

УДК 547.814

**ДИССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ 7-ДИАЛКИЛАМИНОКУМАРИНОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА**

С. К. ГОРОЖАНКИН, М. А. КИРПИЧЕНКО, Н. А. КЛЮЕВ, В. Г. ЖИЛЬНИКОВ
(Кафедра органической химии)

Изучалась диссоциативная ионизация 19 замещенных 7-аминокумаринов под действием электронного удара. Предложены схемы фрагментации соединений, которые подтверждены масс-спектрами высокого разрешения и спектрами метастабильных ионов для ключевых соединений. Найдено, что фрагментация 2, 3, 6, 7-тетрагидро-9-метил-1Н, 5Н-хинолизино [9, 9а, 1 — gh] кумаринов сопровождается сужением двух азотсодержащих циклов.

В последнее время особое внимание уделяется изучению физико-химических свойств 7-аминокумаринов, что вызвано широким использованием этих соединений в лазерной технике, производстве люминесцентных красителей и др. [3].

В предыдущем сообщении рассматривались закономерности диссоциативной ионизации замещенных 7-диэтиламинокумаринов, а также близких по строению 7-амино-, моноалкиламино- и диалкиламинокумаринов [2]. Было показано, что диссоциации кумаринового цикла в 7-диэтиламинокумариновых, как правило, предшествует фрагментация, затрагивающая поочередно обе N-этильные группы, причем наиболее характерным является образование ионов $[M-CH_3]^+$; $[(M-CH_3)-C_2H_4]^+$ и $(M-CH_3)-C_2H_4-COHN]^+$. Исключение составили 3-алкилзамещенные 7-диэтиламинокумарины, в которых сначала фрагментации подвергался заместитель в положении 3. Следует отметить отсутствие у изученных соединений процессов фрагментации, связанных с выбросом частиц CO, COH и CO₂ на начальных стадиях распада M⁺, специфичных для фрагментации кумаринов [1] и δ-лактонов [6].

Для более глубокого понимания закономерностей масс-спектрального распада 7-аминокумаринов мы расширили круг изучаемых объектов и исследовали диссоциативную ионизацию ряда других соединений этого класса (схема 1). Цель данной работы состояла в оценке влияния заместителей, содержащихся при атоме азота N₇, а также в положениях 3, 4, 6 и 8 7-аминокумаринов I—XIX на специфику фрагментации молекул под действием электронного удара (ЭУ).

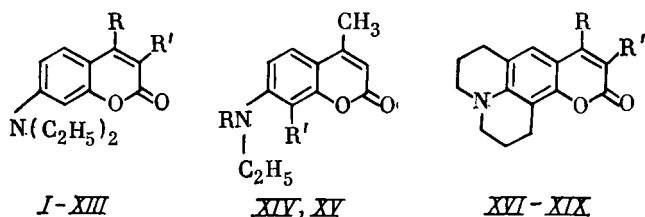


Схема 1. I—XIII, где I — R=OEt, R=H; II — R=CH₃, R'=SCN; III — R = H, R'=бензимидазол-2-ил; IV — R=H, R'=K-метилбензоимидазол-2-ил; V — R = H, R'=бензотиазол-2-ил; VI — R = CF₃, R'=H; VII — R=CF₃, R'=CN; VIII — R=C₂F₅, R'=CN; IX — R=OH, R'=H; X — R=H, R'=CN; XI — R = N-пиперидил, R' = H; XII — R = N-морфолинил, R'=H; XIII — R=CH₃, R'=CH₂COOH; XIV, XV, где XIV — R=COCH₃, R'=H, XV — R=H, R'=Cl; XVI—XIX, где XVI — R=CH₃, R'=H; XVII — R=CH₃, R' = CH₂CO₂C₂H₅; XVIII — R=H, R' = CO₂C₂H₅; XIX — R=CF₃, R'=H.

Масс-спектры были получены на приборе Varian MAT-311A с использованием техники прямого ввода образца в ионный источник. Условия съемки приведены в работе [5].

