

составляет 14—24 нм. Поэтому можно сказать, что энергия взаимодействия через группу  $\text{NCH}_3$  становится существенной.

Изменение величины расщепления переходов циннамоильных и ацетофеноновых фрагментов в теоретических спектрах дихалконов с различными мостиковыми группировками показано на рис. 3. Для сравнения приведены также спектры дихалкона, содержащего ядро дифенилсульфида XIX и безмостиковой системы — молекулы дихалкона, содержащего ядро дифенила XX. Величина расщепления ацетофеноновых переходов постепенно возрастает в ряду соединений I, VI, XIX, XI, XX.

Величина расщепления циннамоильных переходов возрастает только при переходе от соединения I к VI и достигает максимального значения для соединения XX.

1. Никитченко В. М., Чуев В. П., Лаврушин В. Ф. Электронные спектры ненасыщенных кетонов и дикетонов, производных дифенилсульфида.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 5, с. 528—533.
2. Электронные спектры метадиалконов / В. М. Никитченко, В. М. Староверов, А. Н. Гусаров, В. Ф. Лаврушин.— Там же, 1975, 41, № 5, с. 519—524.
3. Никитченко В. М., Чуев В. П., Лаврушин В. Ф. Природа полос электронных спектров поглощения непредельных кетонов.— Там же, 1983, 49, № 11, с. 1211—1217.
4. Никитченко В. М., Чуев В. П., Новиков А. И. Синтез непредельных кетонов и дикетонов, содержащих мостиковые гетероатомные системы.— Харьков, 1982.—16 с.— Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ (г. Черкассы) 14.07.82, № 703 хп-Д82.
5. Зверев В. В., Китаев Ю. П. К вопросу о факторах, влияющих на ориентацию двойных связей в сопряженных системах.— Журн. орган. химии, 1974, 10, № 3, с. 417—422.
6. Интерпретация электронных спектров винилогов бензофенона / А. А. Сухоруков, О. В. Лаврушина, В. Х. Гриф, В. П. Дзюба и др.— Журн. общ. химии, 1978, 48, № 2, с. 377—385.
7. Киприанов А. И. Спектры поглощения органических красителей, содержащих в молекуле два хромофора.— Успехи химии, 1971, 40, № 7, с. 1283—1308.
8. Киприанов А. И., Буряк В. Ю., Тарасенко П. В. Спектры поглощения бисгемицианинов с хромофорами, связанными через мостиковые системы.— Укр. хим. журн., 1973, 39, № 8, с. 793—798.
9. Синтез и исследование некоторых непредельных моно- и дикетонов / В. Е. Бондаренко, М. М. Дашевский, Б. М. Красовицкий, Д. Г. Переяслова.— Журн. орган. химии, 1966, 2, № 6, с. 1060—1063.

Харьковский  
государственный университет

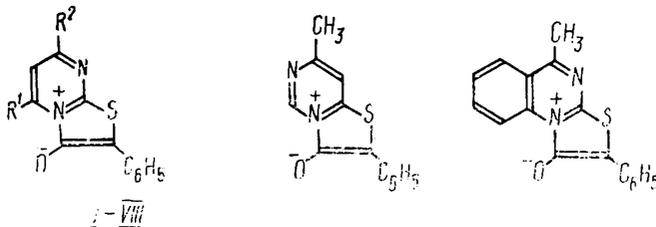
Поступила 06.09.82  
Вторично — 14.03.83

УДК 547

## МАСС-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАГМЕНТАЦИИ МЕЗОИОННЫХ ТИАЗОЛОПИРИМИДИНОВ

И. С. Шпилева, А. И. Толмачев, К. В. Федотов, Н. Н. Романов

В плане проводимого нами систематического исследования мезоионных соединений интересно было изучить методом масс-спектрометрии синтезированные ранее [1] тиазоло[3,2-а]-пиримидиний-3-оксиды I—VIII, изомерный тиазоло[3,2-с]пиримидин IX и бензогомолг X:



	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\text{R}^1$	H	H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$
$\text{R}^2$	H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CF}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$

Анализ масс-спектров этих соединений (табл. 1) показывает, что во всех случаях, наблюдаются достаточно интенсивные пики молекулярных ионов. Это указывает на то, что исследованные производные представляют собой стабильные структуры, устойчивые к электронному удару (ЭУ). Общим направлением распада всех указанных гетероциклов является образование иона  $C_6H_5C\equiv S^+$ , пик которого в большинстве случаев является максимальным, а также фенильного иона.

