

УДК 547.814

## ДИССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ 2-АЛКИЛИДЕН-7- ДИАЛКИЛАМИНОБЕНЗОПИРАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА

Н. А. КЛЮЕВ, С. К. ГОРОЖАНКИН, М. А. КИРПИЧЕНОК, И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

Изучалась диссоциативная ионизация 10 замещенных 2-алкилиден-7-диалкиламинобензопиранов под действием электронного удара. Предложены схемы фрагментации соединений, которые подтверждены масс-спектрами высокого разрешения и спектрами метастабильных ионов для соединений I, II, VIII. Установлено, что распад 2-алкилиден-7-диалкиламино-2Н-1-бензопиранов начинается с деградации заместителей в положениях 2 или 7. Стабильность диалкиламиногруппы возрастает при включении атома азота в цикл, а устойчивость алкилиденовой части снижается в ряду  $CN > CO_2Et > COMe$  с увеличением электронно-акцепторного характера групп.

2-Алкилиден-7-диалкиламинобензопираны, являясь структурными аналогами 7-диалкиламинокумаринов, представляют значительный интерес как потенциальные люминофоры, люминесцентные красители и т. д. [4].

В сообщениях [1, 2] рассмотрены закономерности диссоциативной ионизации широкого круга 7-диалкиламинокумаринов, содержащих различные заместители в положениях 3 и 4, под действием электронного удара (ЭУ). Показано, что деградации бензопиранового цикла предшествует, как правило, конкурентная диссоциация заместителей в положениях 3, 4 и 7.

Данная работа является продолжением исследования масс-спектрального распада замещенных 7-диалкиламинобензопиранов. Цель ее состоит в оценке влияния заместителей в положении 2 и 7 на специфику фрагментации ряда алкилиден-7-диалкиламинобензопиранов I—X (схема 1).

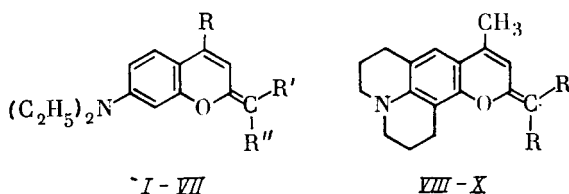


Схема 1. I—VII, где I  $R=CH_3$ ,  $R'=R''=CN$ ; II  $R=CH_3$ ,  $R'=CN$ ,  $R''=CO_2C_2H_5$ ; III  $R=H$ ,  $R'=CN$ ,  $R''=CO_2C_2H_5$ ; IV  $R=CH_3$ ,  $R'=COCH_3$ ,  $R''=CO_2C_2H_5$ ; V  $R=H$ ,  $R'=COCH_3$ ,  $R''=CO_2C_2H_5$ ; VI  $R=CH_3$ ,  $R'=R''=COCH_3$ ; VII  $R=CH_3$ ,  $R'=R''=CO_2H_5$ ; VIII—X, где VIII  $R=R'=COCH_3$ ; IX  $R=R'=CO_2C_2H_5$ ; X  $R=COCH_3$ ,  $R=CO_2C_2H_5$ .

Установлено, что характер фрагментации изученных соединений определяется конкуренцией двух основных направлений, связанных с распадом алкилиденовой части молекулы или азотсодержащей группы в положении 7. Диссоциативная ионизация соединений I—X всегда начинается с фрагментации одной из названных группировок, являющихся концами системы сопряженных кратных связей и, видимо, вследст-