По характеру фрагментации (табл. 1) все изученные соединения можно разделить на две группы: 1-я — распад молекулы начинается с диалкиламиногруппы — соединения I—VIII (тип I); 2-я — фрагментация

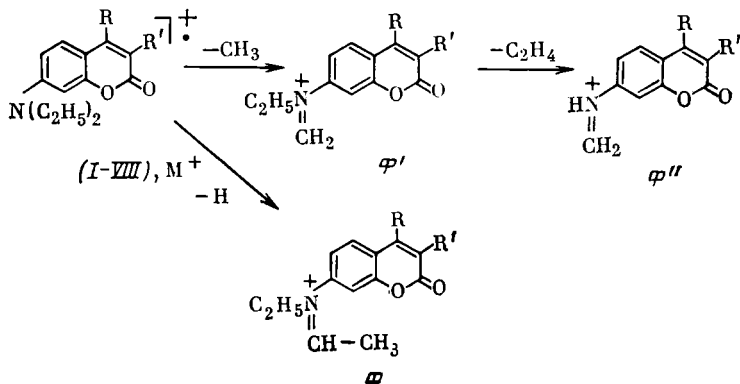


Схема 2.

Масс-спектры соединений I—XIX
(пики ионов с относительной интенсивностью 5 % к максимальной)

