

УДК 547.214

ПЕРЕГРУППИРОВОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В СУЛЬФОКСИДАХ
И СУЛЬФОНАХ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

P. A. Хмельницкий, Ю. А. Ефремов

Рассмотрены процессы изомеризации молекулярных ионов и перегруппировки осколочных ионов, осуществляющиеся на первых стадиях диссоциативной ионизации сульфоксидов и сульфонов при электронном ударе. Показано, что характеристические ионы образуются при скелетных перегруппировках, в частности, при миграции алкильной или арильной группы от атома серы к атому кислорода. Относительный вес той или иной структуры молекулярного иона в основном определяет последующие конкурирующие пути распада первичных осколочных ионов.

Библиография — 82 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	83
II. Алифатические сульфоксиды	84
III. Ароматические сульфоксиды	86
IV. Алифатические сульфоны	89
V. Ароматические сульфоны	90
VI. Циклические сульфоксиды	96
VII. Циклические сульфоны	100
VIII. N-Содержащие сульфоксиды и сульфоны	104

I. ВВЕДЕНИЕ

Миграции групп при электронном ударе, ведущие к образованию новых связей, характеризующие так называемые скелетно-перегруппировочные процессы, существенно затрудняют интерпретацию масс-спектров, так как они не могут быть предсказаны априорно с достаточной степенью вероятности. С другой стороны, именно перегруппировочные ионы, образование которых осуществляется с низкой энергией активации, часто отвечают наиболее интенсивным пикам в масс-спектрах, и поэтому они с наибольшей эффективностью могут быть использованы для идентификации соединений и установления их структуры.

К настоящему времени существует ряд обобщающих работ, посвященных перегруппировочным процессам алифатических и ароматических сульфоксидов и сульфонов¹⁻⁵. В них отражено многообразие реакций перегруппировок, характеризующих поведение серусодержащих органических соединений под действием электронного удара. Это миграция алкильной или арильной группы от атома серы к атому кислорода в алифатических или ароматических сульфоксидах и сульфонах с образованием сложного эфира сульфеновой или сульфиновой кислоты, миграция атома водорода к кислороду в алифатических сульфоксидах и сульфонах и, наконец, реакции с образованием новых связей, сопровождающиеся отрывом нейтральных молекул: так называемые реакции типа $(ABC)^+ \rightarrow (AC)^+ + B$.

В последнее время появилось большое количество новых работ по скелетно-перегруппировочным процессам в алифатических и аромати-

ческих сульфоксидах и сульфонах. Обобщению этих исследований посвящен настоящий обзор. При обсуждении механизмов перегруппировочных процессов в основном использованы работы с применением масс-спектрометрии высокого разрешения и изотопной метки.

II. АЛИФАТИЧЕСКИЕ СУЛЬФОКСИДЫ

Процессы распада алифатических сульфоксидов характеризуются образованием слабоинтенсивных пиков перегруппировочных ионов, связанных с потерей молекулярным ионом гидроксильной группы или нейтральной частицы в виде алкена; эти процессы сопровождаются миграцией водорода к атому кислорода.

Поведение симметричных диалкильсульфоксидов изучено в⁶⁻¹¹. Первый член ряда диметилсульфоксид, естественно, не способен элиминировать алкен при электронном ударе, однако его масс-спектр отражает наличие других перегруппировочных процессов. Наряду с образованием ионов $(M-OH)^+$ и $(M-CH_3)^+$ (M — молекулярный ион), связанных с последовательным или одновременным расщеплением связи $S-O$ или $S-C$, сопровождающимся миграцией водорода алкила к атому кислорода, отмечено⁹ в масс-спектре диметилсульфоксида появление пиков ионов MeS^+ и MeO^+ с приблизительно равной интенсивностью. На этом основании был сделан вывод об изомеризации молекулярного иона в структуру (а)^{*} с последующим расщеплением связи $S-O$ (схема 1)⁹.

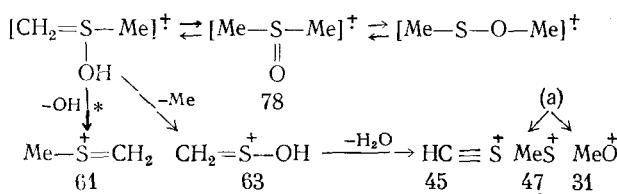
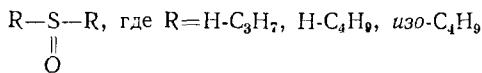


Схема 1

Отрыв метильного радикала приводит к образованию максимального пика в спектре с массой 63. Большая вероятность элиминирования гидроксильной группы от молекулярного иона диметилсульфоксида обусловлена образованием ионов сульфония типа $R-S^+=C\backslash^{10}$. В спектре диметилсульфоксида также присутствуют малоинтенсивные пики, соответствующие углеводородным перегруппировочным ионам $(M-SOH)_n^+$, где $n=0-3$.

Диссоциативная ионизация высших гомологов диалкилсульфоксида



сопровождается элиминированием R , связанным с миграцией атома водорода к заряженному осколку. Формально этот процесс соответствует отщеплению центрального алкена. Детальное изучение дейтерированного α -дибутилсульфоксида¹¹ показало, что миграция водорода является неспецифичной. По-видимому, местоположение мигрирующего атома водорода определяет вероятность последовательной или одновременной потери гидроксила, расщепления связи $C-S$ или других процессов (например, перегруппировки Мак-Лафферти). Действительно, расщепле-

* Здесь и далее цифры при формуле ионов отвечают значению m/e , а звездочкой отмечены метастабильные ионы.

ние связи C—S в алифатических сульфоксидах вряд ли происходит без миграции водорода. Даже в диметилсульфоксида метильная группа, вероятно, удаляется с миграцией водорода¹¹. Процесс образования связи C—H снова сопровождается одностадийным отщеплением гидроксильного радикала с образованием осколка (б) с массой 145 (схема 2).

Другой общей особенностью масс-спектров рассматриваемых соединений являются характерные пики ионов с массой 63 (ион в). Изучение дейтерированных соединений свидетельствует, что этот фрагмент содержит α -метиленовую группу и промигрировавший атом водорода¹¹.

Диссоциативная ионизация дигидротиофоксида отражает все характерные направления распада диалкилтиофоксидов (схема 2).

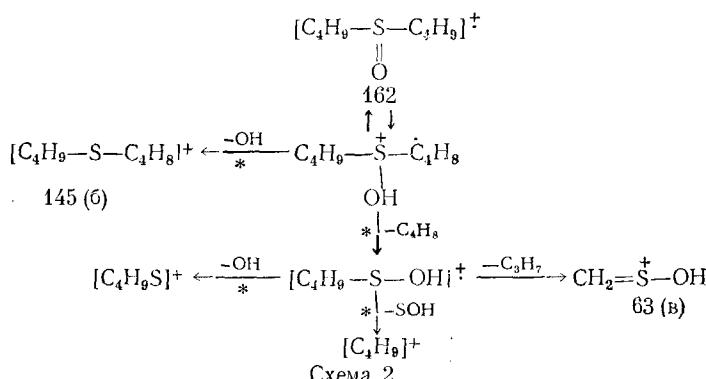


Схема 2

Интересно отметить, что миграция более удаленного от функциональной группы атома водорода к кислороду частично может происходить и через перегруппировку Мак-Лафферти. При этом в рассматриваемых соединениях совершенно отсутствует рандомизация водорода¹¹.

Было высказано предположение¹, что ненасыщенность в мигрирующей группе в несимметричных сульфоксидах должна облегчать перегруппировку, приводящую к относительно интенсивным пикам ионов $(M-SO)^+$, $(M-SOH)^+$ и $(M-SOH_3)^+$.

Пики осколочных ионов с массами $31^+ (\text{CH}_3\text{O})^+$, $43^- (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})^+$, $47^- (\text{CH}_3\text{S})^+$ и $59^- (\text{C}_2\text{H}_3\text{S})^+$ в масс-спектре метилвинилсульфоксида¹² свидетельствуют также об изомеризации молекулярных ионов сульфоксида в сульфенаты (г) и (д) с последующим расщеплением связи S—O. Максимальный же пик спектра, отвечающий ионам с массой 61, образуется в результате перегруппировки изомеризованного молекулярного иона. Эта перегруппировка может происходить или в результате миграции двух атомов водорода метильного радикала к винильной группе иона (г) с последующим разрывом связи S—O, или при перегруппировке иона (д) (схема 3).

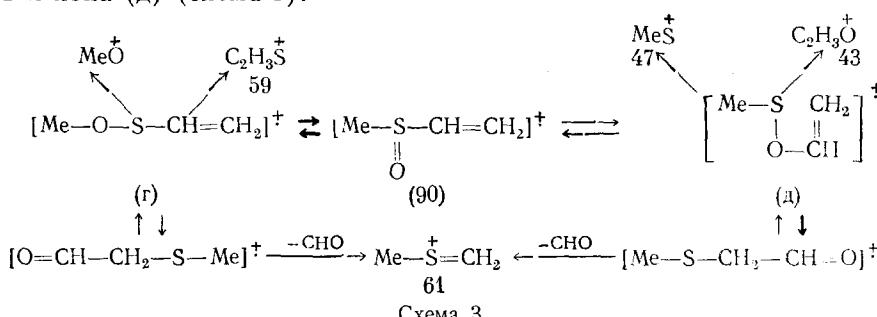


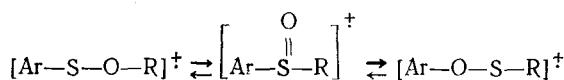
Схема 3

Спектры несимметричных соединений, таких как метил-, этил-, *n*-пропил- и *изо*-пропил-*n*-бутилсульфоксидов показывают, что при наличии неразветвленных алкильных радикалов преимущественно элиминируется небольшая алкильная группа с миграцией атома водорода к кислороду; в α -разветвленных системах этот эффект выражен слабо¹¹.

III. АРОМАТИЧЕСКИЕ СУЛЬФОКСИДЫ

Масс-спектры ароматических сульфоксидов, в противоположность спектрам алифатических сульфоксидов, содержащим малоинтенсивные пики перегруппировочных ионов, характеризуются наличием интенсивных пиков ионов, которые могут возникнуть в результате изомеризации молекулярного иона.

При диссоциативной ионизации арилалкилсульфоксидов или несимметричных диарилсульфоксидов наблюдается альтернативная миграция одной из групп от атома серы к кислороду. Этот факт указывает на существование молекулярного иона, по крайней мере в трех формах¹:



Следует отметить, что для сульфената была доказана¹³ обратимая $\text{O} \rightarrow \text{S}$ миграция аллила и бензила при термическом воздействии с образованием сульфоксида. Однако фенилсульфоксиды, по-видимому, не подвергаются миграции $\text{S} \rightarrow \text{O}$ при термолизе¹⁴.

Элиминирование CO при диссоциативной ионизации ароматических сульфоксидов⁸ однозначно указывает на образование связи $\text{C}-\text{O}$ при изомеризации молекулярного иона или осколочных ионов, возникающих на первой стадии распада. Так, масс-спектр метилфенилсульфоксида свидетельствует о том, что молекулярный ион и ион с массой 125 ($\text{M}-\text{CH}_3$)⁺ теряют окись углерода. Кроме того, молекулярный ион элиминирует CH_2S -группу с образованием иона с массой 94 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$)⁺ (возможно со структурой фенола); это направление подтверждается метастабильным пиком. Можно считать, что молекулярный ион метилфенилсульфоксида представлен в основном структурой (e) (схема 4).

