

УДК 543.51

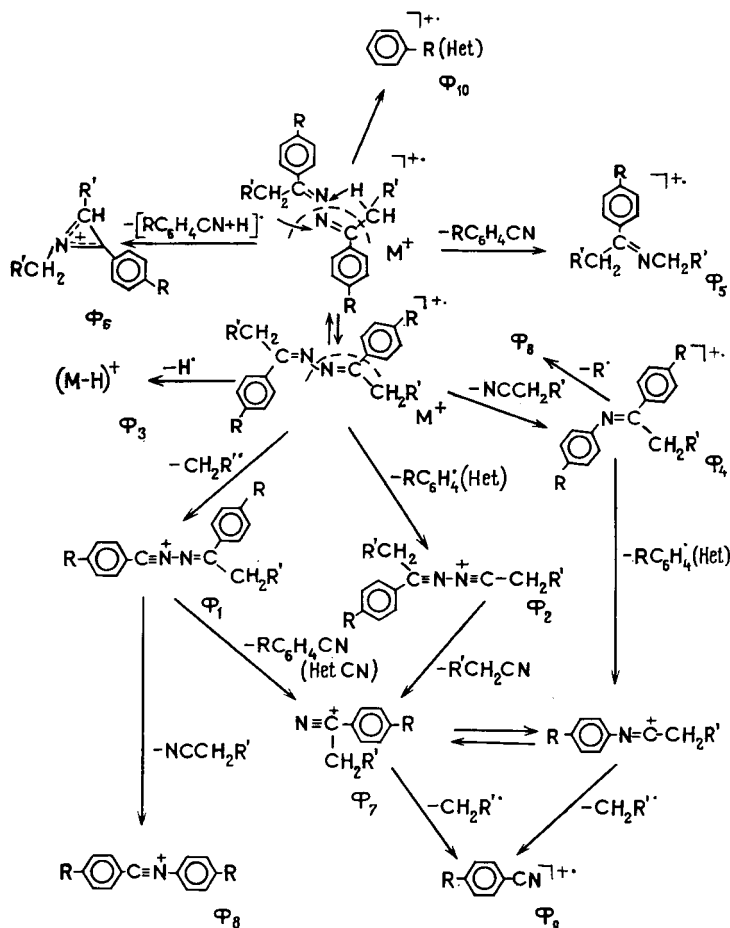
МАСС-СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ АЗИНОВ АРИЛ(ГЕТАРИЛ)-АЛКИЛКЕТОНОВ

Н. А. КЛЮЕВ, А. Б. БЕЛИКОВ, И. И. ГРАНДБЕРГ, Ю. В. ШУРУХИН, И. К. ЯКУЩЕНКО
(Кафедра органической химии)

При изучении процессов диссоциативной ионизации азинов бензилалкилкетон, общая формула которых $[Bz(R^0)C=N-]_2$, где R^0 — алкил с 1–6 атомами С, было установлено отсутствие разрыва центральной N–N связи в молекулярном ионе (M^+). Последнее является следствием увеличения степени двойсвязности между азотиновыми группами в молекуле. Не обнаружено также скелетных перегруппировок на различных стадиях распада M^+ . Отмеченные

факты свидетельствовали в пользу S-транс-конформации M^+ [1].

Учитывая большое значение кетазинов в органическом синтезе [2] и недостаточно широкую и корректную изученность их масс-спектров [8–13], мы в продолжение начатых работ по их термическому превращению [3, 4] проводили исследования масс-спектров серии азинов I–XIV, общая формула которых $[R-C_6H_4-C(CH_2R')=N-]_2$, $[Ar-C(CH_2R')=N-]_2$ или $[Het-C(CH_2R')=$



Масс-спектры азидов I—XIV (приведены пики ионов
с интенсивностью $\geq 3\%$ от максимального в спектре)

Соединение I.

m/e: 50 (5,2), 51 (27,2), 52 (3,3), 65 (3,5), 76 (6,3), 77 (96,7), 78 (13,6), 91 (11,3), 102 (3,7), 103 (19,8), 104 (13,6), 117 (5,4), 118 (33,5), 119 (4,6), 132 (11,1), 133 (8,2), 143 (3,7), 159 (21,4), 180 (13,0), 194 (6,0), 195 (3,6), 221 (100,0), 222 (17,0), 235 (11,2), 236 (73,1), 237 (20,1); $W_M=13,2$