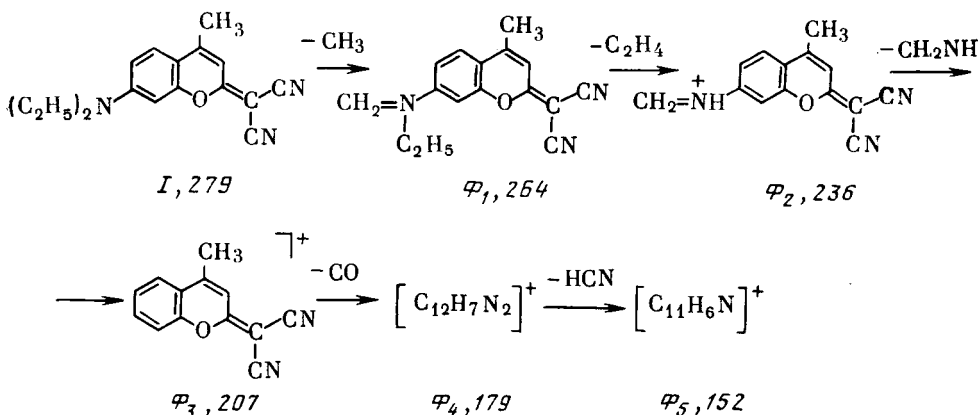


Схема 2.

вие этого обладающих наиболее «слабыми связями» в молекулах I—X в условиях ЭУ.

Вначале рассмотрим поведение группы бензопиранов I—VII под действием ЭУ. Среди перечисленных соединений только для молекулы I распад молекулярного иона  $M^+$  начинается с 7-N-заместителя с сохранением алкилиденовой группировки до глубоких стадий распада (схема 2).

Сначала происходит деградация 7-диэтиламиногруппы аналогично масс-спектральному распаду 7-диэтиламинокумаринов [1, 2], приводящая к иону  $\Phi_3$ , который претерпевает дальнейший распад с выбросом частицы CO (подобно ксантонам [5]), при этом образуется ион  $\Phi_4$ , содержащий дегидроазатропилиевый фрагмент, который, теряя HCN и претерпевая естественное сужение цикла, переходит в ион  $\Phi_5$ , фрагментация которого носит обычный для ароматических нитрилов характер [5]. Структура ионов  $\Phi_1$  —  $\Phi_4$  подтверждена масс-спектрами высокого разрешения (табл. 1).

Таблица I

Масс-спектры соединений I—X  
(пики ионов с относительной интенсивностью не менее 5% от максимальной)

Соединение	m/z
I	280 (7), 279 (37), 265 (19), 264 (100), 237 (7), 236 (47), 208 (7), 207 (19), 180 (5), 179 (7), 161 (10), 153 (6), 152 (14), 128 (12), 125 (8), 97 (6), 77 (10), 51 (12)
II	327 (16), 326 (76), 312 (22), 311 (100), 283 (13), 281 (27), 258 (54), 255 (25), 254 (72), 239 (5), 211 (5), 182 (6), 154 (5), 128 (5), 95 (6), 58 (31), 57 (23)
III	313 (13), 312 (64), 298 (20), 297 (100), 269 (28), 267 (11), 241 (5), 240 (10), 225 (7), 202 (14), 198 (5), 197 (7), 168 (5), 140 (15), 126 (11), 112 (7), 83 (16), 77 (6), 59 (48)
IV	344 (18), 343 (100), 329 (8), 328 (36), 300 (11), 284 (12), 271 (11), 257 (6), 256 (35), 212 (13), 184 (5), 155 (5), 127 (7)
V	330 (17), 329 (100), 315 (16), 314 (90), 286 (11), 257 (18), 242 (45), 198 (18), 170 (5), 141 (5), 113 (5), 83 (7), 77 (7), 57 (25), 44 (6)
VI	314 (18), 313 (99), 299 (30), 298 (100), 271 (8), 270 (23), 257 (25), 255 (100), 240 (14), 236 (12), 226 (23), 213 (15), 212 (74), 184 (13), 156 (8), 155 (7), 127 (13), 115 (13), 101 (9), 83 (13), 77 (17), 55 (26), 51 (12)
VII	374 (9), 373 (40), 358 (6), 328 (20), 301 (29), 286 (10), 258 (56), 256 (20), 229 (100), 214 (31), 186 (28), 157 (6), 129 (15), 115 (11), 111 (7)
VIII	338 (6), 337 (27), 322 (47), 295 (7), 294 (8), 280 (44), 279 (8), 252 (6), 224 (6), 196 (5), 194 (5), 168 (23), 150 (12), 140 (5), 139 (5), 123 (8), 105 (11), 77 (14), 65 (11), 54 (11)
IX	397 (5), 325 (5), 253 (6), 239 (18), 224 (34), 222 (100), 194 (28), 190 (8), 166 (8), 192 (8), 140 (5), 138 (5), 101 (23), 96 (20), 77 (18), 60 (22), 51 (70)
X	368 (18), 367 (90), 353 (17), 352 (60), 325 (8), 324 (32), 295 (33), 280 (100), 279 (12), 253 (11), 252 (7), 224 (10), 223 (6), 222 (8), 196 (6), 194 (7), 168 (5), 140 (8), 139 (13), 77 (7,51), 69 (14), 55 (23)