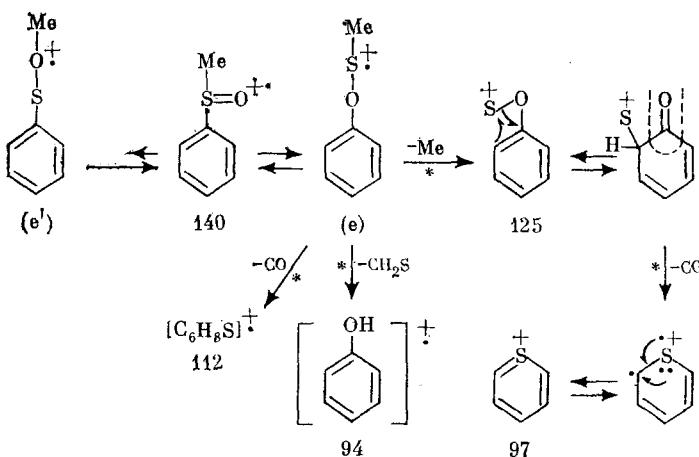


Схема 4

Однако авторы работы⁸ не отмечают появления иона MeO^+ , свидетельствующего об изомеризации молекулярного иона метилфенилсульфоксида, связанной с миграцией алкильной группы от атома серы к кислороду (e'). Такую изомеризацию наблюдали при исследовании метилстирил- и метилфенетиилсульфоксидов¹⁵⁻¹⁷. При этом происходит альтернативное образование промежуточных структур (j) и (z) (схема 5), связанное с преимущественной миграцией стирильной или алкильной группы от атома серы к кислороду. Распад ионов (j) и (z) приводит к образованию характеристических осколочных ионов. Так, масс-спектр метилстирилсульфоксида указывает на элиминирование метоксильной группы из иона (j), хотя для данного процесса метастабильные ионы не наблюдались. Изучение дейтерированных соединений метилстирилсульфоксида подтвердило отмеченное выше наблюдение¹⁵.

Миграция стирильного радикала от атома серы к кислороду прослеживается по отрыву радикала MeS от изомеризованного молекулярного иона со структурой (z) и появлению пика соответствующего метастабильного иона. Однако из основных направлений распада образующегося в этом случае иона с массой 119 связано с миграцией атома водорода к α -углеродному атому кольца с образованием фенилацильного иона (u) с последующим элиминированием окиси углерода (схема 5)

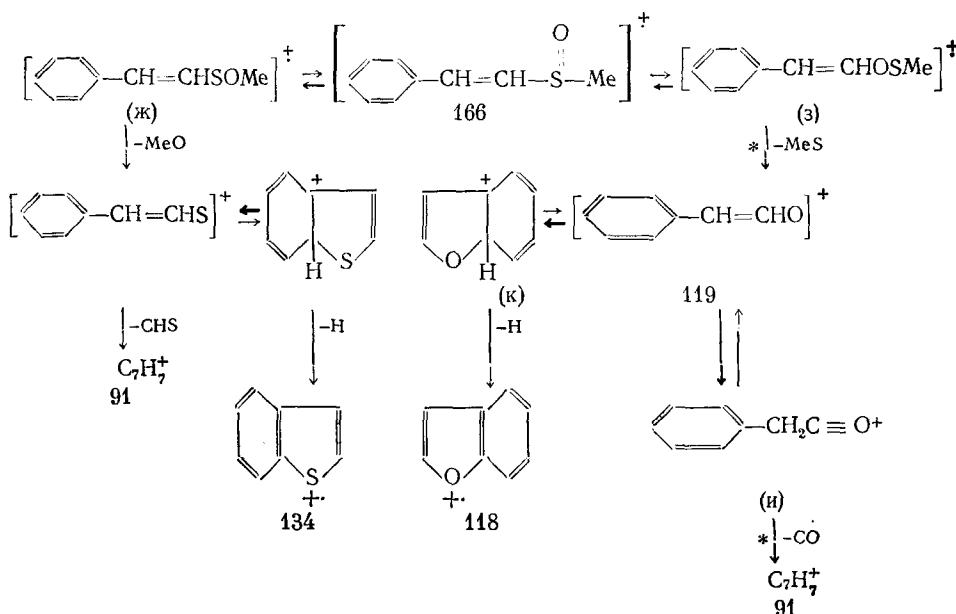
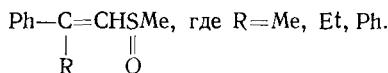


Схема 5

Другое направление распада иона с массой 119¹⁵⁻¹⁷ связано с электрофильной атакой бензольного кольца положительно заряженным атомом кислорода с образованием протонированного иона бензофурана (k); от него отщепляется атом водорода, причем образуется псевдомолекулярный ион бензофурана с массой 118. Электрофильная атака, индуцированная электронным ударом, наблюдается не только для кислорода¹⁸, но и для серы⁷, свидетельством чему является образование псевдомолекулярного иона бензотиофена с массой 134 при распаде структуры (j).

Образование тропилиевого иона с массой 91, по-видимому, отвечает более низкой энергии активации⁴, чем образование бензофуранового иона. При низких значениях энергии ионизирующих электронов процесс $119^+ \rightarrow 91^+$ все еще остается, в то время как ион с массой 118 исчезает.

Молекулярный ион метилстирилсульфоксида также теряет CO (и/или CHO) и OH-группу. Исследование мечеными дейтерием соединений позволило установить, что радикал CHO, по-видимому, содержит углеродный атом, связанный с сульфоксидной группой, а атом водорода гидроксильной группы может принадлежать как фенильному кольцу, так и алкильной группе, что подтверждается масс-спектрами соединений



Наличие второй фенильной группы в стирильной системе сильно облегчает сульфоксид-сульфенатную перегруппировку. Данные масс-спектрометрии высокого разрешения и меченых соединений показали отсутствие процесса элиминирования группы SO из молекулярных ионов как метилстирилсульфоксида, так и метилфенетинилсульфоксида (схема 6), для которого характерна преимущественная миграция ацетиленовой группы с ее *sp*-гибридизированным атомом углерода от атома серы к кислороду. Последовательное отщепление MeS и CO образует ион $(\text{C}_7\text{H}_5)^+$ с массой 89.

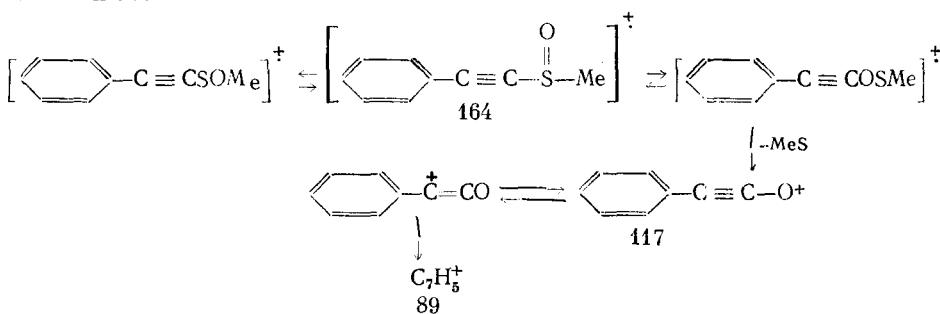


Схема 6

Для арилалкилсульфоксидов с длинной алкильной цепью¹⁹ и β -кето-сульфоксидов²⁰ отмечено отсутствие образования связи C—O при электронном ударе и элиминирования окиси углерода, что обусловлено сульфенатной изомеризацией молекулярного иона. Наряду с разрывом α - и β -связей по отношению к ароматическому кольцу, характерной особенностью этих соединений является перегруппировка Мак-Лафферти, осуществляемая через шестичленное переходное состояние. Эта специфическая перегруппировка протекает и при очень низких значениях энергии ионизирующих электронов. При этом не было отмечено элиминирования группы SO от молекулярного иона, характерного для дифенилсульфоксида⁷, дибензилсульфоксида^{21, 22} и ди-*n*-толилсульфоксида⁸.

Некоторые доказательства изомеризации молекулярных ионов дифенилсульфоксидов в сульфенаты (л) могут быть получены при рассмотрении масс-спектров дифенилсульфоксида. В этом случае разрыв связи S—O обуславливает появление ионов с массой 93 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$) (м) и с массой 109 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^+$) (н) (схема 7). Метастабильные пики свидетельствуют о том, что элиминирование групп CO и CS приводит к возникновению в каждом случае иона с массой 65 (C_6H_5^+). Образование фрагментов (м)

и (н) в масс-спектрах высших гомологов происходит непосредственно из молекулярного иона (схема 7).

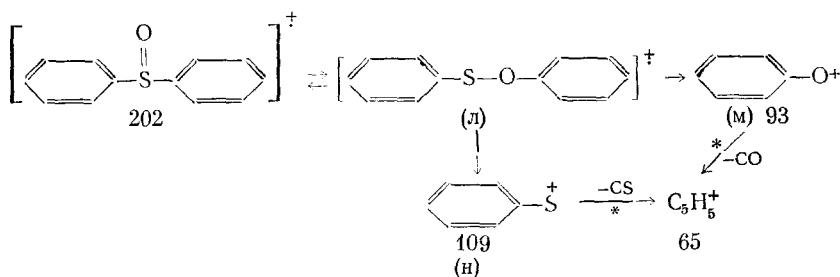
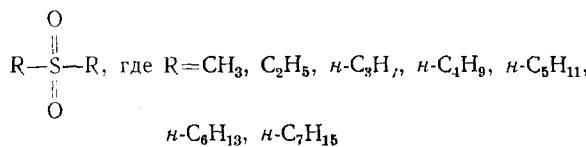


Схема 7

Данные спектров высокого разрешения⁷ подтверждают элементный состав рассмотренных осколков. Другой характерной особенностью исследованных диарилсульфоксидов является элиминирование окиси углерода и атома водорода из молекулярного иона, а также, как уже отмечалось, наличие интенсивного перегруппировочного иона ($M-SO$)⁺.

IV. АЛИФАТИЧЕСКИЕ СУЛЬФОНЫ

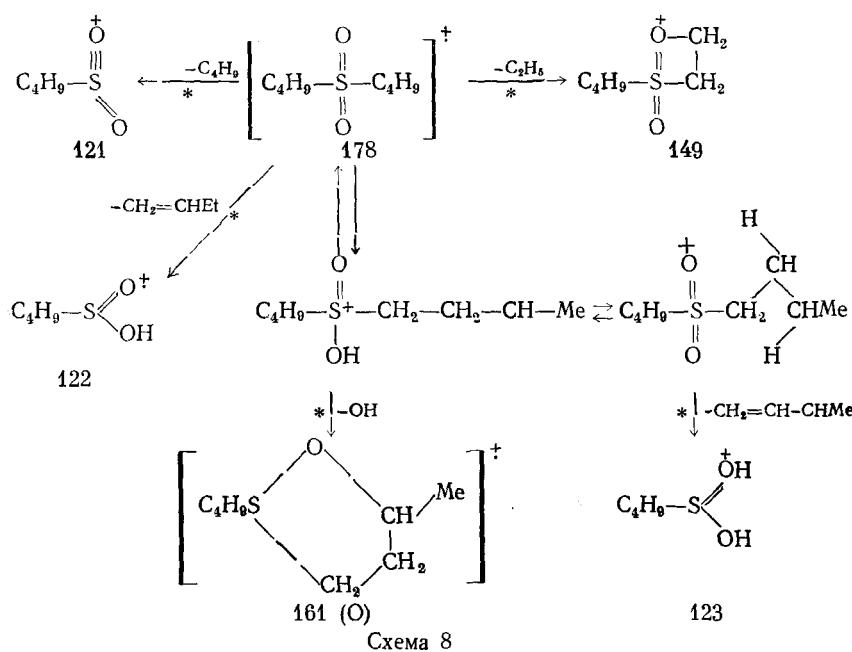
Соединения этой группы при взаимодействии с электронами ведут себя подобно алифатическим сульфоксидам. За исключением диметилсульфона, масс-спектры насыщенных симметричных диалкилсульфонов типа



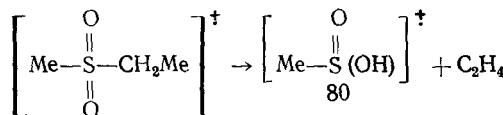
характеризуются интенсивными пиками углеводородных ионов. Для алифатических сульфонов является характерным образование перегруппировочных осколочных ионов (RSO_2H_n)⁺, где $n=0-2$ ^{7, 8, 11, 23}. Диссоциативная ионизация дибутилсульфона отражает все характерные черты распада насыщенных диалкилсульфоновых соединений, обусловленные не только разрывом связи C—S, но и γ -разрывом с миграцией одного или двух атомов водорода к атомам кислорода. При этом с помощью соединений, меченых дейтерием, показано¹¹, что кислород вместе с мигрирующим к нему γ -водородным атомом отщепляется от молекулярного иона в результате перегруппировки Мак-Лафферти, что приводит к образованию циклического осколочного иона (о) с массой 161 (схема 8).