Соединение	m/z
I	262 (28), 261 (99), 260 (28), 247 (15), 246 (99), 245 (100), 231 (5), 218 (11), 217 (82), 203 (25), 190 (8), 189 (34), 188 (14), 176 (6), 175 (51), 161 (15), 160 (9), 159 (10), 147 (43), 146 (9), 133 (17), 132 (7), 119 (11), 117 (6), 105 (12), 77 (22), 69 (24), 53 (20), 52 (59), 50 (12)
II	289 (8), 288 (54), 275 (6), 274 (19), 273 (100), 245 (15), 190 (7), 149 (7), 145 (5), 119 (9), 117 (9), 97 (7), 95 (5), 83 (11), 73 (5), 72 (15), 69 (13), 59 (28), 57 (22), 47 (5)
III	334 (30), 333 (100), 319 (23), 318 (22), 303 (5), 290 (22), 289 (57), 262 (8), 261 (20), 233 (8), 209 (5), 205 (12), 159 (15), 145 (6), 137 (5), 131 (5), 111 (5), 105 (5), 97 (9), 81 (19), 77 (8), 69 (43), 57 (25), 55 (26), 43 (26)
IV	348 (32), 347 (100), 343 (83), 333 (23), 332 (91), 319 (5), 316 (5), 313 (19), 304 (14), 303 (12), 302 (34), 276 (6), 275 (20), 274 (8), 247 (6), 245 (7), 219 (10), 218 (7), 166 (16), 153 (5), 104 (4), 77 (13), 69 (9), 59 (11), 55 (14), 43 (12), 41 (13)
V	351 (30), 350 (99), 337 (11), 336 (36), 335 (100), 333 (17), 318 (14), 307 (24), 306 (25), 289 (5), 279 (10), 278 (20), 251 (6), 250 (9), 223 (8), 222 (12), 175 (8), 149 (6), 109 (6), 97 (13), 95 (9), 85 (12), 83 (16), 77 (6), 57 (39), 43 (8), 41 (15)
VI	286 (9), 285 (63), 284 (6), 271 (29), 270 (100), 266 (5), 256 (6), 243 (8), 242 (63), 214 (6), 213 (13), 212 (11), 186 (7), 185 (10), 157 (12), 145 (5), 137 (7), 107 (5), 87 (5), 63 (6), 42 (5)
VII	311 (6), 310 (39), 296(20), 295 (100), 268 (6), 267 (42), 239 (5), 238 (6), 210 (7), 182 (7), 162 (9), 132 (4), 69 (5), 42 (6)
VIII	361 (7), 360 (38), 346 (20), 345 (100), 318 (6), 317 (40), 289 (4), 288 (12), 232 (6), 220 (6), 218 (8), 217 (46), 216 (5), 203 (9), 202 (58), 189 (6), 175 (5), 174 (34), 163 (6), 160 (6), 148 (5), 117 (6), 115 (7), 91 (8), 77 (7), 63 (6), 55 (5), 42 (6)
IX	234 (9), 233 (57), 219 (16), 218 (100), 190 (6), 176 (37), 148 (10), 119 (5), 91 (5), 77 (5), 63 (5), 45 (5)
X	243 (18), 242 (98), 241 (9), 227 (100), 213 (13), 200 (17), 199 (98), 198 (13), 197 (10), 185 (5), 171 (4), 170 (18), 169 (13), 155 (6), 143 (14), 142 (7), 128 (6), 113 (13), 115 (16), 114 (48), 103 (5), 102 (10), 101 (6), 88 (22), 77 (12), 68 (10), 63 (35), 51 (21)
XI	300 (100), 285 (88), 271 (23), 257 (14), 243 (10), 231 (7), 217 (21), 202 (23), 190 (11), 175 (12), 174 (37), 172 (7), 165 (9), 130 (7), 151(6), 150 (34), 149 (8), 146 (10), 142 (6), 136 (6), 122 (12), 105 (9), 89 (13), 84 (17), 77 (14), 31 (69), 57 (29), 51 (11)
XII	302 (100), 301 (29), 300 (5), 288 (22), 287 (100), 274 (6), 273 (8), 272 (8), 259 (10), 257 (15), 245 (18), 243 (5), 230 (8), 229 (9), 218 (6), 217 (17), 216 (7), 202 (10), 174 (25), 172 (9), 151 (5), 146 (8), 144 (7), 130 (6), 117 (6), 115 (7), 77 (8), 56 (8), 52 (5)
XIII	290 (11), 289 (55), 275 (19), 274 (100), 271 (10), 256 (8), 246 (11), 245 (39), 244 (59), 231 (20), 230 (99), 228 (10), 217 (10), 216 (5), 214 (7), 202 (16), 201(11), 200 (30), 173 (9), 172 (20), 158 (5), 145 (6), 144 (13), 130 (5), 128 (10), 117 (6), 116 (9), 115 (24), 91 (7), 77 (10), 69 (10), 65 (11), 57 (12), 55 (15), 51 (11)
XIV	245 (100), 244 (5), 231 (10), 230 (91), 215 (9), 214 (80), 187 (14), 186 (94), 173 (7), 172 (87), 167 (5), 159 (47), 155 (11), 154 (99), 149 (31), 146 (5), 144 (23), 141 (22), 131 (7), 129 (7), 128 (63), 126 (6), 122 (7), 117 (7), 114 (23), 113 (75), 112 (39), 103 (40), 96 (38), 85 (20), 77 (8), 59 (100), 51 (8)
XV	239 (15), 238 (8), 237 (52), 224 (36), 223 (13), 222 (100), 209 (6), 196 (8), 194 (25), 166(8), 161 (15), 132 (9), 128 (14), 117 (8), 115 (8), 103 (6), 101 (7), 97 (19), 77 (9), 57 (12)
XVI	255 (100), 254 (75), 228 (12), 227 (68), 226 (78), 212 (15), 210 (5), 198 (23), 196 (10), 184 (8), 170 (13), 167 (10), 155 (6), 142 (5), 129 (6), 128 (11), 115 (13), 99 (11), 77 (16), 55 (9)
XVII	341 (98), 296 (6), 281 (6), 269 (40), 268 (100), 267 (7), 255 (18), 240 (13), 239 (10), 212 (6), 207 (13), 184 (5), 134 (10), 128 (6), 119 (18), 103 (6), 91 (6), 77 (6), 69 (15), 54 (14)
XVIII	314 (20), 313 (100), 312 (26), 285 (16), 284 (16), 270 (10), 268 (56), 257 (8), 256 (11), 242 (5), 240 (29), 212 (28), 200 (6), 185 (6), 184 (33), 183 (5), 182 (11), 167 (6), 156 (8), 155 (6), 154 (12), 141 (5), 134 (9), 128 (12), 127 (7), 115 (7), 77 (12), 69 (7), 55 (9), 41 (11)
XIX	310 (19), 309 (100), 308 (35), 281 (14), 280 (35), 270 (9), 252 (8), 224 (4), 176 (11), 149 (13), 91 (5), 77 (5), 69 (6), 63 (6), 51 (5), 41 (6)

7-диалкиламиногруппы конкурирует с фрагментацией других заместителей — соединения IX—XIX (тип II). Вначале рассмотрим поведение под действием ЭУ 7-диалкиламинокумаринов I—VIII (схема 2).

