI) процессы элиминирования частиц NO и NO_2 из M^+ выражены слабо (табл. 2). Прямой отрыв частицы OH от оксимной группировки отсутствует, что еще раз подтверждает стерический характер подобной фрагментации. По существу распад M^+ осуществляется только в одном из известных направлений, а именно в деструкции 1,3-диоксоланового цикла, что в итоге приводит к образованию ионов с m/z 214 и 213 (схема 4), причем структура последнего аналогична структуре иона Φ_2 для ранее рассмотренных кетонитроновых эфиров [6]. В этой связи интерпретация «дочерних» осколочных ионов, возникающих из иона структуры Φ_2 , не вызывает затруднений. Появление ионов $(\Phi_2-\text{NO}_2)^+$, $[(\Phi_2-\text{NO}_2) - \text{NO}]^+$ и $[(\Phi_2-\text{NO}_2)-\text{NO}_2]^+$ свидетельствует о присутствии двух нитрогрупп в молекуле. Элиминирование CO из иона Φ_2 характеризует структуру циклического кетона и подтверждает наш вывод о строении этого иона.

Новое направление фрагментации M^+ зависит также от 1,3-диоксоланового спироцикла, а именно от его раскрытия (ионы Φ_{13} и Φ_{14}). Механизм этого процесса изучен [5, 12] и является общим также для циклических аминов, например пиперидинов и пирролидинов [7, 11], тетрагидрофуранов [10],

МС нитроновых эфиров 8-аци-нитро-6,10-динитро-1,4-диоксапириро [4,5] / дека-6,9-диена (II—VI) и оксима (XI)

Ионы (их условное обозначение)	XI		II		III		IV		V		VI	
	<i>m/z</i>	<i>I/I</i> _{макс}	<i>m/z</i>	<i>I/I</i> _{макс}	<i>m/z</i>	<i>I/I</i> _{макс}	<i>m/z</i>	<i>I/I</i> _{макс}	<i>m/z</i>	<i>I/I</i> _{макс}	<i>m/z</i>	<i>I/I</i> _{макс}
M ⁺			287	26,9	301	17,5	315	6,1	373	3,0	363	
Φ ₉ [M ₁ —(R—H)] ⁺							273	10,4	273	5,0	257	5,0
[M ₁ —(R—H)O] ⁺	257 ^a	11,7										
(M ₂ —NO) ⁺	227	5,0										
(Φ ₉ —OH) ⁺							256	5,0	256	5,0		
(Φ ₉ —NO ₂) ⁺							227	5,5				
Φ ₁₀ (M ₁ —C ₂ H ₃ O) ⁺			244	62,0	258	10,3						
Φ ₁₁ (M ₁ —C ₂ H ₄ O) ⁺			243	14,5	257	5,1						
(M ₁ —NO ₂) ⁺			241	37,8	255	5,0						
Φ ₁₂ (M ₁ —C ₂ H ₄ O ₂) ⁺			227	100	241	7,3						
(Φ ₉ —C ₂ H ₃ O) ⁺					230	15,8	230	12,6				
[Φ ₁₀ —(R—H)O] ⁺	214 ^b	84,1	214	15,3	214	37,9					214 ^b	37,6
Φ ₂ [Φ ₁₁ —(R—H)O] ⁺	213	100	213	37,8	213	100	213 ^a	21,7	213 ^a	19,5	213	33,6
(Φ ₁₁ —RO) ⁺			212	89,2								
(M ₂ —NO ₂) ⁺	211	5,0	211	20,3	211	5,0					211	5,0
Φ ₁₃ (M ₂ —C ₂ H ₂ O ₂) ⁺	199	29,0			199	11,2			199	5,0	199	6,4
Φ ₁₄ (M ₂ —C ₂ H ₄ O ₂) ⁺	197	14,7	197	18,0			197	5,1	197	6,1	197	7,6
(Φ ₂ —CO) ⁺	185	6,6										
(Φ ₁₄ —OH) ⁺			180	10,3								
Φ ₅ (Φ ₂ —NO ₂) ⁺	167	15,2	167	15,4			167	5,4			167	5,0
(Φ ₁₃ —NO ₂) ⁺	153	5,6										
(Φ ₁₄ —NO ₂) ⁺	151	5,0	151	7,2								
(Φ ₅ —CO) ⁺	150	10,6					150	5,5			150	6,0
(Φ ₅ —NO ₂) ⁺	121	10,1					121	8,3			121	5,0

Примечание. ^a — M₂; ^b — (M₂—CH₂CHO)⁺; * — (Φ₉—C₂H₄O₂).