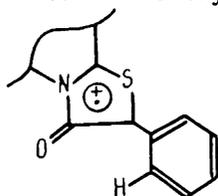
Таблица 1

Масс-спектры оксидов I—X

Соединение	Значение $M/z$ (относительная интенсивность в % к максимальному)*
I	229 (8,6), 228 (58,9), 200 (8,2), 199 (14,3), 122 (8,3), 121 (100,0), 77 (28,4), 51 (10,4)
II	243 (10,8), 242 (67,8), 214 (9,6), 213 (18,1), 122 (8,5), 121 (100,0), 77 (27,1), 51 (8,9)
III	257 (14,0), 256 (76,9), 228 (15,5), 227 (22,2), 196 (7,3), 195 (10,2), 128 (6,3), 122 (10,2), 121 (100,0), 77 (27,8), 71 (8,7), 69 (7,0), 67 (14,3), 57 (15,3), 55 (7,9), 51 (8,2)
IV	311 (5,5), 310 (32,0), 282 (7,5), 281 (8,4), 122 (9,6), 121 (100,0), 77 (20,4), 71 (8,5), 57 (9,8), 55 (8,1), 51 (7,0)
V	306 (9,1), 305 (27,7), 304 (100,0), 276 (14,7), 275 (26,9), 152 (9,2), 122 (9,9), 121 (97,2), 103 (6,7), 77 (32,2), 57 (7,8), 51 (12,7)
VI	320 (6,9), 319 (20,1), 318 (100,0), 291 (6,7), 290 (18,6), 289 (18,9), 220 (16,0), 176 (10,0), 159 (6,5), 149 (10,0), 129 (5,8), 122 (6,4), 121 (69,7), 120 (12,7), 77 (18,0), 76 (7,6), 67 (16,0), 57 (5,3), 51 (5,5)
VII	382 (9,7), 381 (28,9), 380 (100,0), 354 (6,3), 353 (11,9), 352 (35,4), 351 (31,6), 320 (6,1), 264 (6,2), 263 (8,0), 231 (6,4), 220 (32,1), 191 (7,2), 190 (7,1), 176 (19,8), 149 (17,9), 129 (16,2), 123 (5,6), 122 (8,5), 121 (94,8), 120 (15,5), 104 (9,3), 102 (7,1), 77 (32,6), 76 (9,2)
VIII	329 (10,0), 328 (32,2), 327 (100,0), 298 (20,5), 242 (5,7), 164 (9,2), 122 (8,2), 121 (74,9), 77 (12,5), 66 (5,9)
IX	243 (9,1), 242 (57,8), 213 (6,0), 122 (9,5), 121 (100,0), 77 (20,2), 71 (6,4), 69 (5,3), 66 (5,5), 60 (5,9), 57 (10,9), 55 (6,1), 51 (6,9)
X	294 (6,5), 293 (19,0), 292 (87,5), 265 (5,2), 264 (17,8), 263 (32,5), 232 (8,2), 231 (12,9), 206 (25,4), 176 (5,8), 160 (5,4), 146 (8,4), 143 (5,2), 132 (6,6), 122 (11,0), 121 (100,0), 120 (5,2), 118 (6,8), 117 (5,5), 116 (8,8), 115 (8,1), 105 (6,9), 103 (5,4), 102 (9,6), 91 (5,7), 90 (11,8), 89 (20,4), 78 (6,2), 77 (45,0), 76 (8,1), 75 (6,8), 71 (5,9), 63 (11,6), 57 (9,5), 55 (6,2), 51 (19,3), 50 (6,6), 45 (6,7)

\*Приведены пики с интенсивностью более 5 %.