Интересно отметить, что вероятность отщепления алкильной группы, протекающего с двойной миграцией водорода к заряженному осколочному иону, растет с увеличением длины алкильной цепочки⁸.

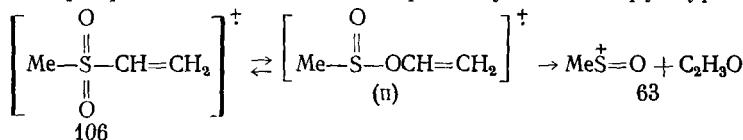
Изучение масс-спектров несимметричных алифатических сульфонов, таких как метилэтил-, метилбутил-, этилбутил-, *n*-пропилбутил- и изо-протильтбутилсульфоны, показывает¹¹, что в линейных соединениях легче удаляется больший радикал, тогда как в α -разветвленных системах преимущественно разрывается вторичная связь C—S. Кроме того, для распада метилэтилсульфона, так же как и для диметилсульфона, характерно отсутствие углеводородных осколков. В этом случае перегруппировка, обусловленная миграцией атома водорода к кислороду, приводит к обра-



зованию иона с массой 80.

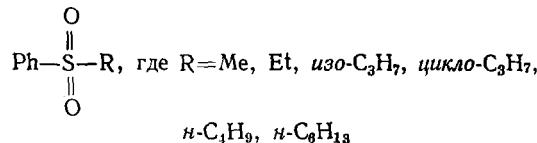


Если одна из групп в несимметричных сульфонах является непредельной, то наблюдается ее миграция от атома серы к кислороду. Так, в масс-спектре метилвинилсульфона присутствует интенсивный пик иона MeSO^+ образовавшегося в результате $\text{S} \rightarrow \text{O}$ -миграции винильной группы с последующим разрывом связи $\text{S}-\text{O}$ в промежуточной структуре (п).



V. АРОМАТИЧЕСКИЕ СУЛЬФОНЫ

Особенностью спектров смешанных арилалкилсульфонов типа



является то, что $\text{S} \rightarrow \text{O}$ -миграция фенила, отмеченная для сульфоксидов, также обнаруживается в рассматриваемых соединениях^{8, 24-26}. Так, например, молекулярный ион этилфенилсульфона элиминирует $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ в одностадийном процессе с образованием иона $(\text{C}_6\text{H}_6\text{O})^+$ с массой 94. Это

направление распада доказано с применением масс-спектрометрии высокого разрешения и с изучением меченых дейтерием образцов (схема 9).

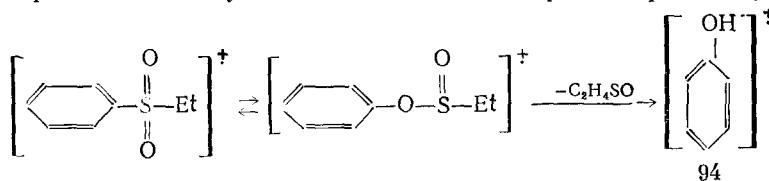
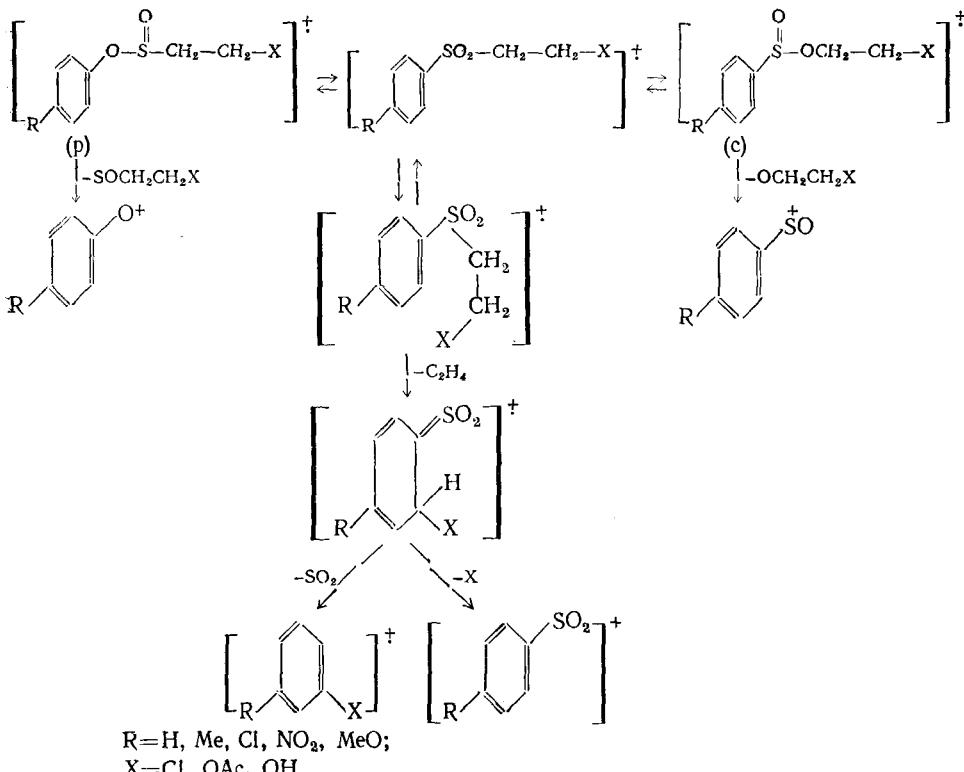


Схема 9

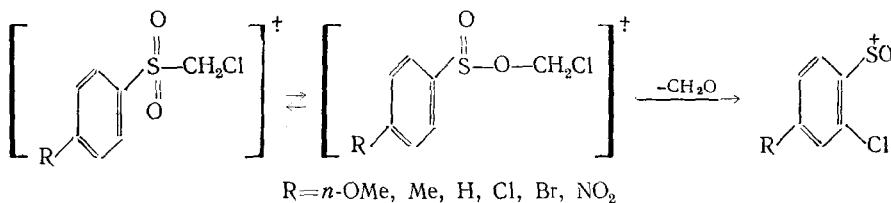
Миграция β -заместителя X производных этиларилсульфонов к ароматическому кольцу отмечена в работах²⁷⁻³¹. Образующиеся в результате перегруппировки Мак-Лафферти ионы $(M-C_2H_4-X)^+$ и $(M-C_2H_4-SO_2)^+$ не отражают, однако, основное направление распада.

Наиболее интенсивные пики в масс-спектрах замещенных этиларилсульфонов отвечают ионам $(M-OCH_2CH_2X)^+$ и $(M-SOCH_2CH_2X)^+$. Эти ионы могут быть образованы лишь в результате изомеризации молекулярного иона и последующего разрыва связи $S-O$ промежуточных структур (p) и (c) (схема 10).



Кроме того, отмечено²⁵⁻³² влияние заместителя ароматического кольца на миграцию арила от атома серы к кислороду. Так, электроноакцепторная *пара*-нитрогруппа затрудняет миграцию арила $S \rightarrow O$ при диссоциативной ионизации 2-хлорэтил-*n*-нитрофенилсульфона, в то время как электронодонорная метоксигруппа (в случае 2-хлорэтил-*n*-метоксифенилсульфона) облегчает данную миграцию.

Хотя ненасыщенность в мигрирующей группе рассматривается как фактор, увеличивающий вероятность перегруппировки, результаты проведенного исследования замещенных α -хлорметиларилсульфонов показывают²⁸, что миграция алкила успешно конкурирует с миграцией арила. Так, образование ионов $(RC_6H_4SO)^+$, в масс-спектре указанных соединений, обусловлено возникновением связи алкил — кислород в переходном состоянии с последующим элиминированием нейтральной частицы CH_2O и с миграцией атома хлора в орто-положение к атому серы.



При замене атома хлора на водород подобной перегруппировки не наблюдается, а отмечено элиминирование группы $SOCH_2$ с образованием иона со структурой соответствующего фенола.

В случае бензосульфонилхлоридов и их производных отсутствуют доказательства миграции $S\rightarrow O$ арила^{27, 33, 34}. Для этих соединений характерным является перегруппировочный процесс, связанный с образованием иона $(M-SO_2-Cl)^+$. В орто-нитробензолсульфонилхлориде за счет орто-эффекта отсутствует пик ионов $(M-SO_2-Cl)^+$ и происходит первоначальный отрыв нитрозо-группы от молекулярного иона с последующим отщеплением радикала хлора.

Аналогично этиларилсульфонам ведут себя и арилвинилсульфоны, изомеризация молекулярных ионов которых связана с предпочтительной миграцией винильной группы по сравнению с фенильной группой³⁰. Пик ионов $(M-OCH=CH_2)^+$, обусловленных разрывом связи $S-O$, является наиболее интенсивным в масс-спектрах замещенных соединений.

Заместитель ароматического кольца влияет не только на миграционную способность фенильного радикала, но и на другое, менее существенное, направление распада, связанное с отщеплением нейтральной частицы SO_2 от молекулярного иона. Так, если в спектре *пара*-нитрофенилвинилсульфона пик ионов $(M-SO_2)^+$ отсутствует, то в спектре метокси-производного он становится максимальным, что свидетельствует о влиянии электронодонорной способности заместителя кольца на величину вероятности элиминирования.

Подобные конкурирующие процессы $S\rightarrow O$ -миграции алкила или стирила наблюдаются и для стирилсульфонов¹⁷. Так, при распаде метилстирилсульфона при взаимодействии с электронами преимущественная миграция стирильной группы от серы к кислороду и последующий отрыв радикала $MeSO$ от промежуточной структуры (т) способствуют образованию связи $C-O$ и элиминированию окиси углерода от осколка с массой 119 (схема 11). Наблюданная потеря водорода осколочным ионом с массой 119 для метилстирилсульфоксидов полностью отсутствует в масс-спектре сульфона. Вероятно, процесс $119^+\rightarrow 118^+$ требует большую энергию, чем процесс $119^+\rightarrow 91^+$ (схема 11).

В масс-спектрах высших гомологов метилстирилсульфона также не осуществляются процессы элиминирования водорода из иона $(M-CH_3SO)^+$ и удаления CO или CHO от молекулярного иона.

В связи с вышесказанным, весьма странным является отсутствие конкуренции в миграции $S\rightarrow O$ замещающих групп в фенилстирилсульфоне.

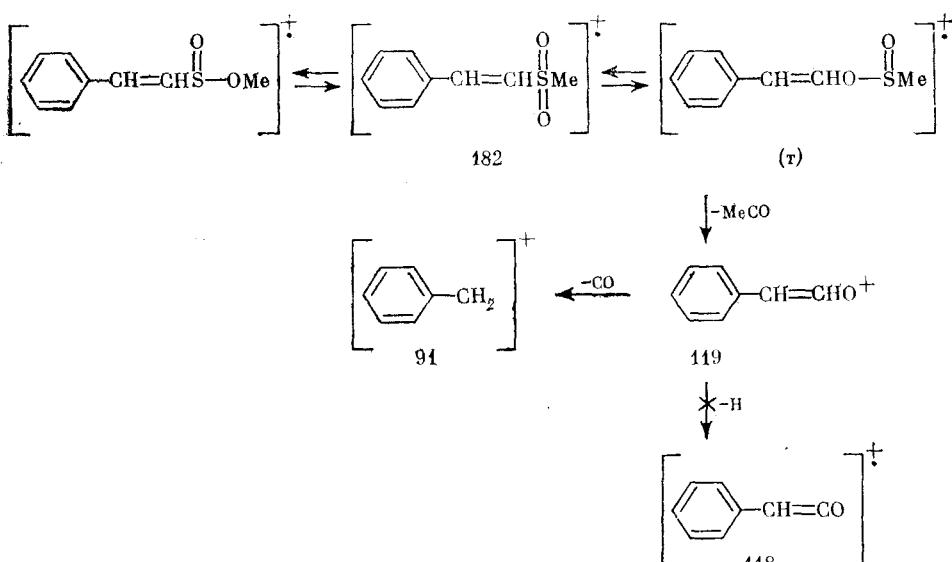


Схема 11

Масс-спектр однозначно свидетельствует о миграции стирильного радикала и об отсутствии миграции для фенила¹⁷.