тетрагидропиранов, диоксанов и др. [8] (схема 4).

Таким образом, анализ МС оксима (XI) показал, что на 1-й стадии фрагментации наиболее интенсивно протекают процессы, связанные с деструкцией спироцикла; на последующих стадиях фрагментации появляются ионы, обусловленные наличием нитро- и оксимной групп.

Из сравнения структур и характера фрагментации оксимов (X, XI) следует, что замена 2,3-бензоаннелированного кольца на орто-нитрогруппу в структуре оксима приводит к изменению места преимущественной локализации заряда в M⁺: в

оксиме (X) это нитрогруппа, в оксиме (XI) — 1,3-диоксолановый спироцикл.

Локализация заряда в 1,3-диоксолановом цикле настолько значительная, что даже при замене оксимной группы в оксиме (XI) на группировку нитронового эфира — соединения (II—VI) — процессы, характеризующие данную группировку (ионы [M—O]⁺, [M—R—H)O]⁺), которые свойственны кетонитроновым эфирам [6], практически не проявляются на стадии распада M⁺. Исключение составляет бензиловый нитроновый эфир (VI), для которого ион [M—PhCHO]⁺ составляет 5% от максимального иона в МС и

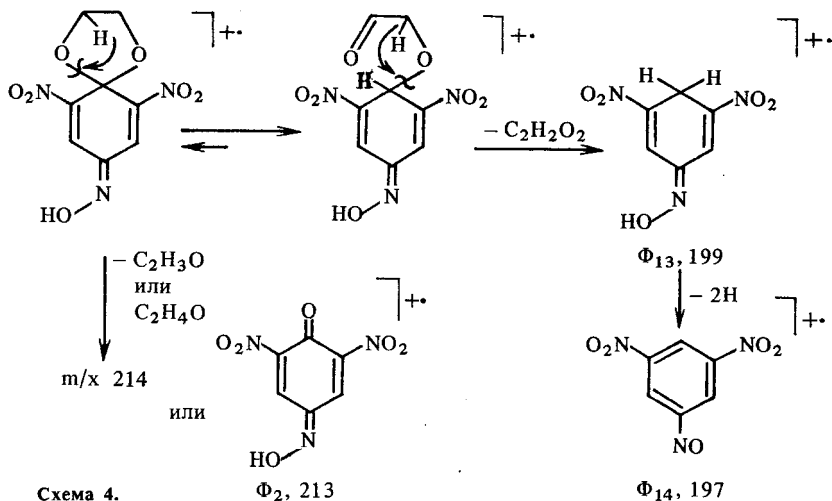


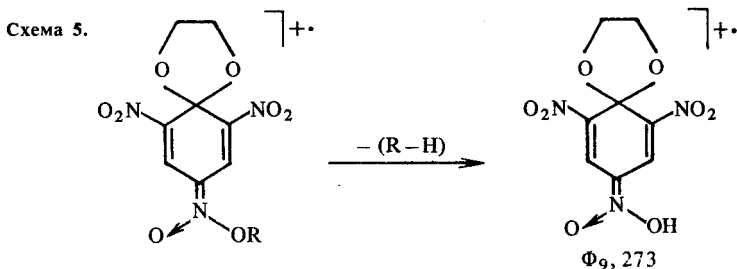
Схема 4.

для которого подобный распад легко осуществляется термически в основном состоянии [3]. Так, подобно оксиму (XI), у эфира (II) происходит элиминирование частиц $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ (ион Φ_{10}), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (ион Φ_{12}) и NO_2 из M^+ (доказано МСВР). Было также обнаружено, что ионы Φ_{11} соединений (II—VI) в дальнейшем теряют частицу $(\text{R}-\text{H})\text{O}$, что приводит в итоге к возникновению иона Φ_2 , его брутто-состав $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_6$ (определено: 213,0019, расчет — 213,0022).