В спектрах имеются довольно интенсивные пики ионов  $(M-28)^+$  и  $(M-29)^+$ . Можно предположить, что элиминирование из молекулярного иона частицы с массой 28 а. е. м. соответствует отрыву молекулы оксида углерода, а частицы с массой 29 — отрыву СНО. Последнее, по-видимому, может быть обусловлено перегруппировочными процессами, связанными с пространственной близостью атома кислорода в положении 3 ядра тиазолопиримидиния и одного из атомов водорода в орто-положении фенильного заместителя в молекуле  $M^+$ .



На соседство и сильное взаимодействие указанных атомов указывают данные спектров ПМР 2-фенилзамещенных тиазолопиримидиний-3-оксидов [2], подтверждающие их планарное строение.

Таким образом, первичные процессы диссоциативной ионизации связаны, в первую очередь, с расщеплением тиазольного фрагмента молекулы, причем образующиеся осколочные ионы (некоторые из них, например М-28 и М-29, скорее всего имеют циклическую структуру) являются характеристическими для данного типа соединений (табл. 2).

Таблица 2

Интенсивности пиков характеристических ионов (в % к полному ионному току) в масс-спектрах тиазолопиримидинов I—X

Соединение	Ион				
	$M^+$	$(M-28)^+$	$(M-29)^+$	$C_6H_5CS^+$	$C_6H_5^+$
I	20,6	2,8	4,9	33,1	9,1
II	22,0	3,1	5,8	31,2	8,1
III	14,9	3,0	4,3	19,4	5,2
IV	8,3	1,9	2,2	26,0	5,4
V	18,6	2,7	5,0	18,9	6,7
VI	18,2	3,4	3,4	15,2	4,1
VII	14,3	1,7	5,0	13,2	4,6
VIII	21,1	0,8	4,3	15,5	2,6
IX	15,6	0,6	1,6	26,7	5,4
X	11,9	2,4	4,3	13,0	5,8

Интересно проследить, как отражаются регулярные изменения строения молекул тиазоло[3,2-а]пиримидиний-3-оксидов на закономерностях их распада при ЭУ. Так, последовательное введение в молекулу оксида I одной (соединение II) и двух (соединение III) метильных групп связано с последовательным возрастанием интенсивности пиков, соответствующих отрыву от молекулярного иона молекул оксида углерода (8,2; 9,6; 15,5 %) и СОН (14,3; 18,1; 22,2 % соответственно). Снижение устойчивости к ЭУ ( $w_m$ ) наблюдается лишь при введении второй метильной группы, то есть у соединения III. Последовательное увеличение числа фенильных заместителей (соединения I, V, VII) вызывает примерно двухкратный рост интенсивности отрыва указанных частиц и сопровождается монотонным снижением значений  $w_m$ . Уменьшение устойчивости молекул к ЭУ и возрастание интенсивности пиков ионов, обусловленных расщеплением тиазольного ядра 5,7-дизамещенных оксидов, по-видимому, можно объяснить стерическими затруднениями, имеющимися между атомом кислорода в положении 3 и атомами водорода заместителей в положении 5 молекул мезоонных соединений. Такие затруднения, из-за возникающих напряжений в циклах и деформациях углов, должны существенно сказываться на прочности связей тиазольного ядра в конденсированной гетероциклической системе.

Следует отметить, что электронная природа заместителей в ядре тиазолопиримидиний-оксида оказывает существенное влияние на направление распада при ЭУ. Так, для соединений IV, VIII видно, что замена электроноакцепторной трифторметильной группы на электронодонорный остаток морфолина приводит к существенному росту стабильности молекул ( $w_m$  8,3 и 21,1 соответственно), увеличению интенсивности пика  $(M-COH)^+$ , а также уменьшению интенсивности пиков ионов  $C_6H_5CS^+$ ,  $C_6H_5^+$  и  $(M-CO)^+$ .