Соединение II.

m/e: 51 (3,3), 57 (4,0), 63 (3,9), 65 (24,6), 77 (4,2), 89 (7,0), 90 (4,5), 91 (52,2), 92 (4,7), 105 (3,9), 115 (7,4), 116 (6,3), 117 (17,7), 118 (10,1), 119 (7,0), 131 (3,4), 132 (27,6), 133 (4,3), 146 (7,6), 147 (6,4), 173 (17,7), 208 (15,5), 222 (3,1), 223 (4,9), 249 (100), 250 (18,5), 263 (8,3), 264 (61,6), 265 (10,5); $W_M=15,4$

Соединение III.

m/e: 55 (4,6), 56 (3,4), 57 (6,7), 77 (5,4), 127 (4,5), 150 (3,0), 151 (9,9), 152 (39,6), 153 (19,1), 178 (12,4), 179 (20,7), 180 (16,6), 194 (17,1), 195 (4,2), 209 (4,4), 235 (16,5), 332 (10,9), 347 (5,3), 373(100,0), 374 (13,6), 387 (9,1), 388 (64,8), 389 (19,6); $W_M=12,9$

Соединение IV.

m/e: 64 (3,5), 65 (40,4), 65 (5,4), 90 (3,0), 91 (13,5), 92 (46,2), 93 (6,9), 103 (5,4), 107 (3,1), 117 (6,2), 118 (50,0), 119 (25,0), 120 (4,2), 131 (3,5), 132 (6,2), 133 (50,0), 134 (6,9), 135 (3,5), 147 (7,7), 148 (5,8), 158 (3,1), 174 (10,8), 210 (8,8), 224 (3,5), 225 (3,1), 250 (3,0), 251 (100,0), 252 (19,2), 265 (6,5), 266 (96,2), 267 (18,1); $W_M=15,9$

Соединение V.

m/e: 50 (3,0), 65 (4,3), 77 (23,4), 78 (7,8), 79 (14,8), 80 (3,1), 91 (10,1), 92 (5,0), 93 (3,1), 103 (6,0), 104 (12,1), 105 (16,9), 106 (4,2), 119 (10,8), 120 (22,8), 121 (6,6), 129 (3,0), 130 (6,1), 131 (9,1), 132 (6,6), 133 (4,9), 134 (8,9), 135 (4,8), 140,5 (3,7), 144 (3,1), 145 (24,6), 146 (49,4), 147 (25,5), 148 (9,9), 153 (5,4), 159 (5,7), 160 (6,9), 164 (54,1), 162 (9,8), 163 (4,6), 175 (6,2), 176 (4,0), 202 (9,1), 266 (6,1), 279 (3,3), 281 (3,0), 291 (8,3), 292 (5,3), 293 (18,2), 294 (5,9), 307 (100,0), 308 (38,3), 309 (5,5), 322 (8,8), 323 (21,1); $W_M=9,5$

Соединение VI.

m/e: 50 (3,8), 52 (3,9), 55 (4,2), 57 (4,5), 63 (6,8), 64 (6,2), 65 (57,2), 66 (5,1), 77 (5,8), 91 (17,4), 92 (3,4), 93 (34,6), 94 (4,8), 107 (9,8), 108 (4,5), 119 (28,1), 120 (21,5), 121 (4,1), 132 (3,9), 133 (7,4), 134 (50,5), 135 (7,5), 148 (10,9), 149 (15,5), 159 (5,4), 160 (3,0), 175 (14,7), 212 (9,0), 253 (100,0), 254 (20,0), 267 (5,1), 268 (51,5), 269 (9,3); $W_M=6,8$

Соединение VII.