Начале при удлинении цепи R, начиная с соединения (III), заметных отклонений от общей

картины распада M^+ не наблюдается [сдвиг по массе на 14 а. е. м. по сравнению с эфиром (II)]. Менее стабильны осколочные ионы структуры Φ_{10} , Φ_{11} и $(\text{M}_1-\text{NO}_2)^+$ (табл. 2), образование которых обсуждено выше.

Для соединения (IV), где R — изопропил, порядок элиминирования несколько меняется. На первом этапе происходит потеря углеводородной частицы C_3H_6 из группировки нитронового эфира. Точное значение массового числа равно 273,0240, расчет для иона $(\text{M}_1-\text{C}_3\text{H}_6)^+$ (Φ_9) состава $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_8$ — 273,0233 (схема 5). Затем осуществляется дальнейшая фраг-



ментация с отщеплением частиц OH (m/z 256), $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ (m/z 230), NO_2 (m/z 227) и $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (m/z 213). Ион с m/z 213 (Φ_2) по-прежнему имеет брутто-состав $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_6$ (МСВР). Дальнейший распад этого иона идет по схеме, описанной для соединений (XI). Максимальным в МС является ион $(\text{C}_3\text{H}_6)^+$ с m/z 43. Таким образом, изменение R существенно влияет на весь механизм фрагментации.

Соединение (V) на 1-й стадии также отщепляет частицу ($\text{R}-\text{H}$) от M^+ , в итоге появляется ион Φ_9 (табл. 2), который в дальнейшем образует тот же набор ионов, что и эфир (IV). Заместитель R прекрасно контролируется следующими пиками ионов m/z (в скобках дана интенсивность пиков в % к максимальной пику иона в МС): 45 (100,0) — $(\text{EtO})^+$; 59 (39,3) — $(\text{EtOCH}_2)^+$; 73 (9,7) — $[\text{EtO}(\text{CH}_2)_2]^+$; 87 (5,0) — $[\text{EtO}(\text{CH}_2)_3]^+$ и 101 (15,5) — $[\text{EtO}(\text{CH}_2)_4]^+$. Частица RO также фиксируется в МС соединения (V) в виде иона с m/z 117 (8,7).

У соединения (IV) пик M^+ не зафиксирован в МС. Наличие заместителей R и RO подтверждается пиками ионов с m/z 77 (80,5), 91 (100,0) и 107 (12,0). Наиболее высокомолекулярный ион имеет m/z 257; его возникновение уже обсуждалось. Структура этого иона такая же, как и у псевдомолекулярного иона соединения (XI).

Таким образом, при увеличении молекулярной массы заместителя R начинают преобладать процессы, приводящие к элиминированию частицы ($\text{R}-\text{H}$)

из M^+ . Затем следуют процессы, с которыми связана деструкция 1,3-диоксоланового спирокольца: $-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$; $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Дегградация нитрогрупп определяет последующие стадии фрагментации.

Частичная модификация спироцикла в молекуле нитронового эфира (VII) должна в первую очередь влиять на процессы распада, в той или иной форме связанные с деструкцией 1,3-бензодиоксоланового спироцикла. В остальном же следовало ожидать, что характер фрагментации M^+ и его первичных осколочных ионов должен повторять картину распада нитроновых эфиров (II—VI) в весьма близком приближении.

В действительности при рассмотрении МС эфира (VII) обнаружено, что первоначальные процессы деструкции M^+ — m/z 335 обусловлены: 1) элиминированием частицы CH_2O — m/z 305, 2) образованием иона m/z 274 (определено: 274,0232, расчет для брутто-состава $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6$ — 274,0225). Подобные направления указывают на наличие группировки нитронового эфира в исходном соединении (VII) (схема 6).