Особенности в поведении изомерных оксидов II и IX с различным характером аннелирования ядер пиримидина и тиазола проявляются в относительно более высоком значении  $w_m$  для соединения II и в существенно более интенсивном элиминировании из его молекулярного иона фрагментов СОН и СО.

Подобным образом переход от оксида II к его бензогомологу X сопровождается уменьшением значений  $w_m$  и ростом интенсивности пиков  $C_6H_5^+$ ,  $(M-COH)^+$ ,  $(M-CO)^+$ .

Масс-спектры получены на приборе «Yarlan MAT-311A» в условиях прямого ввода образцов в источник ионов при стандартном режиме работы прибора: энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ, ток эмиссии катода 300 мкА.

1. Федотов К. В., Романов Н. Н., Толмачев А. И. Мезононные соединения с мостиковым атомом азота. 7. Исследование циклизации (2-пиримидинилтио)фенилуксусных кислот.— Химия гетероцикл. соединений, 1983, № 5, с. 613—618.
2. Мезононные соединения с мостиковым атомом азота. 8. Изучение конденсированных производных тиазола методом ПМР/М. Ю. Корнилов, А. В. Туров, К. В. Федотов, Н. Н. Романов.— Там же, с. 619—622.

Институт органической химии АН УССР,  
Киев

Поступила 26.01.83

НДК 547.551.21.024 [541.122+541.127]

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЛКИЛА В РЕАКЦИИ ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЯ N-АЛКИЛАРИЛАМИНОВ

Н. М. Матвиенко, О. И. Качурин, В. Г. Чехута

Ранее было показано, что кислотнокатализируемое трансалкилирование N-метилариламинов осуществляется по двум конкурирующим механизмам: прямым бимолекулярным обменом метильной группы и стадийным ее переносом по схеме дезалкилирование — N-алкилирование [1]. Важнейшим фактором, влияющим на соотношение соответствующих кинетических потоков, является, по-видимому, стерическая доступность реакционного центра. Так, если N-метилариламины со свободным ортоположением трансалкилируются преимущественно или исключительно по межмолекулярному механизму [2], то для N-метил-*o*-толуидина наряду с ним отчетливо проявляется также стадийный механизм [1]. В данной работе исследовано влияние на кинетику и механизм реакции трансалкилирования структуры N-алкильного заместителя в ариламине как фактора, определяющего стерическую доступность реакционного центра.

В качестве изучаемых объектов выбраны N-этил- и N-изопропиланилины.

Условия эксперимента те же, что и для ранее изученных субстратов [1, 2]: температура 473 К, катализатор (метансульфокислота) — в количестве 0,5 моль на моль суммы аминов. Для изучения переноса алкильной группы в системах N-этилированных анилинов

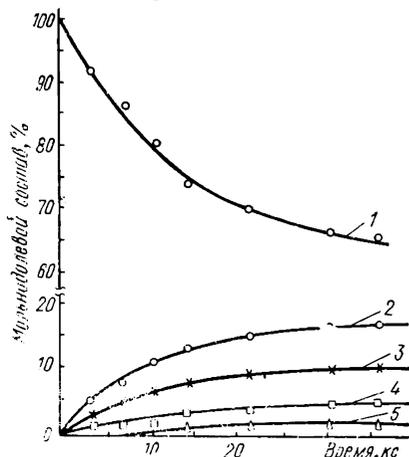


Рис. 1. Диспропорционирование N-этиланилина: 1 — N-этиланилин; 2 — анилин; 3 — N, N-диэтиланилин; 4 — N-этил-*n*-этиланилин; 5 — *n*-этиланилин. Точки — эксперимент, линии — расчет.

были поставлены три серии опытов: трансалкилирование N-этиланилина; трансалкилирование смеси равномолекулярных количеств N, N-диэтиланилина и анилина; дезалкилирование N, N-диэтиланилина.

При трансалкилировании N-этиланилина в реакционной смеси кроме этилированных по азоту присутствуют также C-алкилированные продукты, идентифицированные методом ГЖХ по стандартам (рис. 1). Различные мольных количеств третичного и первичного аминов, впервые