m/e: 50 (32,1), 51 (16,1), 52 (4,6), 63 (11,3), 64 (11,6), 65 (11,4), 75 (24,9), 76 (50,0), 77 (97,0), 78 (7,1), 89 (15,7), 90 (18,6), 91 (11,6), 92 (9,1), 102 (24,1), 103 (16,1), 104 (5,9), 105 (10,8), 106 (5,8), 116 (15,1), 117 (40,0), 118 (19,1), 119 (6,4), 131 (21,3), 132 (9,1), 133 (12,7), 136 (4,1), 137 (4,7), 148 (5,5), 149 (4,3), 150 (7,2), 158 (11,9), 163 (21,9), 164 (4,2), 165 (4,2), 177 (10,5), 178 (9,8), 191 (3,5), 192 (4,1), 204 (27,7), 205 (3,9), 219 (7,6), 238 (3,1), 253 (4,2), 265 (51,8), 266 (9,1), 270 (8,6), 279 (6,2), 280 (4,6), 296 (3,0), 311 (100,0), 312 (27,7), 313 (3,6), 325 (12,1), 326 (93,5), 327 (18,6); $W_M=7,5$

Соединение VIII.

m/e: 63 (4,5), 64 (10,0), 65 (7,8), 77 (40,0), 78 (5,0), 79 (4,3), 90 (6,5), 91 (13,3), 92 (25,0), 103 (5,3), 105 (6,0), 107 (10,5), 118 (4,0), 119 (8,5), 121 (3,8), 122 (3,3), 132 (6,5), 133 (32,5), 134 (19,0), 135 (3,0), 147 (4,0), 148 (40,0), 162 (8,5), 163 (7,3), 173 (3,3), 189 (14,3), 238 (3,3), 240 (10,8), 255 (3,0), 265 (3,0), 281 (100,0), 282 (42,0), 295 (6,3), 296 (65,0), 297 (14,3); $W_M=10,9$

Соединение IX*

m/e: 50 (4,6), 51 (24,9), 52 (3,4), 55 (4,4), 56 (4,3), 57 (5,7), 65 (4,6), 69 (3,2), 71 (3,2), 76 (8,0), 77 (100,0), 78 (10,1), 91 (17,6), 103 (26,3), 104 (84,0), 105 (22,2), 115 (16,6), 116 (4,4), 118 (4,5), 119 (3,1), 120 (4,7), 130 (19,7), 131 (8,3), 132 (60,3), 133 (7,1), 134 (10,1), 146 (10,2), 147 (5,9), 160 (79,8), 161 (26,1), 180 (3,9), 235 (83,1), 236 (14,2), 249 (6,3), 263 (6,4), 264 (43,4), 265 (9,1); $W_M=4,8$

Соединение X.

m/e: 51 (10,0), 76 (3,4), 77 (56,2), 78 (5,8), 91 (14,9), 103 (20,7), 104 (80,3), 105 (9,8), 115 (7,0), 116 (3,2), 117 (12,1), 118 (3,7), 119 (22,1), 120 (3,1), 130 (17,3), 131 (8,8), 132 (11,9), 144 (7,8), 145 (5,4), 146 (44,2), 147 (5,4), 148 (6,5), 160 (25,5), 161 (9,5), 173 (4,9), 174 (57,7), 175 (7,8), 188 (100,0), 189 (65,4), 190 (8,0), 221 (7,7), 249 (75,0), 250 (11,9), 263 (4,1), 277 (7,4), 291 (5,5), 292 (16,2), 293 (3,0); $W_M=2,2$

Соединение XI.

m/e: 51 (14,5), 55 (9,1), 76 (3,5), 77 (77,5), 78 (10,8), 91 (21,0), 92 (3,6), 103 (25,4), 104 (100,0), 105 (52,2), 106 (7,2), 115 (8,3), 117 (16,4), 118 (6,7), 119 (14,8), 120 (62,9), 121 (4,7), 130 (15,4), 131 (3,6), 132 (22,0), 133 (9,3), 144 (5,6), 146 (8,4), 147 (12,2), 159 (5,3), 160 (5,2), 174 (43,8), 175 (5,8), 176 (25,6), 188 (8,9), 189 (6,3), 202 (73,0), 203 (14,6), 216 (4,7), 221 (25,6), 222 (3,4), 236 (4,5), 244 (43,8), 245 (27,2), 246 (3,8), 249 (10,9), 277 (77,5), 278 (16,2), 292 (11,8), 305 (17,9), 306 (3,6), 347 (2,7), 348 (11,9); $W_{\mu}=1,2$

Соединение XII.