На схеме 6 видно, что элиминирование частицы $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ из иона с m/z 274 подтверждает наличие и строение 1,3-бензодиоксоланового спироцикла в молекуле. К тому же в МС соединения (VII) отчетливо проявляется ион $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ — m/z 108 (определено: 108,0207, расчет — 108,0211). Параллельно идут менее интенсивные процессы распада иона с m/z 305, аналогичные таковым для оксимов (X,

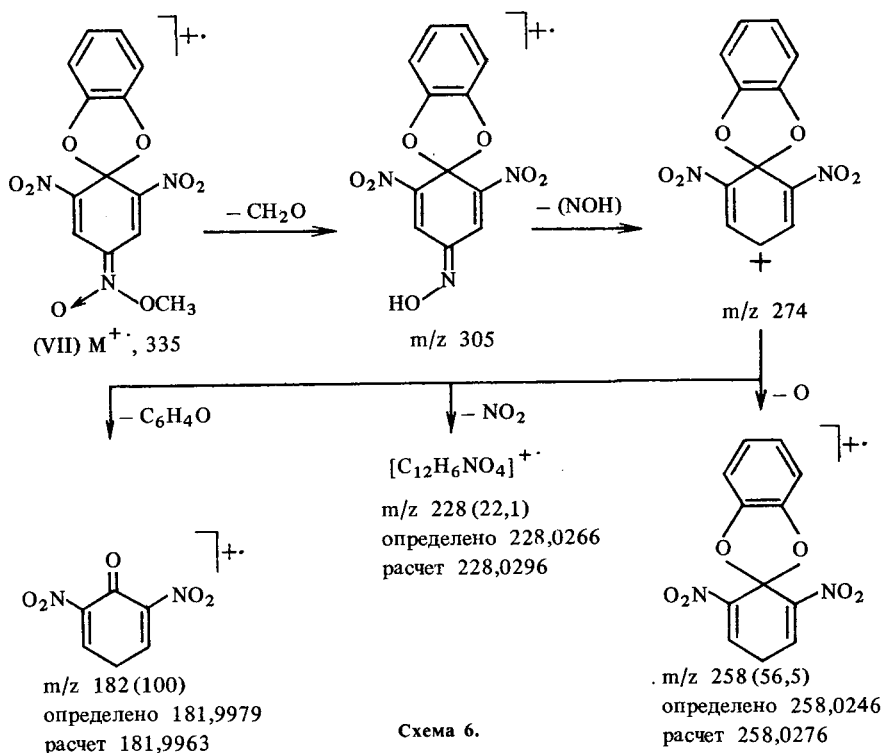


Схема 6.

XI) с элиминированием ионов C_6H_4O , $C_6H_4O_2$ и NO_2 и образованием соответствующих ионов с m/z 213(3,8) (определено: 213,0064, расчет для брутто-состава $C_6H_3N_3O_6$ — 213,0022), 197(10,4) и 259(12,3).

Итак, модификация диокса-спироцикла в пара-нитроновом эфире (VII) сказывается на общих закономерностях распада, ранее найденных для паранитроновых эфиров (I—VI) с 1,3-диоксолановым спироциклом.

Процессы диссоциативной ионизации орто-нитроновых эфиров (VIII, IX) рассмотрены отдельно. Это обусловлено тем, что в аналитических целях не-

обходимо проследить, как влияет орто-расположение группировки нитронового эфира относительно диоксаспироцикла на процессы фрагментации M^+ . Возникает вопрос, можно ли различить региоизомерные соединения (II) и (IX) по их МС?

Полученные МС для Z,E-изомеров орто-нитронового эфира (VIII) заметно отличаются от рассмотренных ранее МС паранитроновых эфиров. В МС обоих изомеров (Z,E-VIII) элиминируются частицы CH_2O и образуется псевдомолекулярный ион структуры оксима с m/z 212 (3,0 %). Кроме того, в МС эфиров (VIII) наблюдается дублет ионов с m/z 195 (по данным

МСВР). Один из путей образования иона с m/z 195 (Φ_{16}) связан с элиминированием из иона m/z 212 частицы OH , другой путь — элиминирование частиц ($\text{NO}_2 + \text{H}$) из молекулярного иона и образование иона Φ_{15} — m/z 195. Дальнейшая фрагментация образовавшихся ионов Φ_{15} и Φ_{16} показана на схеме 7. Подчеркнута интенсивность ионов высокоплавкого изомера (VIII).

При диссоциативной ионизации обоих изомеров образуются одни и те же ионы, но интенсивность этих ионов в МС различная. Так как возникновение иона Φ_{16} и иона с m/z 178 связано

с элиминированием частицы OH соответственно из иона с m/z 212 и иона Φ_{15} и, скорее всего, обусловлено (E)-конfigurацией группировки нитронового эфира, можно предположить, что изомер с более интенсивными ионами Φ_{16} и m/z 178 имеет (E)-конfigurацию, а с менее интенсивными — (Z)-конfigurацию.