Соединения I—VIII, фрагментирующие по типу I, образуют ряд иминиевых ионов: $\Phi-[M-H]^+$, $\Phi'-[M-CH_3]^+$, $\Phi''-[(M-CH_3)-C_2H_4]^+$ (табл. 2). Дальнейший ход фрагментации определяется спецификой заместителей R и R'. Например, для соединения I образовавшийся ион Φ'' теряет частицу COH (схема 3), при этом возникают ионы Φ_1 и Φ_2 (m/z 189), отщепление от них частиц C_2H_5 (β -распад) или COH приводит к образованию изобарных ионов Φ_3 и Φ_4 (m/z 160). Методом масс-спектрометрии высокого разрешения (табл. 3) подтверж-

Таблица 2

Характеристические пики ионов соединений I—VIII. X; m/z
(в скобках дана относительная интенсивность)

Соединение	$[M]^+$	$[M-CH_3]^+$	$[(M-CH_3)-C_2H_4]^+$	$[(M-CH_3)-C_2H_4-CO]^+$	$[M-CH_3-C_2H_4-CO-N]^+$	$[M-CH_3-C_2H_4-CO-N-CO]^+$
I	261 (99)	246 (99)	218 (11)	189 (34)	161 (15)	133 (17)
II	288 (54)	273 (100)	245 (15)	—	—	—
III	333 (100)	318 (82)	290 (22)	261 (20)	233 (8)	205 (12)
IV	347 (100)	332 (91)	304 (14)	275 (20)	247 (6)	219 (10)
V	350 (99)	335 (100)	307 (24)	278 (20)	250 (9)	222 (12)
VI	285 (63)	270 (100)	242 (63)	213 (13)	185 (10)	157 (12)
VII	310 (39)	295 (100)	267 (42)	238 (6)	210 (7)	182 (7)
VIII	360 (38)	345 (100)	317 (40)	288 (12)	—	232 (6)
X	242 (98)	227 (100)	199 (98)	170 (18)	142 (17)	114 (48)

дена структура ионов Φ_1 — Φ_4 и показано, что основным направлением диссоциативной ионизации является последовательность $\Phi' \rightarrow \Phi_1 \rightarrow \Phi_3$.

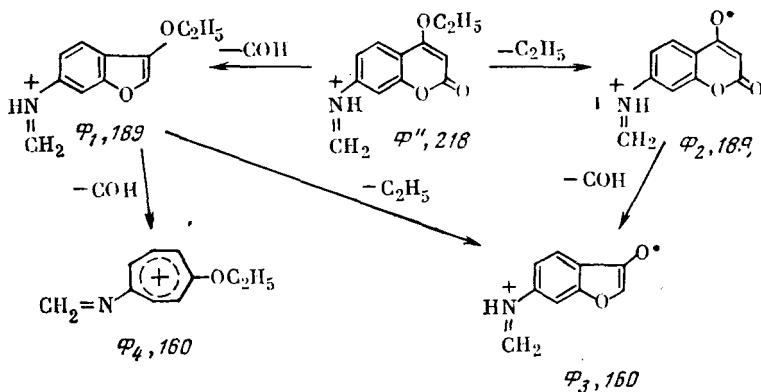


Схема 3.

Фрагментация соединения II также приводит к образованию иона структуры Φ'' (m/z 245), затем происходит синхронный выброс частиц COH и CN, при этом образуется перегруппированный ион Φ_5 , который диссоциирует с выбросом частиц HCS и CH_2N (схема 4). Структура

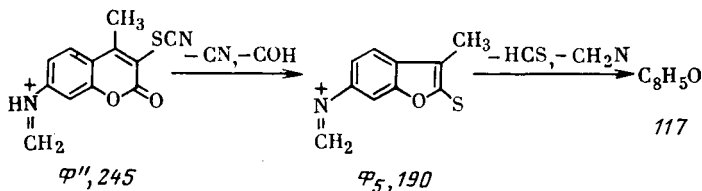


Схема 4.

нона Φ_5 подтверждена масс-спектром высокого разрешения (табл. 3).

Фрагментация соединений III, IV и V носит односторонний характер (табл. 1 и 2), при этом образуются ионы Φ' (m/z соответственно 318, 332, 335), Φ'' (m/z 290, 304 и 307) и $[\Phi-CO]^+$ (m/z 262, 276 и 279). Разрыв межъядерной C—C связи между гетероциклическим заместителем R и атомом C_3 кумарина не происходит, что, видимо, объясняется повышенной прочностью этой связи вследствие наличия непрерывной системы сопряженных связей (по типу дифенила [4]). Аналогично протекает фрагментация соединений VI, VII и VIII. Помимо ионов Φ' (m/z соответственно 270, 295 и 345), Φ'' (m/z 242, 267 и 317) и $[\Phi'' - CO]^+$ (m/z 214, 239 и 289) в масс-спектрах видны ионы, возникновение которых обусловлено заместителями R и R' (табл. 1).