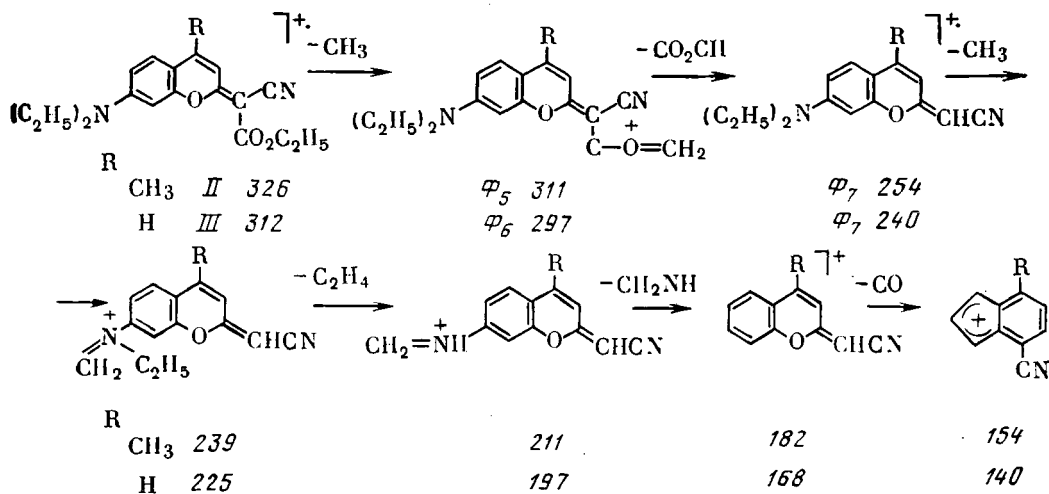


Схема 3.

Фрагментация под действием ЭУ соединений II и III, имеющих при экзациклическом атоме углерода одну CN и одну карбонилсодержащую группу, начинается с диссоциации карбонильного заместителя в алкилиденовой части молекулы, приводящей к иону  $\Phi_7$ . Затем начинается распад 7-диэтиламиногруппы и деградирует бензопирановая система (схема 3). Структура ионов  $\Phi_6$  и  $\Phi_7$  также подтверждена данными масс-спектров высокого разрешения (табл. 2).

Соединения IV—VII составляют следующую группу алкилиденбензопиранов, где сначала подвергаются деградации оба заместителя при экзациклическом атоме углерода алкилиденового фрагмента, а затем происходит дальнейший распад, протекающий аналогично схеме 2. Так, распад соединений IV, V носит сходный характер (схема 4).