m/e: 51 (4,1), 75 (5,2), 76 (5,0), 77 (19,0), 101 (8,4), 104 (4,7), 115 (8,3), 126 (20,5), 127 (100,0), 128 (18,4), 141 (5,0), 142 (4,2), 150 (3,4), 151 (8,6), 152 (33,3), 153 (57,1), 154 (16,6), 166 (11,7), 167 (45,7), 168 (64,8), 169 (14,8), 182 (5,2), 183 (22,8), 209 (18,5), 280 (23,1), 281 (5,4), 294 (35,2), 295 (29,5), 296 (5,8), 321 (66,7), 322 (17,0), 335 (6,1), 336 (66,2), 337 (8,1); $W_{\mu}=7,9$

Соединение XIII.

m/e: 50 (8,9), 52 (8,1), 53 (3,6), 56 (5,0), 57 (12,5), 65 (22,1), 66 (20,7), 69 (8,6), 70 (4,6), 71 (5,5), 77 (6,2), 80 (11,4), 82 (5,5), 83 (13,9), 84 (17,1), 96 (9,0), 97 (40,1), 98 (5,9), 109 (44,6), 110 (29,1), 111 (7,6), 122 (6,7), 123 (9,6), 124 (74,9), 125 (8,5), 126 (4,8), 137 (5,7), 138 (16,8), 139 (4,8), 165 (3,0), 173 (3,0), 174 (4,7), 192 (8,8), 200 (12,3), 201 (4,6), 215 (59,3), 216 (8,8), 217 (4,1), 233 (73,1), 234 (10,2), 235 (6,9), 247 (10,2), 248 (100,0), 249 (16,6), 250 (8,5); $W_{\mu}=10,0$

Соединение XIV.

m/e: 50 (4,1), 51 (37,0), 52 (9,6), 77 (9,3), 78 (59,8), 79 (8,6), 92 (3,9), 104 (19,6), 105 (8,2), 119 (14,1), 120 (4,5), 133 (3,8), 134 (8,3), 160 (55,4), 161 (6,0), 182 (4,6), 196 (19,6), 197 (3,0), 223 (100,0), 224 (17,2), 237 (10,1), 238 (31,5), 239 (5,2); $W_{\mu}=6,6$

$=N-]_2$, где I, R=H, R'=H; II, R=CH₃, R'=H; III, R=C₆H₅, R'=H; IV, R=NH₂, R'=H, V, R=N(CH₃)₂, R'=H; VI, R=OH, R'=H; VII, R=NO₂, R'=H; VIII, R=CH₃O, R'=H, IX, R=H, R'=CH₃; X, R=H, R'=C₂H₅; XI, R=H, R'=C₄H₉; XII, R=α-нафтил, R'=H, XIII, Het=α-тиофенил, R'=H; XIV, Het=β-пиридил, R'=H.

Известно [1, 3], что в условиях каталитического термоллиза (~200°) азины I—III, VIII—XII превращаются через стадию образования пиразолина в соответствующие циклопропаны. Поэтому вопрос о конформации M⁺, сопряжении между азометиновыми заместителями оставался актуальным. Его решение приближало нас к выяснению механизма термического превращения азиннов.

Масс-спектры низкого разрешения соединений I—XIV приведены в табл. 1. Для однозначности решения поставленной задачи нами в ряде случаев проводилось точное измерение массы для уточнения брутто-состава осколочных ионов (табл. 2). Механизм фрагментации M⁺ и основных осколочных (перегруппировочных) ионов доказан съёмкой спектров метастабильных ионов (техника DADI [5]). По совокупности полученных экспериментальных данных нам удалось составить общую для изученной серии азиннов I—XIV схему фрагментации M⁺.

Из приведенной схемы распада следует (табл. 1 и 2), что M⁺ деструктурирует по 7 направлениям. С помощью метастабильных спектров доказано, что прямого разрыва центральной связи N—N в изученном ряду азиннов нет. Таким образом, как и в серии ранее изученных азиннов бензилалкилкетон [1], эта связь имеет характер, близкий к π-связи, а азометиновые фрагменты в M⁺ располагаются в одной плоскости. В рассматриваемом случае M⁺ может быть представлен 6 возможными плоскими S-транс- и S-цис-конформациями [2]. Основной вклад

в полный ионный ток (ΣI) вносит образование фрагмента (M—CH₂R)⁺ (Φ₁). Очевидно, стабильность иона Φ₁ объясняется делокализацией положительного заряда по N—N связи с участием арильных (гетарильных) заместителей. При отсутствии одного арильного (гетарильного) заместителя интенсивность осколочного иона (M—RC₆H₄)⁺ или (M—Het)⁺ (Φ₂) заметно снижается (более чем в 5 раз). Оба этих процесса не отвечают за конформацию M⁺.