Вторую группу составляют соединения IX—XIII (табл. 1). Диссоциативная ионизация соединения IX (схема 5) начинается с отрыва частицы CH_3 от диэтиламиногруппы, при этом образуется ион Φ' (m/z 218), который, теряя CO, переходит в ион Φ_6 (m/z 190) или происходит отрыв кетена и образуется ион Φ_7 (m/z 176). Последний фрагментируется обычным образом с элиминированием частиц C_2H_4 , CH_3N и CO. Его структура подтверждена масс-спектром высокого разрешения (табл. 3).

Таблица 3
Данные масс-спектров
высокого разрешения для соединений
I, II, IX, XI, XVI

Ион	Найденная точная масса иона	Расчетная масса иона	Состав иона
Соединение I			
Φ_1	189,0781	189,0789	$C_{11}H_{11}NO_3$
Φ_2	189,0445	189,0426	$C_{10}H_7NO_3$
Φ_3	160,0508	160,0399	$C_9H_6NO_2$
Φ_4	160,0755	160,0792	$C_{10}H_{10}NO$
Соединение II			
Φ_5	190,0328	190,0327	$C_{10}H_8NO$
Соединение IX			
Φ_7	176,0693	176,0711	$C_{10}H_{10}NO_2$
Соединение XI			
Φ_8	271,1466	271,1446	$C_{16}H_{19}N_2O_2$
Φ_9	217,1059	217,1102	$C_{13}H_{16}NO_2$
Соединение XVI			
Φ_{11}	227,1279	227,1310	$C_{15}H_{17}NO$
Φ_{12}	226,1184	226,1231	$C_{15}H_{16}NO$
Φ_{13}	212,1039	212,1075	$C_{14}H_{14}NO$
Φ_{14}	198,0903	198,0919	$C_{13}H_{12}NO$
Φ_{15}	170,0606	170,0606	$C_{13}H_8NO$
Φ_{16}	170,0945	170,0970	$C_{12}H_{12}N$

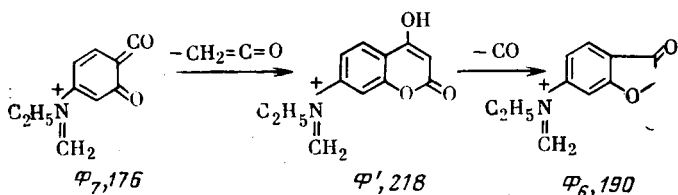


Схема 5.

Фрагментация соединения X под действием ЭУ протекает как по типу I (табл. 2) с образованием Φ' (m/z 227), Φ'' (m/z 199) и т. д., так и по иному механизму с отрывом частицы HCN (деградация заместителя в положении 3) из иона Φ' с образованием иона $[\Phi'-HCN]^+$ (m/z 200), который в дальнейшем распадается по типу I.

Диссоциативная ионизация соединений XI и XII начинается с деградации гетероциклического заместителя в положении 4 (схема 6) с

последующим ретродиеновым распадом, в результате образуется ион Φ_9 , который далее фрагментирует обычным образом.

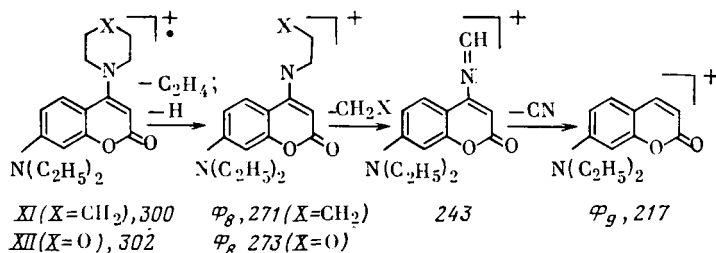


Схема 6.

Структура ионов Φ_8 и Φ_9 подтверждена масс-спектром высокого разрешения (табл. 3). Одновременно протекают процессы, характерные для распада соединений XI и XII по типу I: выброс частиц CH_3 и C_2H_4 с образованием ионов Φ' (m/z соответственно 285 и 287) и Φ'' (m/z 257 и 259).