Потеря группы SO_2 в результате перегруппировки типа $(\text{ABC})^+ \rightarrow (\text{AC})^+ + \text{B}$ также осуществляется с меньшей вероятностью, чем удаление SO в случае метилстирилсульфоксида.

Своеборзное поведение ацетиленовой группы отражает диссоциативная ионизация метил- или фенилфенетиилсульфона, при которой от атома серы к кислороду мигрирует лишь ацетиленовая группа, а метильная или фенильная группы практически не участвуют в процессе (схема 12).

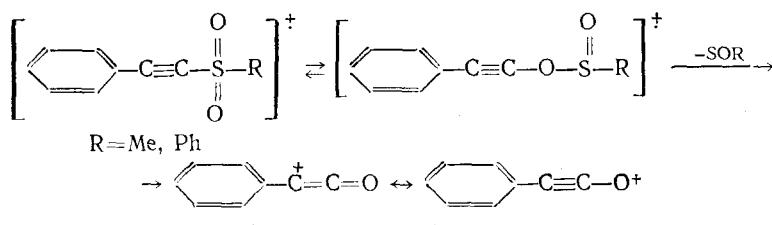
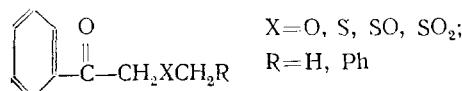
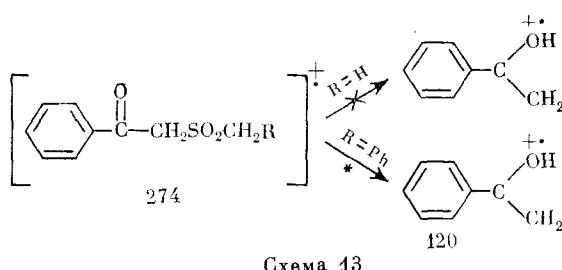


Схема 12

Отмечено^{20, 22}, что стабильность нейтральной частицы, отщепляющейся от молекулярного иона, обусловливает перегруппировку Мак-Лафферти, которая играет важную роль в образовании характеристических ионов. В самом деле, для кетосульфона²⁰ перегруппировка Мак-Лафферти не сопровождается последующим элиминированием простого сульфина. В случае же фенилпроизводного отщепляющийся сульфин, возможно, стабилизируется, так как спектр содержит пик иона с массой 120, соответствующий иону $(\text{M}-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{R})^+$, что подтверждено метастабильным переходом (схема 13).

Исследование авторами²⁰ серии соединений вида





позволило проследить, что в соответствии с увеличением стабильности нейтрального фрагмента ($XCHR$) при $R=Ph$ увеличивается интенсивность пика перегруппировочного иона $(M-XCHR)^+$ по сравнению со случаем $R=H$.

Особенностью диссоциативной ионизации дифенилсульфонов является равновероятная миграция арила $S \rightarrow O$ с образованием промежуточной структуры ариларенсульфоновой кислоты (у). Если для бензофенона и дифенилметана характерным является образование перегруппировочных ионов, связанных с отрывом мостиковой группы с одним или двумя промигрировавшими атомами водорода, в результате чего образуется ион бифениленовой структуры³⁵, то для дифенилсульфона данный процесс проявляется в меньшей степени. Для него основной процесс связан с распадом возникшей связи $S-O$ соединения (у), который сопровождается образованием интенсивного пика с массой 125²² (схема 14).

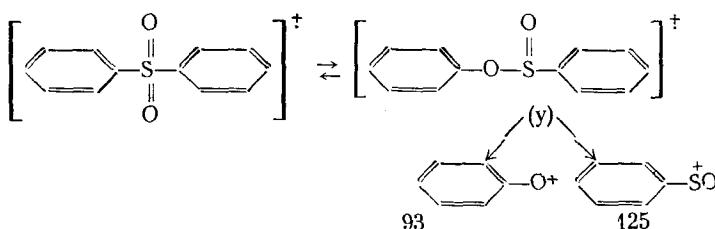


Схема 14

Введение различных заместителей в ароматические кольца приводит к конкуренции в миграции арильных групп, ведущей к преимущественному образованию осколочных ионов, содержащих замещенное или незамещенное фенильное ядро. Показано²⁶, что способность к миграции растет с увеличением числа электронодонорных метильных групп. Авторы²⁶ предположили, что электронная недостаточность локализована главным образом на несвязанной орбитали кислорода и что, следовательно, фенильное ядро, способное лучше функционировать как донор электронов, должно мигрировать с большей вероятностью^{26, 36} (схема 15).

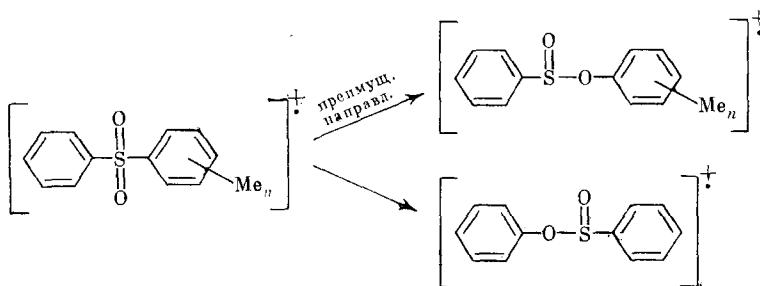


Схема 15

Однако изучение серии *пара*-замещенных дифенилсульфонов показало, что как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители способны увеличивать миграционную способность ароматического кольца³⁷. Так как электронодонорная группа стабилизирует ионы $(ArO)^+$ значительно больше, чем $(ArSO)^+$, то возрастание миграционной способности электронодонорной группы можно отнести за счет устойчивости образуемого иона. С другой стороны, электроноакцепторные заместители, очевидно, облегчают разрыв связи, так как электроноакцепторные заместители уменьшают стабильность положительно заряженной частицы.

Если эффект изменения энергии разрыва связи превосходит эффект изменения стабильности образуемого иона, то это может привести к кажущемуся возрастанию миграционной способности ароматического ядра, замещенного электроноакцепторной группой³⁷.

Соотношение интенсивностей пиков ионов $(ArSO)^+$ и $(ArO)^+$ изменяется в широких пределах в зависимости от типа и положения заместителя в ароматическом ядре, что свидетельствует о конкуренции в образовании промежуточных структур сульфина, которое связано с миграцией ядра от атома серы к кислороду. Так, для изомерных нитродифенилсульфонов вероятность образования промежуточной структуры (φ) уменьшается в ряду *пара*>*мета*>*орт*, в то время как структура (π) наиболее характерна для *орт*-изомера и в меньшей степени — для *пара*- и *мета*-соединений³⁸ (схема 16).

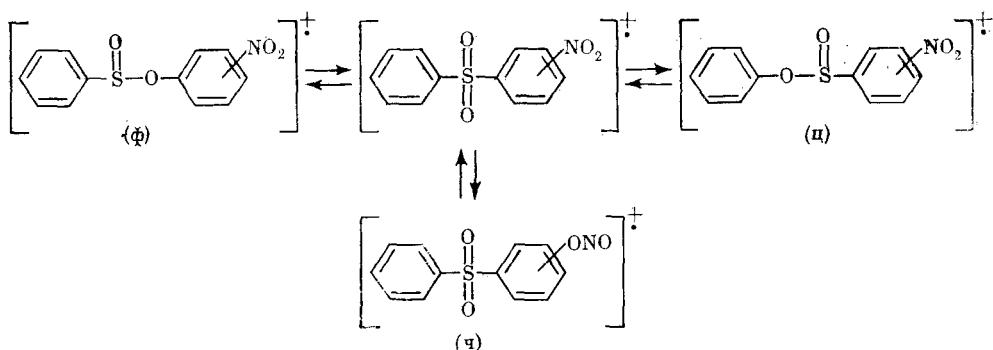


Схема 16

При рассмотрении диссоциативной ионизации нитрозамещенных ароматических сульфонов необходимо учитывать возможность нитро-нитритной изомеризации молекулярных ионов³⁹. В результате ее в случае нитродифенилсульфонов наблюдается образование ионов (γ), последующий распад которых с отщеплением группы NO приводит к появлению характеристических ионов $(M-NO)^+$. Вероятность нитро-нитритной изомеризации увеличивается вдвое в случае *орт*-изомера, что связано с наличием некоторого *орт*-эффекта. Показано, что *орт*-эффект также проявляется и при распаде *орт*-метилдифенилсульфона. Здесь он является причиной образования характеристических ионов $(M-H_2O)^+$ и $(M-OH)^+$, которые далее элиминируют группу SO^{26} (схема 17)

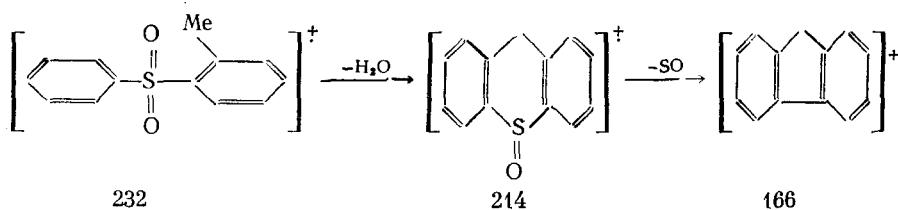


Схема 17

Изучение дейтерированных соединений подтвердило элиминирование атомов водорода из *ортоп*-метильной группы. Следует отметить, что относительные интенсивности пиков ионов, образующихся в результате отрыва SO_2 , SO_2H и SO_2Me от молекулярного иона, также зависят от положения заместителя в ароматическом кольце²⁸.

Для 2,4-динитродифенилсульфона наиболее предпочтительна миграция незамещенного ароматического кольца от серы к кислороду³⁸. С уменьшением энергии ионизирующих электронов вероятность такого направления изомеризации увеличивается и пик иона $(ArO)^+$ становится основным в спектре.

При наличии заместителей в обоих ядрах дифенилсульфонов ⁴⁰ разрыв связи S—O в ионах (ш) и (щ), образованных в результате миграции какого-либо одного ароматического кольца от атома серы к кислороду, приводит к преимущественному образованию ионов $(Ar^{\prime}SO)^+$ с массой 170 (э) по сравнению с ионами $(Ar^{\prime}O)^+$ ⁴⁰ (схема 18). В зависимости от положения заместителей в ароматическом ядре относительно сульфогруппы ион (э), соответствующий максимальному пику в спектре всех рассмотренных изомеров, за исключением 2,4'-динитродифенилсульфона, растет по отношению к полному ионному току в ряду *ortho*-<*мета*-<*пара*-изомеров.