Невысокой интенсивностью обладают пики осколочных ионов Φ₃—Φ₆. Образование малонитенсивного иона (M—H)⁺ (Φ₃) тривиально. Оно осуществляется по механизму β-элиминирования относительно азометиновой связи. Выброс нейтральной частицы CH₃CN из M⁺ (ион Φ₄) возможен лишь при пространственной близости арильного (гетарильного) заместителя к оставшейся азометиновой группировке в осколочном ионе (для соединений IX, X, XI этот процесс не реализуется). Такой перегруппировочный процесс может произойти лишь в том случае, когда M⁺ имеет конформацию анти-S-транс-анти-изомера (использованы модели Драйдинга).

Образование ионов Φ₅ и Φ₆, возникших при элиминировании частиц R—C₆H₄CN и [R—C₆H₄CN+H], возможно также и при сближении метильной (или метиленовой) группы в случае соединений IX—XI с азометиновым остатком (механизм перегруппировки аналогичен предыдущему). Тогда M⁺ имеет син-S-транс-син-конформацию. Следует отметить, что интенсивность иона Φ₆ в масс-спектрах соединений IX—XI высокая, это предполагает более легкую миграцию атома водорода из α-метиленовой группы заместителя —CH₂—R'. Возможно, стабильность данного иона обусловлена азиридной структурой.

Образование вторичных осколочных ионов Φ₇—Φ₉ идет по обычному для азиннов

Масс-спектры высокого разрешения некоторых азидов
 ($M/\Delta M=15\ 000$, ПФК в качестве стандарта)

Точное значение массы		Брутто-состав иона	Условное обозначение иона
Измерено	[вычислено]		
Соединение I			
118,0650	,0656	C_8H_8	Φ_7
132,0850	,0813	$C_9H_{10}N$	Φ_6
159,0911	,0922	$C_{10}H_{11}N_2$	Φ_2
180,0813	,0813	$C_{12}H_{10}N$	Φ_8
194,0962	,0969	$C_{14}H_{12}N$	
195,1015	,1048	$C_{14}H_{13}N$	Φ_4
Соединение II			
132,0786	,0813	$C_9H_{10}N$	Φ_7
173,1081	,1078	$C_{11}H_{13}N_2$	Φ_2
208,1168	,1126	$C_{15}H_{14}N$	Φ_8
249,1369	,1391	$C_{17}H_{17}N_2$	Φ_1
Соединение III			
152,0612	,0625	$C_{12}H_8$	
153,0690	,0704	$C_{12}H_9$	Φ_{10}
179,0784	,0734	$C_{13}H_9N$	Φ_9
194,0981	,0969	$C_{14}H_{12}N$	Φ_7
235,1187	,1235	$C_{16}H_{15}N$	Φ_2
373,1166	,1704	$C_{26}H_{21}N_2$	Φ_1
Соединение V			
120,0843	,0813	$C_8H_{10}N$	Φ_{10}
146,1000	,0969	$C_{10}H_{12}N$	Φ_9
161,1121	,1078	$C_{10}H_{13}N_2$	Φ_7
175,1231	,1235	$C_{11}H_{15}N_2$	Φ_6
176,1272	,1313	$C_{11}H_{16}N_2$	Φ_5
202,1313	,1344	$C_{12}H_{16}N_3$	Φ_2
307,1882	,1922	$C_{19}H_{23}N_4$	Φ_1
Соединение VI			
120,0475	,0449	C_7H_6NO	
134,01616	,0605	C_8H_8NO	Φ_7
160,0670	,0636	$C_9H_9N_2O$	
175,0848	,0871	$C_{10}H_{11}N_2O$	Φ_2
212,0744	,0711	$C_{13}H_{10}NO_2$	Φ_8
253,1015	,0977	$C_{15}H_{13}N_2O_2$	Φ_1

Таблица 3

 Основные аналитические характеристики азидов I—XIV
 (интенсивности в % к ΣI)