Соединение XIII распадается под действием электронного удара по двум направлениям — по типу I и с предварительной деградацией заместителя в положении 3 с образованием иона $[\text{M}-\text{COOH}]^+$ — (p-распад), который, в свою очередь, диссоциирует с образованием ионов Φ , Φ' и Φ'' .

Соединения XIV и XV по характеру распада приближаются к соединениям первой группы. Так, фрагментация соединения XIV (схема 7) заключается в последовательном распаде этилацетиламиногруппы, она приводит к образованию иона Φ_{10} , распадающемуся по «кумариновому типу» [8] с выбросом частиц COH , CH_2N и CO .

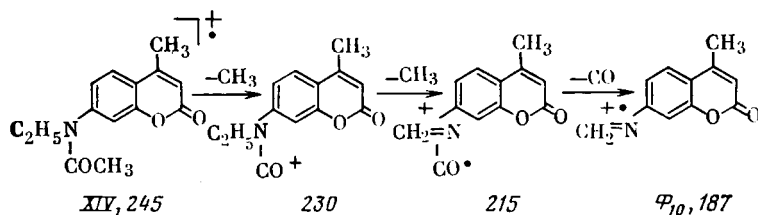


Схема 7.

Фрагментация соединения XV начинается с деградации 7-этиламиногруппы, протекает через ионы $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (m/z 224), $[(\text{M}-\text{CH}_3)-\text{CO}]^+$ (m/z 196), затем отщепляется атом Cl (схема 8) с образованием иона $[(\text{M}-\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{Cl}]^+$ (m/z 161), который диссоциирует далее по типу распада I.

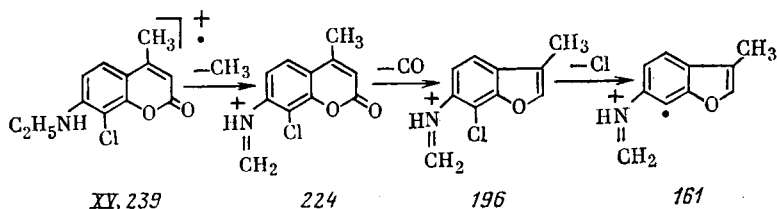


Схема 8.

Поскольку для изучаемых кумаринов характерен процесс деградации 7-алкиламиногруппы, представлялось интересным оценить преимущественные направления фрагментации в условиях дополнительной стабилизации 7-N-алкильных заместителей. С этой целью мы специально исследовали поведение 2, 3, 6, 7-тетрагидро-9-метил-1Н, 5Н-хинолизино[9,9а,1—gh]кумаринов XVI—XIX под действием ЭУ. Фрагмен-

тация соединений XVI—XIX существенно отличается от распада аминокумаринов I—XV. Рассмотрим, например, картину распада соединения XVI под действием ЭУ. Направления диссоциативной ионизации были установлены путем анализа спектров метастабильных ионов, полученных при использовании техники DADI. С помощью масс-спектров высокого разрешения было обнаружено (табл. 3), что фрагментация молекулярного иона (схема 9) начинается не с распада заместителей при атоме азота, как в случае 7-диэтиламинкумаринов [2], а с выброса частиц H и CO из молекулы. Образующийся после элиминиро-