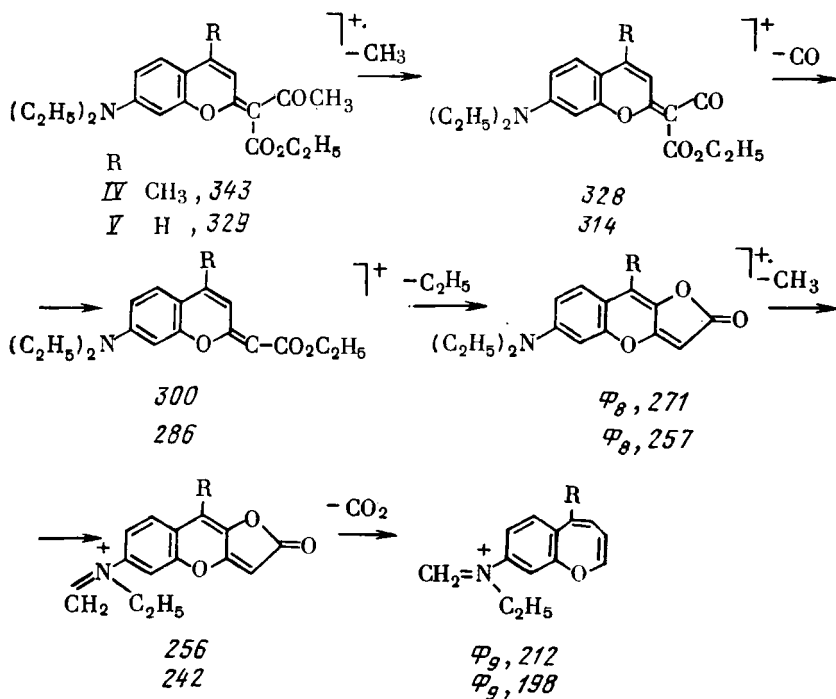
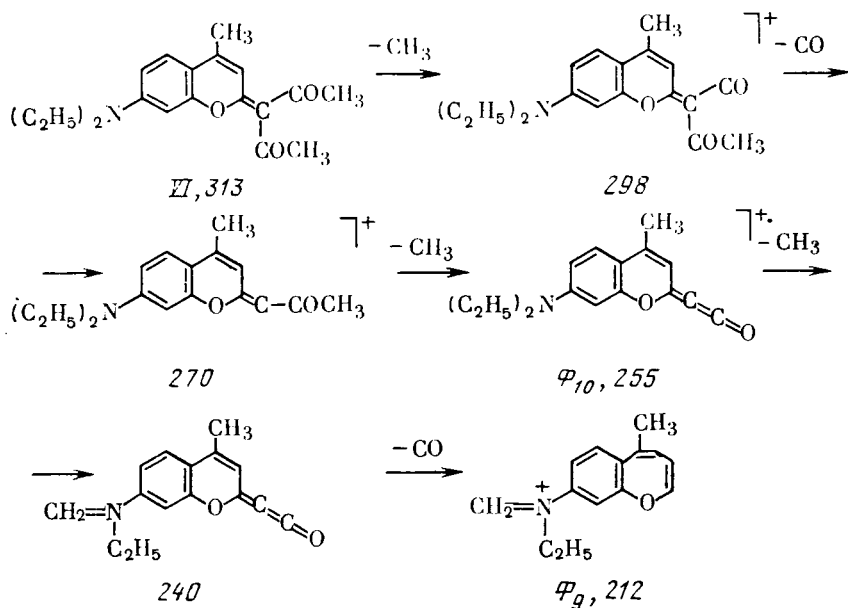


Схема 4.



Сначала полностью распадается группа  $\text{COCH}_3$  и частично этокси-карбонильная группа, что приводит к перегруппировочному иону  $\Phi_8$  лактонного типа. Далее отщепляются  $\text{CH}_3$ -группа от 7-диэтиламинозаместителя и частица  $\text{CO}_2$  от экзоциклического атома углерода с образованием иона  $\Phi_9$  бензооксатропилиевой структуры, затем распад продолжается аналогично схеме 2.

Фрагментация соединений VI и VII начинается также с деградации алкилиденовой части молекулы (схемы 5 и 6). Так, при диссоциации соединения VI сначала наблюдается последовательный распад двух ацетильных групп в алкилиденовом фрагменте молекулы, приводящий к устойчивому кумуленовому иону  $\Phi_{10}$  ( $I_{\text{отн}}=100\%$ ), затем происходит выброс частиц  $\text{CH}_3$  из диэтиламиногруппы и  $\text{CO}$  из алкилиденовой части, что приводит к иону  $\Phi_9$ , распадающемуся по аналогии с схемой 2.