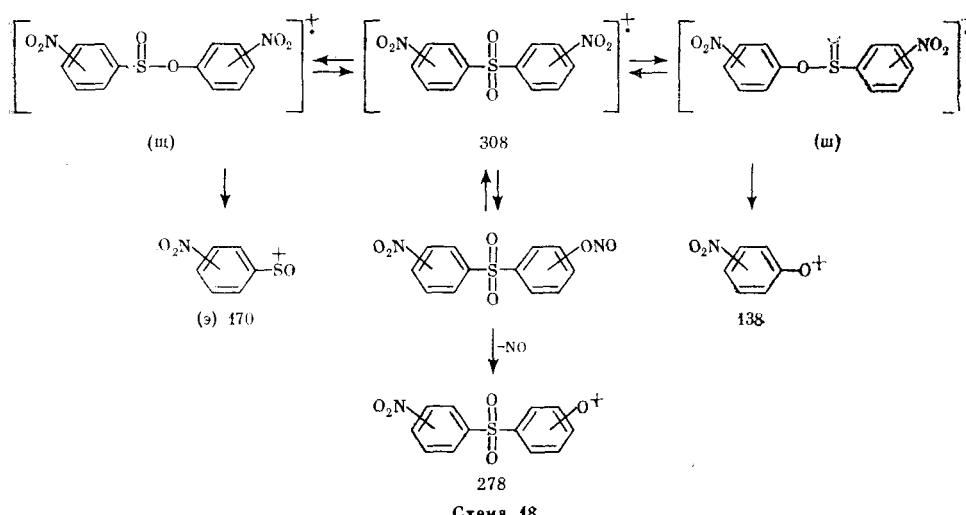


Схема 18

VI. ЦИКЛИЧЕСКИЕ СУЛЬФОКСИДЫ

Масс-спектры сульфосоединений, в которых атом серы находится в насыщенной или частично ненасыщенной кольцевой системе, изучены не так подробно, как это сделано для алифатических и ароматических сульфоксидов и сульфонов.

Поведение насыщенных циклических соединений, таких, как три-, тетра-, пента- и гексаметиленсульфоксид, подобно алифатическим сульфоксидам, подвергнутым электронному удару¹¹. Общая картина распада представлена на схеме 19. Миграция атома водорода к кислороду и последующее расщепление связи C—S обуславливает образование иона (R—S—OH)⁺ (а). То, что связь C—S является частью кольца, затрудняет непосредственное обнаружение миграции атомов водорода, связанной с этим процессом. Характер миграции может быть определен только после потери группы SOH, т. е. после процесса (а)→(б). За реакцией разрыва связи C—S может следовать удаление группы C₂H₄, содержащей α - и β -метиленовые группы (процесс (а)→(в)), что затрудняет установление механизма распада.

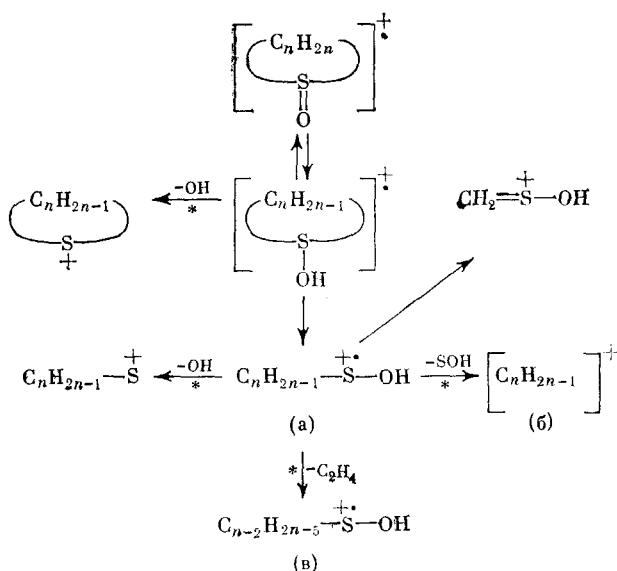


Схема 19

Масс-спектры дейтерированных сульфоксидов¹¹ позволяют сделать заключение, что миграция водорода, связанная с расщеплением связи C—S (потеря SOH), происходит через перегруппировку Мак-Лафферти. Отмеченное элиминирование группы OH играет меньшую роль для три-, тетра- и пентаметиленсульфоксидов, но оно приводит к интенсивным пикам в масс-спектре гексаметиленсульфоксида, в то время как вероятность элиминирования группы SOH, наоборот, растет с уменьшением величины цикла. Авторы¹¹ объясняют данный эффект различием в наименьшем расстоянии между атомом кислорода сульфида и β - или γ -атомом водорода.

Введение кетогруппы в положение 4 пентаметиленсульфоксида сильно изменяет картину распада⁴². Основное его направление в этом случае идет с потерей C₂H₄ в результате ретродиеновой реакции. Это свидетельствует о том, что в циклических сульфоксидах присутствие sp^2 -гибридиизированного атома углерода, связанного с серой, способствует перегруппировке, в то время как специфически введенная карбонильная группа вызывает реакцию ретродиенового распада. Так, например, рассмотренная в свете концепции локализации заряда диссоциативная ионизация 4-тиациклогексанон-4-оксида указывает на преимущественное элиминирование алкена из молекулярного иона; это направление распада нахо-

дит отражение в образовании соответствующего метастабильного иона. Последующее отщепление группы SOH от иона $(M - \text{алкен})^+$ способствует образованию максимального пика в спектре с массой 55.

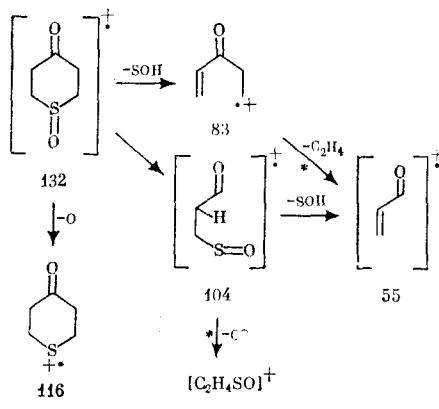


Схема 20

Низкая интенсивность пика иона $(M - \text{SOH})^+$ позволяет предположить, что это направление распада менее благоприятно, а малоинтенсивный пик ионов с массой 116, образованных в результате отрыва атома кислорода от молекулярного иона, свидетельствует о малой вероятности данного процесса. Отщепление группы OH от молекулярного иона, отмеченное для алифатических и ароматических сульфоксидов⁸, наблюдается и в спектре рассматриваемого соединения.

Конкуренция между реакцией ретродиенового распада и элиминированием SO - или SO_2 -группы обнаружена при исследовании соединений ряда тиохроманона⁴³. Наряду с отщеплением O , OH или H_2O от молекулярного иона главное направление распада изохроман-4-он-2-оксида включает первоначальную потерю с образованием максимального иона $(M - \text{SO})^+$. Последующий отрыв окиси углерода образует ион с массой 104 со структурой бензоцикlobутана. Метастабильные пики, наблюдающиеся в масс-спектре, подтверждают приведенную ниже схему (схема 21).

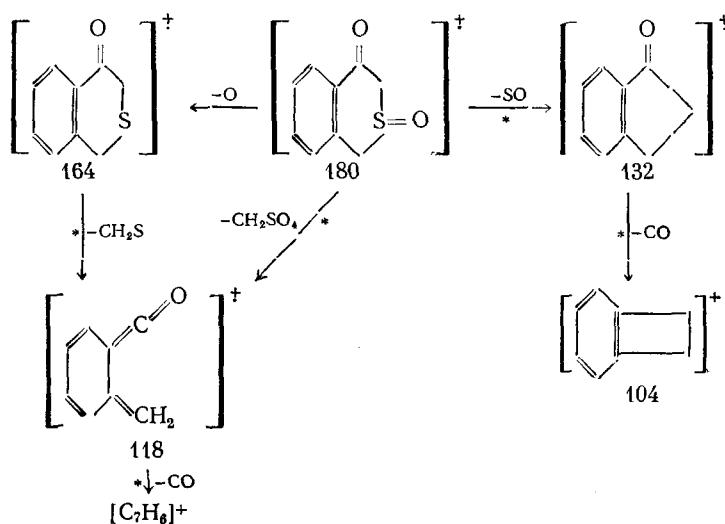


Схема 21

Реакция ретродиенового распада, менее вероятная в этом случае, включает отрыв группы CH_2SO и также сопровождается метастабильным переходом.

Основное направление распада тиохроманона и его метилпроизводных связано с ретродиеновой реакцией, включающей потерю $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_3$ с образованием максимального пика иона с массой 152. Этот ион теряет затем окись серы с образованием пика ионов с массой 104 (схема 22).

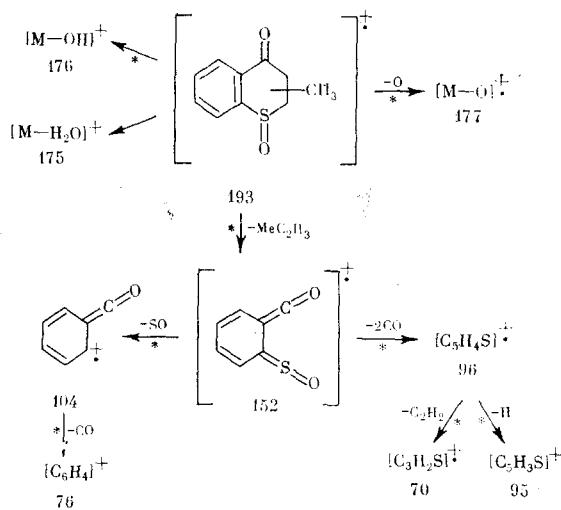


Схема 22

Отщепление группы SO непосредственно от молекулярного иона носит второстепенный характер. Примечательно, что хотя в тиохроманоноксидах сера связана с двумя sp^2 -гибридизированными атомами углерода, авторы⁴³ не смогли доказать наличие перегруппировки молекулярного иона в сульфенат при электронном ударе, которая характерна для насыщенных циклических соединений.

Так, распад дибензотиофенсульфоксида⁴⁴ характеризуется образованием дибензотиофен-катиона с массой 184. Наряду с этим наблюдается также отрыв от молекулярного иона CO - или $(\text{CO} + \text{H})$ -групп. Он может быть объяснен перегруппировкой, отмеченной для сульфоксидов с открытой цепью⁸. Появление за счет перегруппировки промежуточного иона (г) подтверждается слабым пиком с массой 168, который соответствует катиону дибензофурана (схема 23).

Отсутствие отрыва группы SO в одну стадию отмечается для соединений с двумя гетероатомами в среднем кольце⁴⁴, для которых образование иона $(\text{M}-\text{CO}-\text{H})^+$ связано с кислородом сульфоксидной группы; однако в последующей стадии фрагментации участвует и кислород кольца.

Наряду с отмеченными выше направлениями распада, диссоциативная ионизация фенотиазинсульфоксида примечательна тем, что одно из направлений распада связано расширением центрального кольца до семичлененного (д)⁴⁵. Следует также отметить удаление гидроксила из молекулярного иона (е), которое происходит вслед за трансаниулярной перегруппировкой водорода (схема 24).