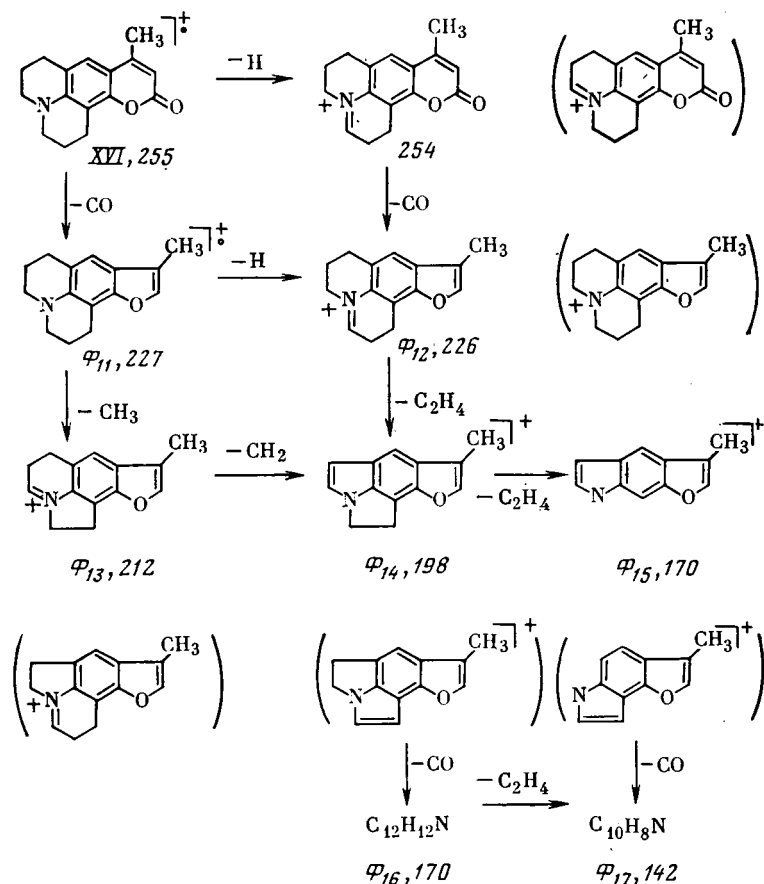


Схема 9.

вания CO ион Φ_{11} (m/z 227) может терять атом H, превращаясь в ион Φ_{12} (m/z 226), или происходит сужение азотсодержащих циклов по аналогии с фрагментацией 1, 2, 3, 4-тетрагидрохинолина [7] при переходе в ион Φ_{14} (m/z 198). Последний распадается по двум направлениям: с последовательным выбросом частиц C_2H_4 и CO и образованием ионов Φ_{15} (m/z 170) и Φ_{17} (m/z 142) либо с первоначальным выбросом частицы CO и образованием Φ_{16} (m/z 170), а затем C_2H_4 , при этом образуется тот же ион — Φ_{17} . Методом масс-спектрометрии высокого разрешения показано, что соотношение интенсивностей ионов Φ_{15} и Φ_{16} равно 2:3, следовательно, фрагментация по второму пути является доминирующей.

Таким образом, в 2, 3, 6, 7-тетрагидро-9-метил-1H,5H-хинолизино [9,9a,1—gh] кумарина фрагментация в большинстве случаев начинается, как и в незамещенном кумарине [1, 8], с выброса частицы CO из пириновой частицы молекулы, затем происходят сужение азотсодержащих циклов, а в дальнейшем преимущественный выброс частиц CO и C_2H_4 , приводящий к образованию тропилиевого катиона.

Строение ионов Φ_{11} — Φ_{16} было подтверждено масс-спектрами высокого разрешения (табл. 3), однако следует иметь в виду, что для ионов $[M-H]^+$ и Φ_{12} — Φ_{15} можно представить существование изомерных структур (на схеме 9 приведены в скобках), в которых деградация затрагивает другой азотсодержащий цикл.

Фрагментация соединения XVII начинается с деградации заместителя в положении 3 (схема 10). При этом образуется ион Φ_{18} (относительная интенсивность 100 %), который далее распадается так же, как указано на схеме 9. Образование стабилизированных прямым сопряжением ионов типа Φ_{18} характерно для 3-алкиламещенных 7-аминокумаринов [2].

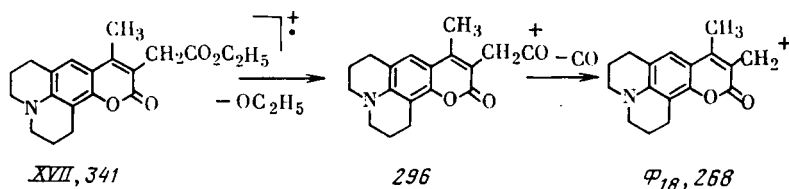


Схема 10.