Распад соединения VII под действием ЭУ (схема 6) начинается также с деградации этоксикарбонильной группы в алкилиденовом фрагменте молекулы. При этом образуется аналогичный  $\Phi_9$  устойчивый оксатропилиевый катион  $\Phi_{11}$  ( $I_{\text{отн}}=100\%$ ), который распадается обычным образом.

Поскольку для изучаемых соединений характерны процессы деградации как алкилиденовой части, так и 7-диалкиламиногруппы, представлялось интересным изучить поведение в условиях ЭУ ряда алкилиденбензопиранов, содержащих дополнительно стабилизированный заместитель в положении 7. С этой целью исследовалась диссоциативная ионизация 2, 3, 6, 7-тетраги-

Таблица 2  
Данные масс-спектров высокого разрешения для соединений I, II, VIII

Ион	Найденная точная масса	Расчетная точная масса	Состав иона
Соединение I			
$\Phi_1$	264,1140	264,1137	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}$
$\Phi_2$	239,0824	239,0824	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}$
$\Phi_3$	207,0579	207,0558	$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}$
$\Phi_4$	179,0614	179,0609	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2$
Соединение II			
$\Phi_6$	311,1413	311,1395	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$
$\Phi_7$	254,1425	254,1420	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$
Соединение VIII			
$\Phi_{12}$	322,1398	322,1443	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NO}_3$
$\Phi_{13}$	294,1509	294,1495	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NO}_2$
$\Phi_{14}$	279,1272	279,1260	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2$
$\Phi_{15}$	252,0943	252,1025	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$

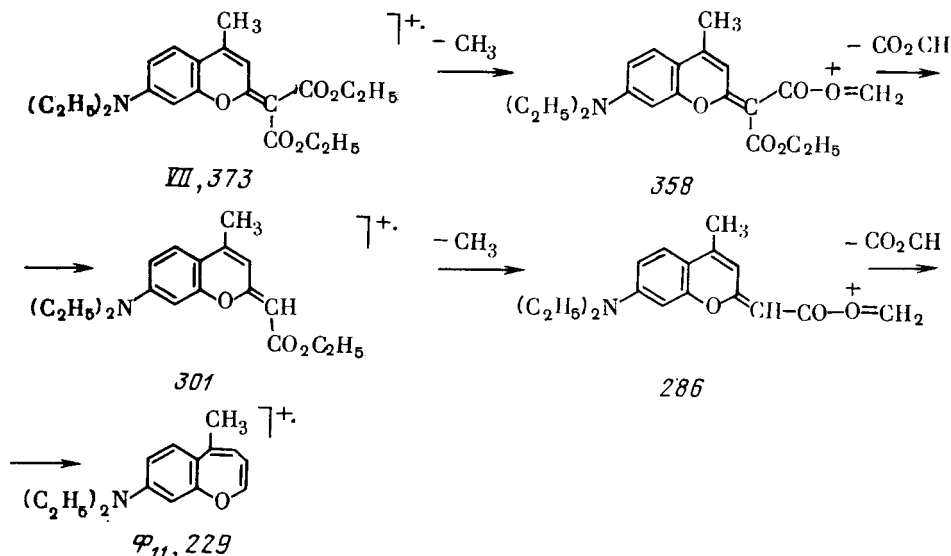


Схема 6.

дро-9-метил-(11-алкилиден)-1H,5H,11H-хинолизино[9,9a,11-gh]бензопиранов VIII—X, имеющих закрепленный в шестичленных циклах атом азота.

Рассмотрим, например, картину распада соединения VIII под действием ЭГ. Направления диссоциативной ионизации были установлены путем анализа спектров метастабильных ионов, полученных при использовании техники DADI. С помощью масс-спектров высокого разрешения было показано, что начальный путь распада связан с деградацией алкилиденной части молекулы (схема 7).