Введение дополнительной нитрогруппы — эфир (IX) — вызывает специфические изменения в направлении фрагментации. Орто-нитроновый эфир (IX) является региоизомером пара-нитронового эфира (II), поэтому в принципе следовало ожидать аналогично протекаю-

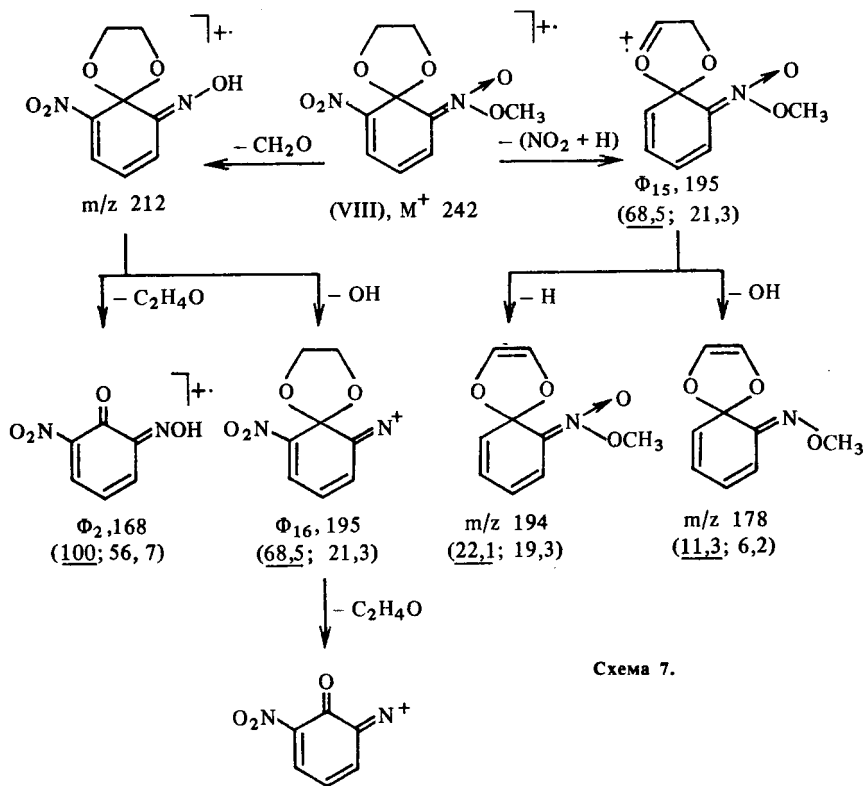


Схема 7.

Схема 8.

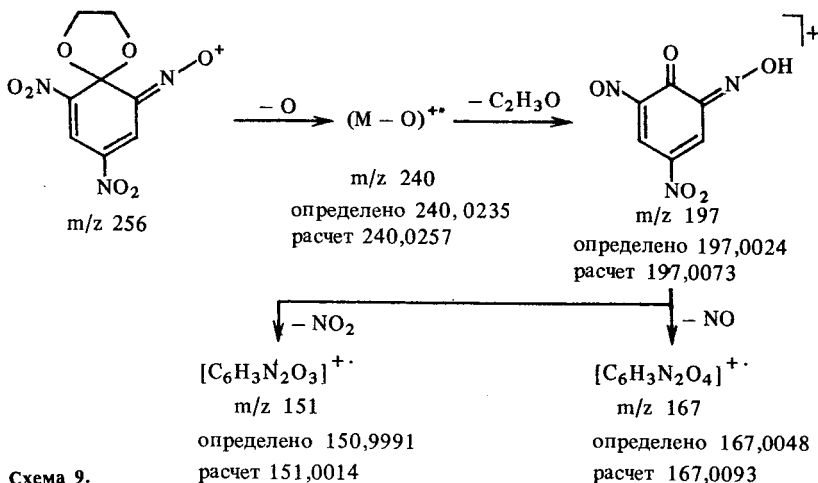
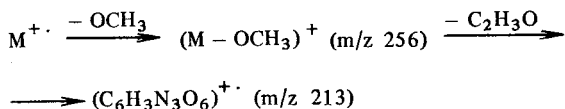


Схема 9.