Диссоциативная ионизация соединения XVIII под действием ЭУ развивается по двум направлениям: аналогично схеме 9 с образованием ионов $[M-CO]^+$ (m/z 285), $[M-CO-CH_3]^+$ (m/z 270) и т. д. (табл. 4) или с предварительной диссоциацией заместителя в положении 3, которая протекает через промежуточное образование ионов

Таблица 4

Характеристические пики ионов соединений XVI, XVIII, XIX; m/z
(в скобках дана относительная интенсивность)

Соединение	$[M]^+$	$[M-CO-H]^+$	$[M-CO-CH_3]^+$	$[M-CO-H-C_2H_4]^+$	$[M-2CO-H-C_2H_4]^+$	$[M-2CO-H-2H_2C_4]^+$
XVI	255 (100)	226 (78)	212 (15)	198 (23)	170 (13)	142 (5)
XVIII	313 (100)	284 (11)	270 (10)	256 (11)	—	200 (6)
XIX	309 (100)	280 (35)	—	252 (8)	224 (4)	—

$[M-OC_2H_5]^+$ (m/z 268), $[M-OC_2H_5-CO]^+$ (m/z 240) и далее по схеме 9.

Фрагментация соединения XIX происходит так же, как и в случае кумаринов VI—VIII аналогично 4-алкиламещенным кумаринам через образование ионов $[M-H]^+$ (m/z 308), $[M-H-CO]^+$ (m/z 280) и т. д. по схеме 9 (табл. 4). Такой характер фрагментации свидетельствует о повышенной прочности связи группы CF_3 в положении 4 с фрагментом кумарина (схема 11).

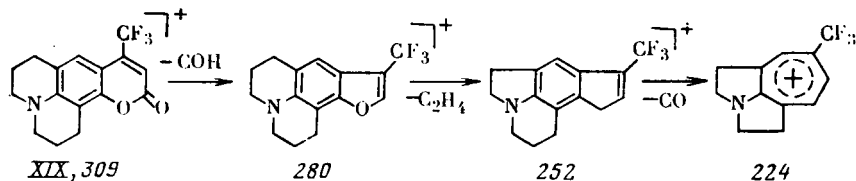


Схема 11.

Таким образом, закономерности масс-спектрального распада 7-N-алкил-аминокумаринов в целом аналогичны установленным ранее [2]. В дополнение можно сделать следующие выводы:

— электронакцепторные группы в положениях 3 и 4 7-алкиламинокумаринов обладают повышенной устойчивостью к действию ЭУ;

— фрагментация 2, 3, 6, 7-тетрагидро-9-метил-1Н,5Н-хинолизино[9,9а,1—gh]кумаринов начинается с выброса частицы СО из пироновой части молекулы, затем после сужения азотсодержащих циклов происходит элиминирование частиц СО и С₂Н₄, что в конечном счете приводит к образованию тропилиевого катиона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вульфсон Н. С., Зарецкий В. И., Заикин В. Г. — Масс-спектрометрическое исследование природных кумаринов. — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1963, с. 2215. —
2. Горожанкин С. К., Кирпиченков М. А., Ключев Н. А., Грандберг И. И. — Масс-спектрометрическое изучение замещенных 7-диэтиламинокумаринов. — Изв. ТСХА, 1986, вып. 4, с. 151. —
3. Денисов Л. К., Ужинов Б. М. Гетероциклические соединения — активные среды лазеров. — Химия гетероциклических соединений, 1980, № 6, с. 723. —
4. Ключев Н. А., Мальцева Г. А., Шейнкман А. А., Хмельницкий Р. А. О сопряжении между ядрами в индолхинолинах. — Журн. органич. химии, 1977, т. 13, № 5, с. 1079. —
5. Ключев Н. А., Курапов П. Б., Александров Г. Г., Грандберг И. И. Влияние агрегатного состояния на сопряжение в системе 2-(хинолил-2'') бензоксазола. — Химия гетероциклических соединений, 1982, № 6, с. 775. —
6. Хмельницкий Р. А., Кунина Е. А., Дашкевич С. Д., Грандберг И. И. Масс-спектрометрическое исследование замещенных ацилбутиролактонов. — Изв. ТСХА, 1971, вып. 4, с. 214. —
7. Draper P. M., MacLean D. B. — Canad. J. Chem., 1968, vol. 46, p. 1499. —
8. Merrier C. — Bull. Soc. Chim., 1969, No 12, p. 979.

Статья поступила 15 апреля 1987 г.

SUMMARY

The behavior of 19 substituted 7-aminocoumarins under electron impact conditions have been investigated. It was established the higher stability of pyrone cycle in 7-aminocoumarins in contrast to other coumarins to degradation.