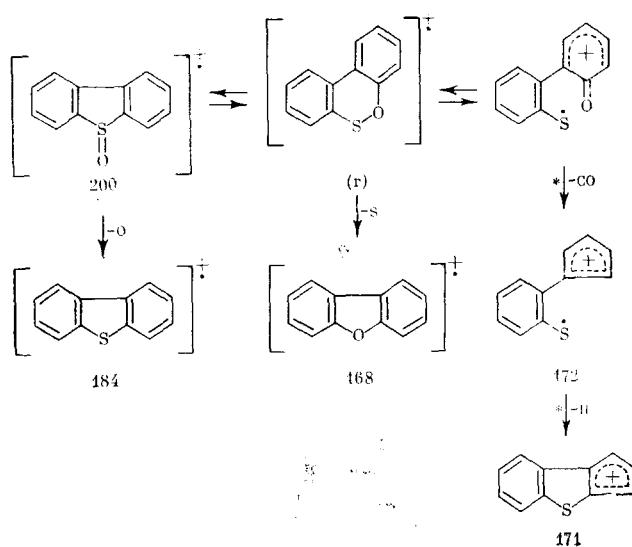


Схема 23

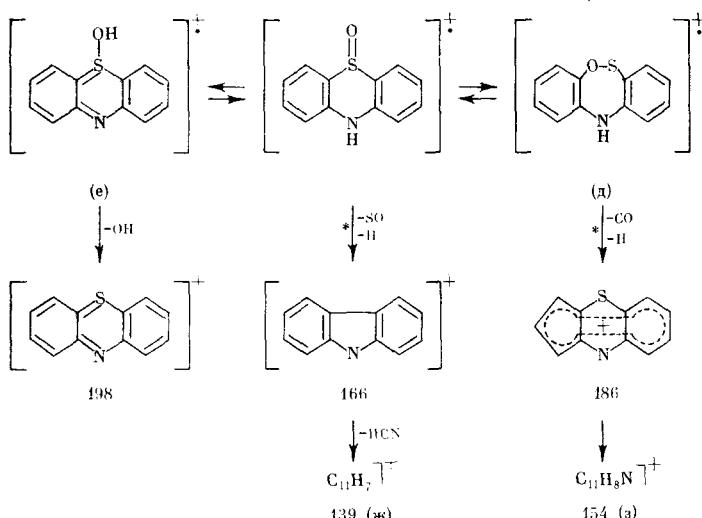


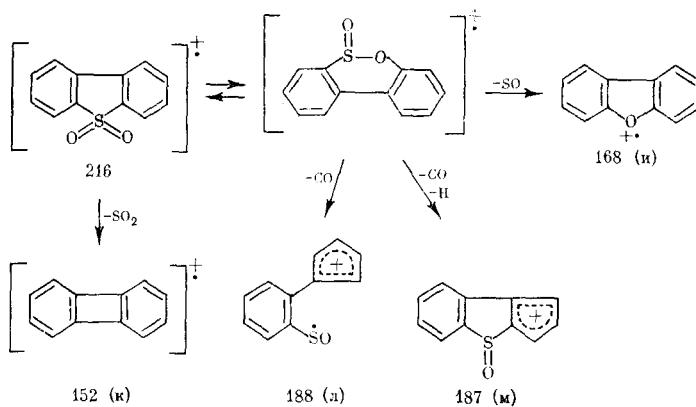
Схема 24

Ионы (ж) и (з) обладают весьма высокой стабильностью. Первый из них встречается практически во всех масс-спектрах дibenзогетероциклических соединений, а второй всегда присутствует, когда один из двух гетероатомов шестичленного цикла связан с водородом.

VII. ЦИКЛИЧЕСКИЕ СУЛЬФОНЫ

Для циклических сульфонов характерны перегруппировки, связанные с изомеризацией молекулярного иона. Например, показано^{8, 46, 47}, что основные процессы первоначального распада дibenзотиофена включают потерю групп SO и CO. Это происходит, вероятно, в результате изомеризации молекулярного иона в эфир сульфината, подобно арилалкил- и диарилсульфонам²⁶. Образование дibenзофуранового кольца (и) происходит значительно легче, чем четырехчленного циклобутадиенового кольца бифенилена (к). Элиминирование групп CO и COH из молеку-

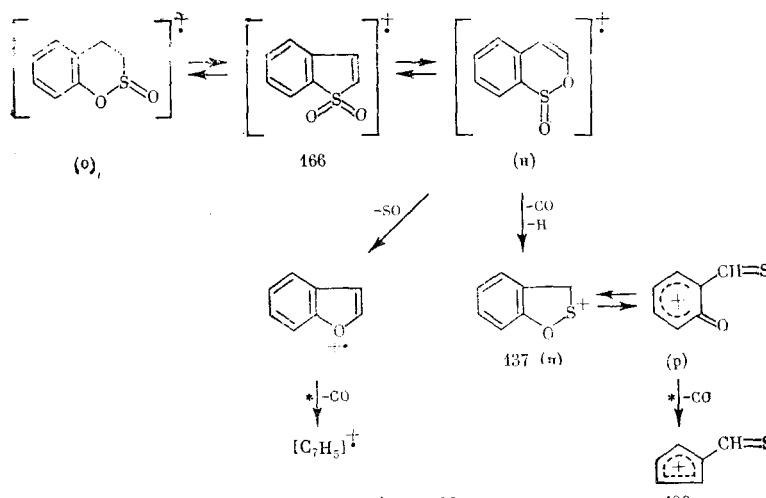
лярного иона обуславливает образование ионов (л) и (м) соответственно (схема 25).



При введении в кольцо гетероатома (тиоксантенсульфон, тиоксантонсульфон, фенотиазинсульфон, тиатренмоносульфон и фенотиоксинсульфон) распад протекает с преимущественным элиминированием двуокиси серы^{44, 45, 48}. На последующих стадиях распада удаляется окись углерода, что свидетельствует о процессе образования связи C—O в результате изомеризации молекулярного иона в циклический сульфинат.

Изменение структуры циклического сульфона резко меняет направление распада. Весьма примечателен в этом отношении масс-спектр дигидронафтиобензотиофенсульфона⁴⁹, для которого характерно отсутствие элиминирования групп CO и SO, связанных с изомеризацией молекулярного иона в эфир сульфината, и наличие интенсивного пика ионов (M—SO₂)⁺.

В то же время бензотиофенсульфон^{44, 50, 51} изомеризуется с преимущественным образованием промежуточной структуры (н), а не (о). Последующее элиминирование групп SO и (CO+H) от иона (н) приводит к образованию характерных ионов, последний из которых может быть представлен двумя таутомерами (п) и (р) (схема 26).



Исследование дейтерированных соединений позволило установить, что при первоначальном отрыве, подтвержденном соответствующим метастабильным пиком, происходит элиминирование $\text{CO} + \text{D}$, т. е. в перегруппировку вовлекается атом водорода, находящийся в α -положении к атому серы⁵⁰.

Для фенил- и хлорзамещенных бензотиофенсульфонов элиминирование COR ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Ph}$) из изомеризованного молекулярного иона является наиболее вероятным процессом⁵². В то же время дигидробензотиофенсульфон после изомеризации распадается по другому направлению, связанному с отщеплением групп SO и CH_2OH от молекулярного иона.

Отмечено⁴³, что насыщенные циклические сульфосоединения перегруппировываются и распадаются подобно алифатическим сульфонам⁸. При диссоциативной ионизации тетра-, пента- и гексаметиленсульфонов осуществляется миграция атома водорода с преимущественным отрывом групп SO_2 и SO_2H в результате разрыва связи $\text{C}-\text{S}$ ⁴¹.

При введении карбонильной группы в пентаметиленсульфон, например, в положение 4⁴⁵ картина диссоциативной ионизации изменяется радикально, напоминая схему распада пяти- и шестичленных замещенных сульфатов⁵³. Характерной реакцией распада отмеченных соединений является отщепление SO_2 не от молекулярного иона, а от осколочных ионов ($\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4$)⁺ и ($\text{M}-\text{CO}$)⁺ соответственно.

Если кольцо содержит непредельные связи, то молекулярные ионы циклических сульфонов изомеризуются аналогично арилсульфонам²⁹. Так, при диссоциативной ионизации 4-тиопирон-4,4-диоксида⁴² образуется промежуточный ион со структурой (c), из которого удаляется SO . Основное же направление распада связано с преимущественным элиминированием из молекулярного иона ацетилена. Этот процесс осуществляется по механизму ретрорадиевого распада с последующим образованием связи $\text{C}-\text{O}$ и потерей окиси углерода (схема 27)

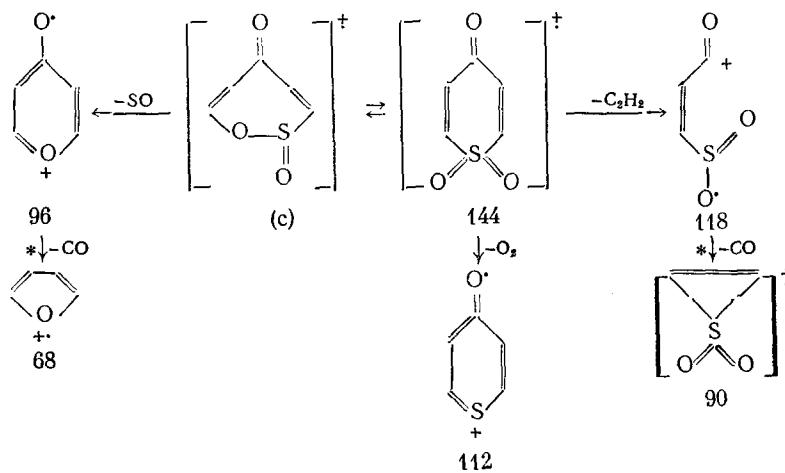


Схема 27

Изменение величины кольца циклического сульфона не влияет на направление распада. Это было прослежено при изучении тиенин-1,1-диоксида и его дигидропроизводного^{44, 54}. Характерный пик иона ($\text{M}-\text{CHO}$)⁺ свидетельствует о сульфон-сульфинатной перегруппировке названных соединений.

В то же время следует отметить, что хотя в таких соединениях, как тиохроманондиоксид, сера связана с sp^2 -гибридизированным углеродным атомом, тем не менее молекулярный ион не изомеризуется в эфир сульфината⁴³ до начала распада. Например, основным направлением распада изотиохроман-4-он-2,2-диоксида является элиминирование SO_2 из молекулярного иона. Реакция ретродиенового распада, обусловливающая отщепление CH_2SO_2 , носит второстепенный характер (схема 28)

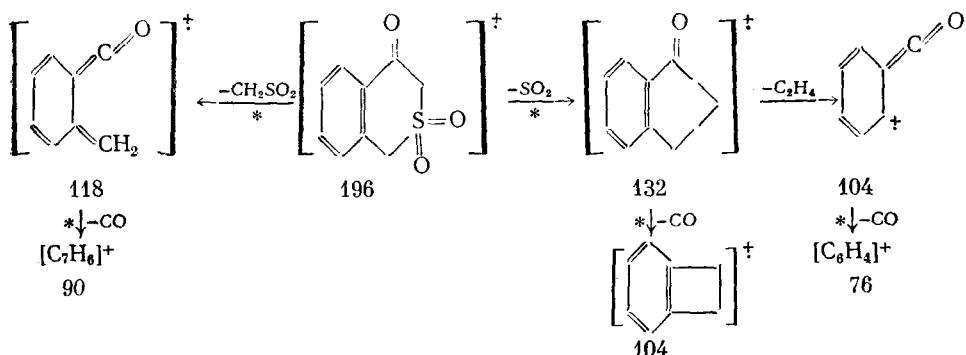


Схема 28

В то же время для тиохроман-4-он-1,1-диоксида наиболее вероятный процесс связан с отрывом C_2H_4 и с последующим отщеплением SO_2 . Непосредственный отрыв группы SO_2 от молекулярного иона осуществляется с гораздо меньшей вероятностью.

Введение метильного заместителя в тиохроманоны в принципе не изменяет направление распада, связанное с ретродиеновой реакцией, в результате которой происходит отщепление группы C_3H_6 .