щим реакциям фрагментации M^+ и осколочных ионов. При сравнении МС соединений (IX) и (II) выявлены существенные различия в образовании многих осколочных ионов наряду с общими ионами для обоих изомеров (табл. 2). Ионы $\Phi_{10} - m/z \ 244(4,7)$; $(M - NO_2)^+ - m/z \ 241(5,5)$; $\Phi_{12} - m/z \ 227(73,8)$; $\Phi_2 - m/z \ 213(100,0)$ и ион с $m/z \ 212(9,1)$ являются общими для эфиров (II, IX), их брутто-состав одинаковый (по МСВР). Следует отметить, что образование иона с $m/z \ 213$ для (IX) идет по иному механизму (схема 8).

Главное отличие, позволяющее различить изомеры по их МС, состоит в элиминировании метоксигруппы от M^+ (определено: 256,0178, расчет для $C_8H_6N_3O_7 - 256,0206$) у орто-

нитронового эфира (IX) (схема 9). Такой процесс фрагментации M^+ впервые наблюдается у соединений подобного типа. Этот факт позволяет считать, что M^+ имеет (z)-конфигурацию.

Дальнейший распад иона с $m/z \ 256$ наряду с параллельно протекающим процессом образования иона Φ_2 с $m/z \ 213$ идет по схеме 9.

Таким образом, ионы с $m/z \ 256$ и 240 являются специфическими для соединения (IX) и могут быть использованы для идентификации данного соединения.

Экспериментальная часть

МС сняты на приборе «JMS-01-SG-2» (фирмы «Джеол») при использовании техники прямого ввода образца в источник

ионов, энергия ионизирующих электронов — 70 и 16 эВ, ток эмиссии — 300 мкА, ускоряющее напряжение — 8 кВ, температура ионизационной камеры — 200 °С. Испарение пробы производили при температуре, которая была на 100 °С меньше т. пл. анализируемых образцов. МСВР сняты в тех же условиях. Масс-спектры метастабильных ионов получены на приборе МАТ-311А фирмы «Вариан» по методике [4] (техника DADI).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дрозд В. Н., Грандберг Н. В. Алкилирование солей анионных σ -комплексов Мейзенгеймера.— ЖОрХ, 1979, т. 15, с. 550—558.— 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. Дрозд В. Н., Токмакова (Грандберг) Н. В., Станкевич И. В., Удачин Ю. М. 4-Нитрозо-2,6-динитроциклогексадиенатный спирокомп-

лекс Мейзенгеймера.— ЖОрХ, 1982, т. 18, с. 124—133.— 4. Ключев Н. А., Истратов Э. И., Хмельницкий Р. А. и др. Масс-спектры 1-арил-5-метилтетразолов.— ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1501—1507.— 5. Тахистов В. В. Практическая масс-спектрометрия органических соединений.— Л.: ЛГУ, 1977, с. 78.— 6. Токмакова Н. В., Ключев Н. А., Дрозд В. Н. Диссоциативная ионизация кетонитроновых эфиров, полученных при алкилировании серебряных солей нитрофенолов.— Изв. ТСХА, 1990, вып. 3, с. 267—268.— 7. Хмельницкий Р. А., Ключев Н. А., Никитина С. Б., Виноградова А. И. Масс-спектры и строение метилзамещенных пиперидинов.— ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 391—394.— 8. Хмельницкий Р. А., Полякова А. А. Масс-спектрометрия в органической химии.— Л.: Химия, 1972, с. 135.— 9. Brown E. V., Hough L. B., Plaszc A. C.— Org. Mass. Spectrom., 1973, vol. 7, p. 1337—1343.— 10. Duffield A. M., Budzikiewicz H., Djerassi C.— J. Am. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 2920—2926.— 11. Duffield A. M., Budzikiewicz H., Williams D. H., Djerassi C.— J. Am. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 810—816.— 12. Pasto D. J.— J. Heterocycl. Chem., 1969, vol. 6, p. 175—179.

Статья поступила 19 января 1990 г.

SUMMARY

Dissociative ionization of ketals of keto nitronate esters have been investigated. These esters have been prepared by alkylation of alkali salts of Meisenheimer spiro- σ -complexes with powerful alkylation agents or silver salts of these complexes with halogenoalkanes.