Соединение	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9	Φ_{10}
I	18,0	3,8	0,5	0,6	1,5	2,0	6,0	2,3	3,6	17,5
II	25,0	4,4	2,1	1,2	1,6	1,9	6,9	3,9	4,4	13,1
III	20,5	3,3	1,8	1,1	0,9	0,6	3,4	2,2	4,1	3,8
IV	16,5	1,7	1,1	0,5	0,9	1,3	8,3	1,8	8,3	7,6
V	10,7	0,9	0,1	0,3	0,5	0,7	5,8	0,6	5,4	2,5
VI	13,2	1,9	0,7	0,1	2,1	1,5	6,8	1,1	3,8	4,7
VII	8,0	2,2	1,0	0,2	0,8	0,9	1,7	0,7	0,4	—
VIII	16,8	2,4	1,1	0,5	1,2	1,4	6,7	1,8	5,4	1,8
IX	9,1	0,2	0,7	—	2,9	8,8	6,6	0,4	2,9	11,0
X	9,0	0,2	0,7	—	7,8	12,1	5,3	—	2,5	6,7
XI	7,7	—	0,3	—	2,7	4,4	4,4	—	2,5	7,7
XII	8,0	2,2	0,7	3,5	2,7	0,6	7,8	2,8	6,8	12,2
XIII	7,3	0,3	1,0	0,2	0,5	1,6	7,1	0,9	4,2	1,4
XIV	20,8	11,5	2,1	0,6	1,7	0,8	2,9	1,0	4,1	12,5

механизму [1, 8—11, 6, 7]. Возникновение иона Φ_8 также продиктовано S-транс-конформацией осколочного иона Φ_1 , сохраняющего топологию в строении M^+ . Таким образом, весь ход диссоциативной ионизации азидов I—XIV говорит в пользу S-транс-конформации M^+ . Такая конформация M^+ совпадает с пространственной формой азидов в основном состоянии [2]. Можно предполагать, что энергетические затраты при термоллизе азидов I—III, VIII—XII, приводящие к циклопропанам [3], будут вначале расходоваться на превращение S-транс-конформации в S-цис-форму и на ее переход в энгидразин с последующей циклизацией в пиразолиновый цикл. В этом случае прямой аналогин между термодеструкцией вещества и процессами диссоциативной ионизации не наблюдалось.

Непосредственное образование иона Φ_{10} из M^+ позволяет надежно контролировать строение арильной (гетарильной) части молекулы азидов I—XIV. Последующая фрагментация этого иона определяется заместителем R и специфична для него [7]. На начальных же стадиях распада M^+ не реализуются процессы, характеризующие заместителя R. Исключение составляет ход фрагментации соединения VII. В его масс-спектре (табл. 1) фиксируются пики ионов $(M-NO)^+$, $(M-NO_2)^+$, $(\Phi_1-NO)^+$ и $(\Phi_1-NO_2)^+$. Интенсивность последнего из них значительна и составляет 4,2% от ΣI .

Следует также отметить, что стабильность к электронному удару (W_M) у соединений IX—XI (табл. 1), имеющих алкильный заместитель CH_2R' , больший, чем CH_3 -группа, заметно ниже (например, у изомеров II и IX это различие достигает 11% от ΣI), чем у остальных исследуемых образцов. Очевидно, причина понижения W_M изменяющейся симбатно длине алкильной цепи в заместителе CH_2R' , обусловлена дополнительными направлениями фрагментации M^+ , выраженными в отщеплении алкильных остатков (для соединений IX — ионы с m/e 235 и 249; для X — с m/e 249, 263; для XI — с m/e 277, 292 и 305).

Характер фрагментации азидов XII—XIV соответствует общей схеме распада. Лишь соединение XIII имеет пик иона $(M-SH)^+$ с m/e 215, происхождение которого непосредственно связано с M^+ и обусловлено наличием гетарильной части (определено 215, 0684, расчет 215, 0643 для брутто-состава $C_{12}H_{11}N_2S$).

В табл. 3 приведены основные аналитические характеристики, необходимые для решения любых задач, связанных с установлением строения азидов, их идентификацией в органических смесях.