Интересно отметить, что масс-спектр сульфолана содержит пики ионов, образованных в результате непосредственного отрыва от молекулярного иона групп SO , HSO_2 и CH_3SO_2 . Разрыв связи $C-S$ с сохранением заряда на углеродном осколке осуществляется при распаде данного соединения с большой вероятностью⁵⁵. В то же время присутствие непредельных связей стимулирует изомеризацию молекулярного иона сульфолана в эфир сульфината с последующим отрывом группы COH (схема 29)

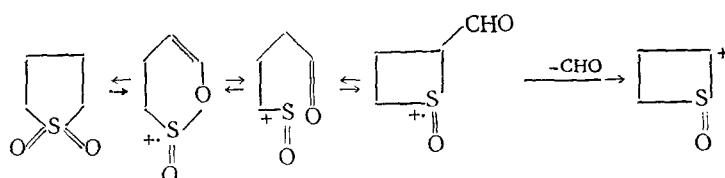


Схема 29

Молекулярные ионы моно- и дизамещенных сульфоланов, распадаясь, не претерпевают сульфон-сульфитной изомеризации⁵⁵, тогда как тетрафенилтиофен-1,1-диоксид легко теряет группу SO из изомеризованного молекулярного иона^{56, 57}, образованного в результате $S-O$ -миграции углерода кольца (схема 30)

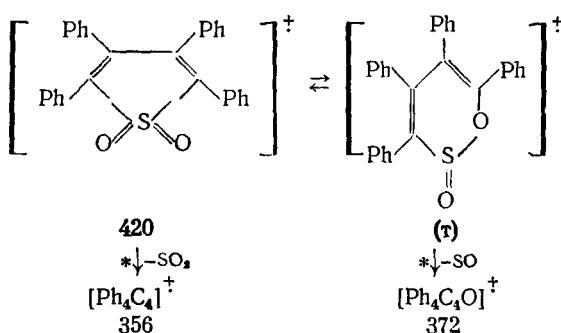


Схема 30

Следует добавить, что сложные циклические кетосульфоны, легко теряя двуокись серы от молекулярного иона, не подвергаются сульфонсульфитной изомеризации^{58, 59}.

VIII. N-СОДЕРЖАЩИЕ СУЛЬФОКСИДЫ И СУЛЬФОНЫ

Сульфиниланилины. Основные направления распада арилсульфиниланилина приводят к образованию связи C—O, а ионы образуются даже при низких значениях энергии ионизирующих электронов. Подобная перегруппировка должна происходить или с миграцией ароматического кольца к атому кислорода с последующим перемещением группы SN в положение 2 (путь А)⁶⁰, или с миграцией *ортого*-водородного атома кольца к кислороду с последующей перегруппировкой гидроксильной группы к ароматическому кольцу (путь Б)⁶¹. В первом случае теряется атом C (1), а во втором — C (2) (схема 31).

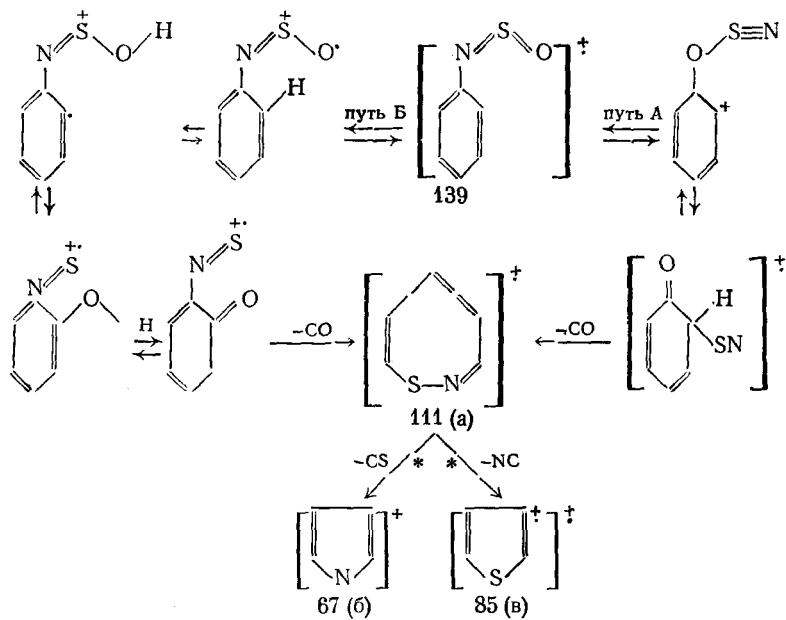


Схема 31

Изучение сульфиниланилина-1-¹³C показало⁶⁵, что при отщеплении двуокиси углерода теряется не атом C(1), а атом C(2). Ион (M—CO)⁺

(а) может быть циклическим ионом, который затем распадается с удалением групп CS и HCN и с образованием структур (б) и (в) соответственно⁶².

Замещенные сульфиниланилины также могут перегруппировываться. Например, в спектре мета-метоксисульфиниланилина присутствуют ярко выраженные перегруппировочные ионы, в то время как масс-спектры орто- и пара-изомеров лишены соответствующих пиков⁶³.

В случае же алкилсульфиниланилинов⁶³⁻⁶⁵ распад проходит с перегруппировкой Мак-Лафферти, при которой водород γ -углерода мигрирует к атому серы с последующим образованием осколочного иона с массой 77 (схема 32). Вторым важным направлением диссоциативной ионизации является образование иона $(M-SO)^+$.

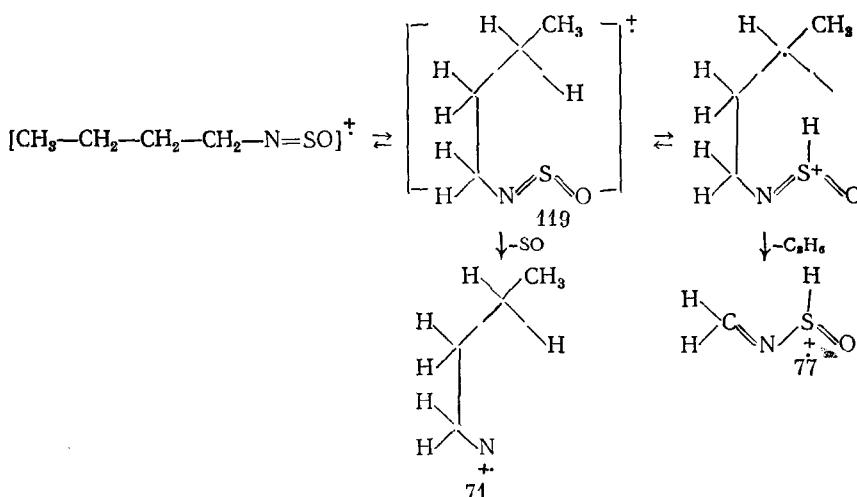


Схема 32

Однако, когда α - или β -углеродный атом связан с заместителями, простой разрыв связи C—C или C—N является соответственно более вероятным, чем перегруппировка Мак-Лафферти.

Сульфоксимины. Основное направление распада N-замещенных сульфоксиминов характеризуется появлением пиков ионов $(M-R)^+$ и $(M-CH_3)^+$. Наблюдающееся образование иона сульфона $(PhSO_2Me)^+$ связано с распадом иона $(M-R)^+$ и обусловлено возникновением связи между кислородом карбонильной группы и атомом серы в переходном состоянии⁶⁶ (схема 33).

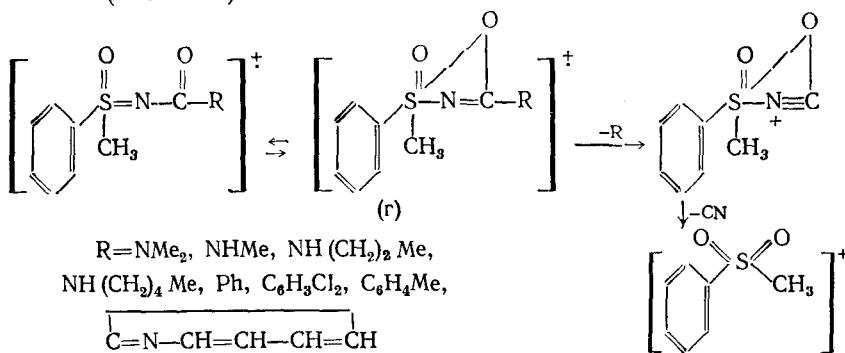


Схема 33

Сульфонамиды. Имеющиеся к настоящему времени данные по распаду сульфонамидов показывают, что эти соединения проявляют склонность к перегруппировке с удалением SO_2 . Так, в масс-спектре бензолсульфонамида и его производных присутствуют резко выраженные скелетно-перегруппировочные ионы, которые возникают в результате образования связей $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{N}$. Происходят две перегруппировки ($\text{M}-\text{SO}_2$) и ($\text{M}-\text{SONH}$)^{36, 37, 67, 68}. Миграция фенила от атома серы к кислороду способствует образованию промежуточной структуры (e), из которой может затем образоваться ион фенольного типа (схема 34)

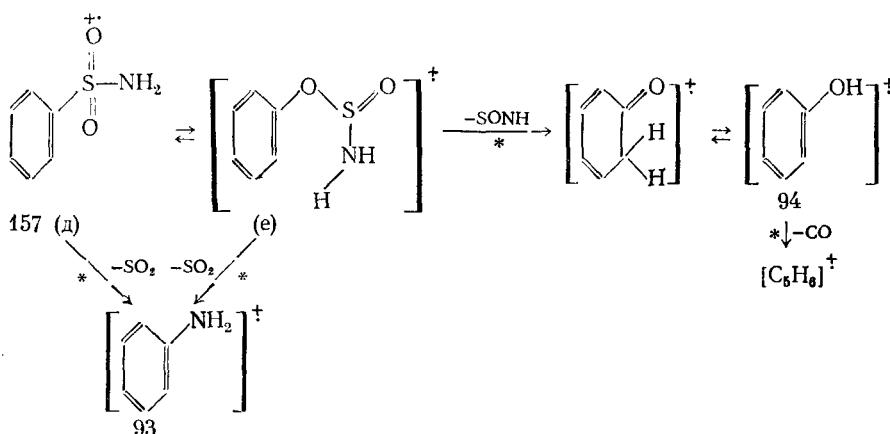


Схема 34

Ион анилинового радикала ($\text{M}-\text{SO}_2$)⁺ может, по-видимому, образоваться из (д) или (е). Примечательно, что элиминирование CO из молекулярного иона не наблюдается в случае сульфонамидов⁶⁹.

Природа алкильного заместителя во вторичных сульфонамидах влияет на поведение соединений при электронном ударе. Основным процессом является β -разрыв по отношению к атому азота; скелетно-перегруппировочные ионы при этом отсутствуют. В случае замещения алкила аминогруппой основным процессом является образование ионов ($\text{M}-\text{NH}_2-\text{O}_2$)⁺, в то время как сульфонамиды с двумя заместителями испытывают разрыв связи $\text{N}-\text{S}$ с сохранением заряда на азотсодержащей частице. Скелетно-перегруппировочные ионы отвечают слабоинтенсивным пикам. В масс-спектре отсутствует ион, отвечающий процессу образования связи $\text{C}-\text{O}$.

Вероятность потери SO_2 значительно возрастает по мере увеличения основности замещающей группы сульфонамидов. Принимая во внимание стерические факторы, общее направление распада может быть представлено схемой 35.

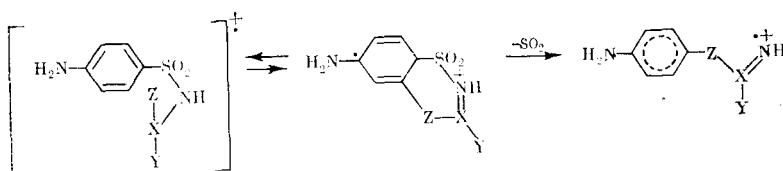


Схема 35

Влияние сильных электрофильных заместителей, создающих частичный положительный заряд и способствующих перегруппировочному про-

цессу с выбросом SO_2 , объясняет поведение производных сульфонамида^{70, 71}.

Очевидные скелетно-перегруппировочные процессы, связанные с появлением ионов $(\text{M}-\text{SO}_2)^+$, в свою очередь характерны и для сульфонилмочевины^{72, 73} и сульфонилкарбамата⁷⁴ с первичным, вторичным и третичным алькильными заместителями. Сочетание масс-спектрометрии высокого разрешения с использованием меченых соединений позволило установить два процесса распада, приводящих к перегруппировочному отщеплению SO_2 от молекулярного иона. Для обоих видов рассматриваемых соединений основной процесс связан с преимущественным образованием связи $\text{Ar}-\text{O}$ (путь А) и в меньшей степени связи $\text{Ar}-\text{N}$ (путь Б) с последующим распадом иона $(\text{M}-\text{SO}_2)^+$ с перегруппировкой Мак-Лафферти. Примером может служить распад О-алкил-N-толуолсульфонилкарбамата (схема 36).