Последовательный распад двух ацетильных групп приводит к иону  $\Phi_{14}$ , который имеет устойчивую кумуленовую структуру ( $I_{\text{отн}}=44\%$ ) и который претерпевает дальнейший распад с деградацией сначала насыщенного азотсодержащего цикла (по типу распада пиперидина [3]), а затем кумуленовой системы в положении 2. Одновременно происхо-

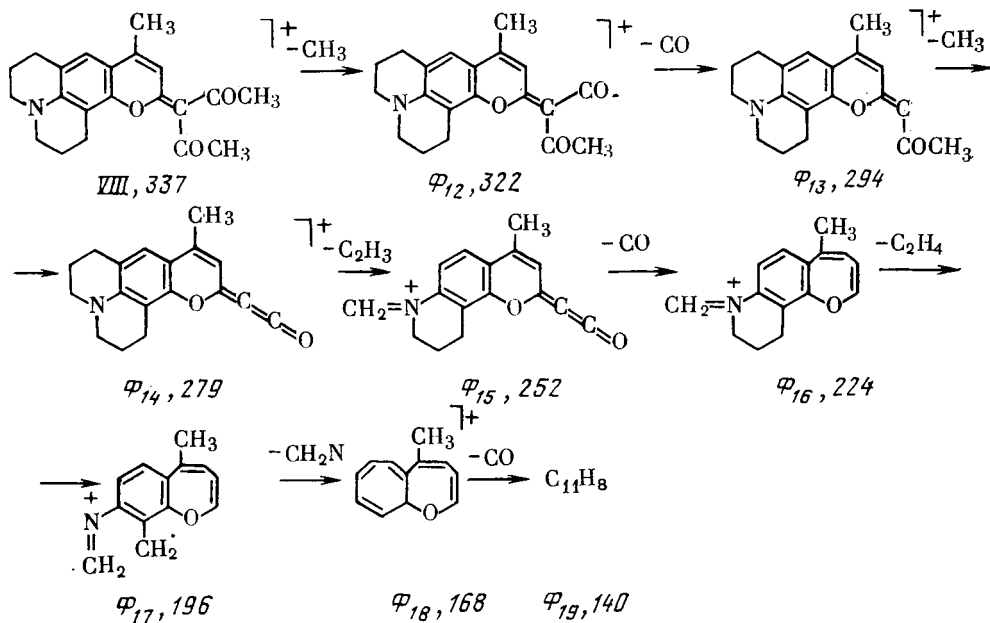


Схема 7.

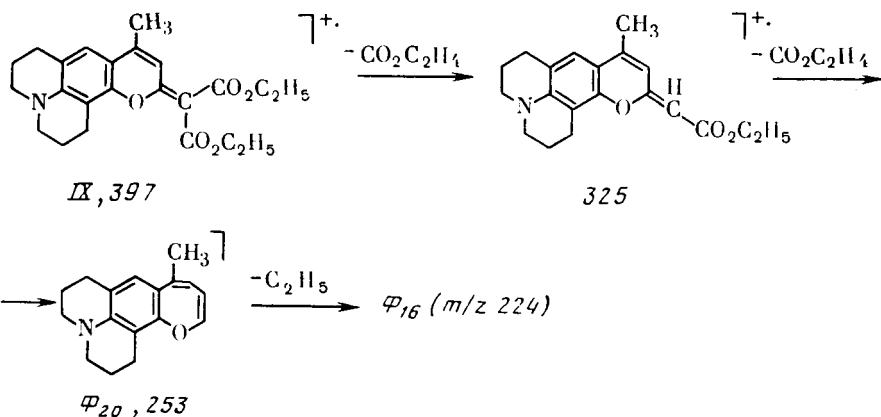


Схема 8.