Косвенный путь, подтверждающий делокализацию заряда в M^+ и выдвинутое нами положение о значительной двоевязанности N—N связи в азидов I—XIV в условиях планарности молекул, заключается в использовании уравнения Гаммета для установления влияния заместителя R на ход фрагментации M^+ хотя бы по 1 из 7 направлений распада. При отсутствии планарности между азотининовыми частями в симметричной молекуле рассматриваемого азидов корреляционная зависимость между σ -константами и отношениями интенсивностей следующих пиков ионов:

$$\begin{aligned} & I_{\Phi_1^+}/I_{M^+}; I_{\Phi_2^+}/I_{M^+}; I_{\Phi_3^+}/I_{M^+}; \\ & I_{\Phi_4^+}/I_{M^+}; I_{\Phi_5^+}/I_{M^+}; I_{\Phi_6^+}/I_{M^+}; \\ & I_{\Phi_{10}^+}/I_{M^+}. \end{aligned}$$

В этом случае влияние второго концевого заместителя R не должно явно сказываться на эти соотношения и на место локализации заряда в M^+ , которое должно было быть постоянным [6]. Используя данные табл. 1 и 3, мы не обнаружили четкой корреляционной зависимости между указанными величинами, что свидетельствовало в пользу делокализации заряда в M^+ и взаимном влиянии заместителей R (компенсации) в условиях максимального сопряжения азотининовых частей в ряду соединений I—IX.

Экспериментальная часть

Масс-спектры соединений I—XIV получены на приборе высокого разрешения JMS-01-JC-2 путем прямого ввода веществ в ионный источник. Условия съемки стандартные: ионизирующее напряжение 75 эВ, ток эмиссии катода 300 мкА, ускоряющее напряжение 8 кВ, температура ионизационной камеры 120—140 °С. Масс-спектры высокого разрешения регистрировались на фотопластинку типа Q и расшифровывались на системе микрофотометр — компьютер JMD-2M и JEC-6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клюев Н. А., Грандберг И. И., Субоч В. И., Вильчинская В. И., Ларшин Ю. А. — *ЖОрХ*, 15, 2267 (1979).
2. Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И. Гидразоны. М.: Наука, 1974. — 3. Грандберг И. И., Якущенко И. К., Дмитриев Л. Б. — *ЖОрХ*, 15, 89 (1979).
4. Клюев Н. А., Грандберг И. И., Дмитриев Л. Б., Ларшин Ю. А. — *ЖОрХ*, 15, 2274 (1979).
5. Клюев Н. А., Истратов Э. Н., Хмельницкий Р. А., Субоч В. П., Русинов В. Л., Зырянов В. А. — *ЖОрХ*, 13, 1051—9 (1977).
6. Клюев Н. А., Истратов Э. Н., Хмельницкий Р. А., Зырянов В. А., Русинов В. Л., Постовский И. Я. — *ЖОрХ*, 13, 2218—20 (1977).
7. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии. Л.: Химия, 1972.
8. Axberg K., Bjöndal H., Pilotti A., Svenson S. *Acta Chem. Scand.* 26, 6111—15 (1972).
9. Вuu-Hoi N. P., Saint-Fuf G. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1343—7 (1970).
10. Horne D. G., Norrish R. G. W. — *Proc. Roy. Soc. L.*, vol. A315, 301—6, 1522—6 (1970).
11. Lan-

thier G. F., Miller J. M. — *Org. Mass Spectrom.*, **6**, 89—93(1972). — 12. Nakata H., Tatematsu A. — *Chem. Commun.*, 208—12(1967). — 13. Scheppelle S. E., Grigsby R. D., Mitchell E. D., Miller D. W., Waller G. R. — *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3521—6(1968).
Статья поступила 5 ноября 1979 г.

SUMMARY

The mass spectra of azines $[R-C_6H_4-C(CH_2R')=N-]_2$, $Ar-C(CH_2R')=N-]_2$ and $[Het-C(CH_2R')=N-]_2$ ($R'=H$ or alkyl group with 1—4 atoms of carbon; R-functional substituent; $Ar=\alpha$ -naphthyl; $Het=\alpha$ -thienyl, β -pyridyl) have been investigated.

A general scheme of fragmentation has been described on the basis of the high resolution mass spectra and analysis of metastable ions (technique DADI). The molecular ion $(M)^+$ was proved to have S-trans-conformation. This conformation leads to planarity of azine group, charge delocalisation and π -character of N—N bond in $(M)^+$. The analytical criteria have been given to identify azines in organic mixtures.