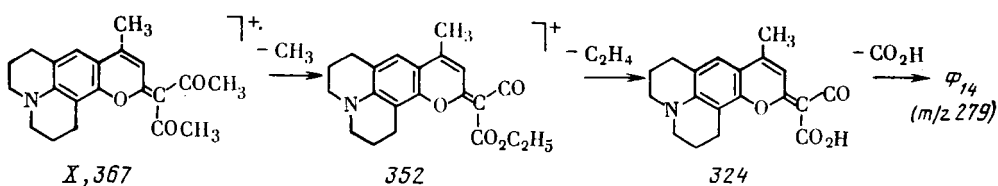


Схема 9.

дит расширение цикла, приводящее к оксатропилиевому катиону  $\Phi_{16}$ , который далее фрагментирует, теряя последовательно частицы  $C_2H_4$  и  $NCH_2$  и давая соответственно ионы  $\Phi_{17}$  и  $\Phi_{18}$ , что после потери  $CO$  приводит к ароматическому иону  $\Phi_{19}$ , распад которого носит обычный характер. Структура ионов  $\Phi_{12}$ — $\Phi_{15}$  подтверждена данными масс-спектров высокого разрешения (табл. 2).

Диссоциативная ионизация соединений IX и X имеет сходный характер. Так, распад соединения IX (схема 8) начинается с деградации алкилиденовой части молекулы, что приводит к иону  $\Phi_{20}$ , который также переходит в устойчивый ион  $\Phi_{16}$  (см. схему 7), распадающийся описанным выше образом.

Аналогично масс-спектральный распад соединения K (схема 9) начинается с деградации алкилиденового заместителя, что сопровождается образованием кумуленового иона  $\Phi_{14}$  (см. схему 7), который разлагается обычным путем через ионы  $\Phi_{15}$ — $\Phi_{19}$ .

### Выводы

1. Масс-спектральный распад 2-алкилиден-7-диалкиламино-2H-1-бензопиранов начинается с деградации заместителей в положениях 2 или 7, находящихся на периферии системы сопряженных  $\pi$ -связей.

2. Преимущественный распад электронодонорного (7-диалкиламиногруппа) или электроноакцепторного (2-алкилиденовый заместитель) фрагмента определяется спецификой имеющих заместителей: стабильность диалкиламиногруппы возрастает при включении атома азота в цикл, а устойчивость алкилиденовой части снижается в ряду  $CN > CO_2Et > COMe$  с увеличением электроноакцепторного характера групп.

3. Сравнение с изученными ранее 7-аминокумаринами [1, 2] показывает, что замена лактонного атома кислорода на углеродный заместитель не меняет специфику фрагментации 7-диалкиламиногрупп, которые тем устойчивей к действию ЭУ, чем более сильным является акцепторный партнер на конце цепи прямого сопряжения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Горожанкин С. К., Кирпиченко М. А., Ключев Н. А. и др. Масс-спектрометрическое изучение замещенных 7-диэтиламинокумаринов. — Изв. ТСХА, 1986, вып. 4, с. 151—157. — 2. Горожанкин С. К., Кирпиченко М. А., Ключев Н. А., Жильников В. Г. Диссоциативная ионизация 7-диалкиламинокумаринов под действием электронного удара. — Изв. ТСХА, 1987, вып. 5, с. 181—189. — 3. Хмельницкий Р. А., Ключев Н. А., Никитина С. Б. и др. Масс-спектры и строение метилзамещенных пиперидинов. — Журн. органич. химии, 1971, т. 7, № 2, с. 391. — 4. Harnish H. — Ger. Offen 2803104, 1977, (CI C09B 57/00). — 5. Porter Q. N., Buldes J. Mass spectrometry of Heterocyclic Compounds. — N. Y. Wiley — Interscience, 1971.

*Статья поступила 18 октября 1988 г.*

## SUMMARY

The behaviour of 10 substituted 2-alkyliden-7-dialkylaminobenzopyranes under electron impact conditions has been investigated. High stability of pyrane cycle in 2-alkyliden-7-dialkylaminobenzopyranes has been established, degradation of molecules starts from fragmentation of 2- and 7-substituents.