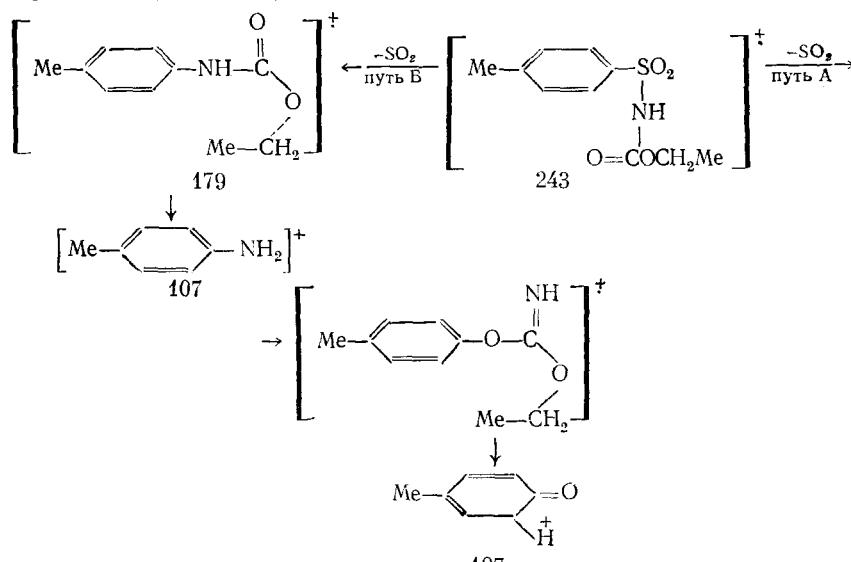


Схема 36

Вероятность распада сульфонилкарбамата по пути Б может быть увеличена путем увеличения нуклеофильности N-метилированного производного или за счет пространственного влияния метильного заместителя.

Интересно, что спектр О-*трет*-бутил-N-*n*-метоксибензолсульфонилкарбамата не содержит иона $(\text{M}-\text{SO}_2)^+$. Наиболее вероятный распад связан с отщеплением CO_2 , сопровождающимся отрывом метильного радикала. Авторы⁷⁴ объясняют это тем, что на относительную прочность связи $\text{Ar}-\text{S}$ и $\text{Alk}-\text{O}$ действуют факторы, ответственные за направление распада. В первичных и вторичных алкилпроизводных сульфонилкарбаматов связь $\text{Ar}-\text{S}$ является слабейшей и поэтому преобладает распад по пути Б (схема 36). Введение *трет*-алкильной группы ведет к некоторому усилению связи $\text{Alk}-\text{O}$. В то же время введение метильного заместителя к азоту сульфонилкарбамата понижает прочность связи $\text{Ar}-\text{S}$. Это необыкновенное изменение прочности связей $\text{Alk}-\text{O}$ и $\text{Ar}-\text{S}$ при введении метильного заместителя трудно интерпретировать на основе одного индуктивного эффекта, так как нельзя не учитывать стерические факторы. Взаимодействие метила с сульфогруппой и ароматическим кольцом до-

стяженно удлиняет связь $\text{Ar}-\text{S}$, чтобы нейтрализовать влияние третичного алкила на связь $\text{Alk}-\text{O}$. Относительная прочность связи $\text{Ar}-\text{S}$ может быть также изменена введением различных заместителей в *пара*-положение фенильного кольца. Электронодонорные заместители будут усиливать связь $\text{Ar}-\text{S}$ относительно незамещенных колец, тогда как электроноакцепторные способствуют ослаблению связи⁷⁴.

Сульфонилгидразоны, сульфонилгидразины и сульфонилазиды. Выброс относительно стабильных нейтральных частиц из ионов $(\text{ABC})^+ \rightarrow (\text{A}-\text{C})^+ + \text{B}$ наиболее характерен для сульфонилгидразонов⁷⁴. Молекулярный ион, распадаясь с разрывом связи $\text{N}-\text{S}$, образует четыре вида ионов. Образование фрагментов (з) и (и) связано с миграцией водорода. Ион (и), содержащий два промигрировавших атома водорода, превращается в (з), когда в соединении имеется алкильная группа с водородом при α -углеродном атоме (схема 37)

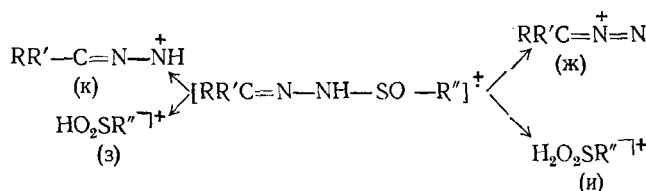


Схема 37

Ароматические сульфонилгидразоны ($\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{H}$) распадаются с элиминированием N_2 из иона (ж), а ион (з) перегруппировывается с удалением молекулы нитрила из середины цепи.

Масс-спектры алифатических сульфонилгидразонов свидетельствуют о преимущественном образовании (з) по сравнению с (ж), (з), (и). Последовательность распада сильно зависит от типа и величины алифатических групп.

Распад $\text{N-n-толуолсульфонил-N'-ацилгидразинов}$ ^{74, 75} также связан с перегруппировкой $(\text{ABC})^+ \rightarrow (\text{AC})^+ \rightarrow \text{B}^2$, протекающей с элиминированием молекулы димида из молекулярного иона, возможно через промежуточную циклическую структуру (л) (схема 38)

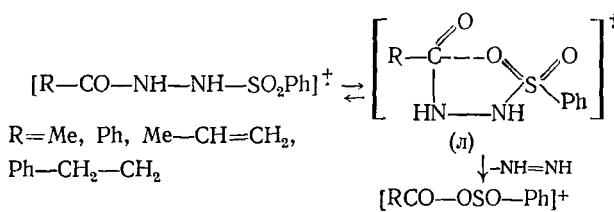


Схема 38

Для сульфонилгидразида характерно отсутствие скелетно-перегруппировочных процессов, связанных с элиминированием SO_2 из молекулярного иона^{76, 77}. Отщепление азидного радикала не согласуется с фотохимическим поведением этого соединения, при котором наблюдалось элиминирование азота⁷⁵.

Бензизотиазолы и тиозолидины. Производные бензизотиазола⁷⁸ при диссоциативной ионизации испытывают перегруппировку с образованием промежуточной структуры (м). Например, исследование меченого

дейтерием по NH_2 -группе 3-амиnobензизотиазол-3-диоксида подтверждает нижеприведенную схему распада

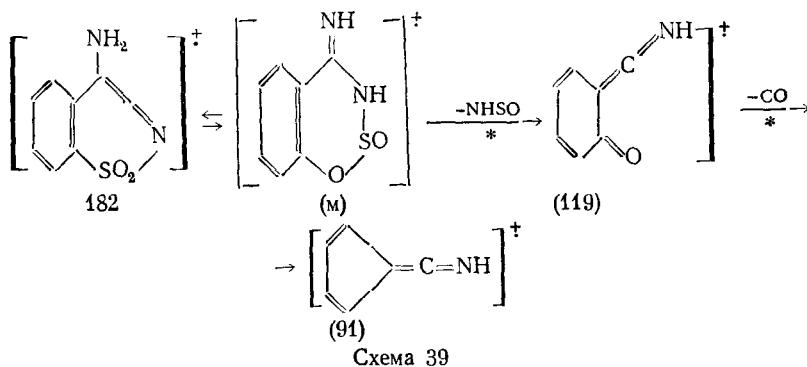


Схема 39

o-Замещенные производные с алкильными заместителями претерпевают разрыв с миграцией двух атомов водорода и потерей алкильной группы и с последующим отщеплением от осколочного иона двуокиси серы.

Для высших гомологов характерен распад с перегруппировкой Мак-Лафферти, тогда как для *N*-замещенных соединений — выброс алкиламина из молекулярного иона. Непосредственный отрыв SO_2 осуществляется с малой вероятностью. В то же время различные оксатиазолидины^{79, 80} перегруппировываются с отщеплением SO_2 (схема 40)

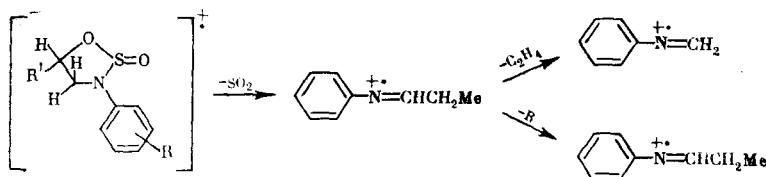


Схема 40

В зависимости от природы и положения заместителя ион ($\text{M}-\text{SO}_2$)⁺ образуется с различной вероятностью. Так, для хлорзамещенных производных наиболее интенсивен его пик в масс-спектре *ортого*-изомера, в то время как для метилпроизводных пик иона ($\text{M}-\text{SO}_2$) приблизительно равен по интенсивности для всех изомеров. Последующий его распад может осуществляться по двум направлениям: с отрывом этилена или кольцевого заместителя.

Для оксатиазолидина с *трет*-бутильным заместителем в кольце⁸¹ основное направление распада связано с потерей метильного радикала, предшествующего отщеплению SO_2 , в то время как введение хлорметильного заместителя в оксатиазолидиновое кольцо⁸² подавляет перегруппировку, связанную с отрывом SO_2 . Для такого соединения характерно отщепление SO_2 и радикала хлора в одностадийном процессе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, S.-F., 1967.
2. *P. Brown, C. Djerassi, Angew. Chem.*, 6, 477 (1967).
3. *J. H. Bowie, B. K. Simons, S.-O. Lawesson, Rev. Pure Appl. Chem.*, 19, 61 (1969).

4. R. G. Cooks, *Org. Mass Spectrom.*, 2, 481 (1969).
5. Q. N. Porter, J. Baldas, *Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds*, Wiley-Intersc., N. Y., 1971.
6. R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Häussgen, R. Schölhorn, *Chem. Ber.*, 99, 3108 (1966).
7. R. G. Gillis, J. L. Occolowitz, *Tetrahedron Letters*, 1966, 1997.
8. J. H. Bowie, D. H. Williams, S.-O. Lawesson, J. O. Madsen, C. Nolde, C. Schroll, *Tetrahedron*, 22, 3515 (1966).
9. D. Amos, R. G. Gillis, J. L. Occolowitz, J. F. Pisani, *Org. Mass Spectrom.*, 2, 209 (1969).
10. J. C. Blaise, M. Cottin, B. Gitton, *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 67, 1475 (1970).
11. R. Smakman, Th. J. De Boer, *Org. Mass Spectrom.*, 3, 1561 (1970).
12. R. G. Gillis, J. L. Occolowitz, J. F. Pisani, *Там же*, 2, 425 (1969).
13. D. R. Rayner, E. G. Miller, P. Bickart, A. J. Gordon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3138 (1966).
14. A. C. Cope, D. E. Morrison, L. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 59 (1950).
15. T. H. Kinstle, W. R. Oliver, L. A. Ochrymowycz, *J. Russel, Chem. Commun.*, 1968, 1120.
16. T. H. Kinstle, W. R. Oliver, L. A. Ochrymowycz, *Org. Mass Spectrom.*, 3, 241 (1970).
17. T. H. Kinstle, W. R. Oliver, *Там же*, 6, 699 (1972).
18. J. Ronayne, D. H. Williams, J. H. Bowie, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4980 (1966).
19. J. D. Entwistle, R. A. W. Johnstone, B. J. Millard, *J. Chem. Soc. (C)*, 1967, 302.
20. W. R. Oliver, T. H. Kinstle, *Tetrahedron Letters*, 1969, 4317.
21. J. O. Madsen, C. Nolde, S.-O. Lawesson, G. Schroll, G. H. Bowie, D. H. Williams, *Tetrahedron Letters*, 1965, 4377.
22. P. C. Wszolek, F. W. McLafferty, J. H. Brewster, *Org. Mass Spectrom.*, 1, 127 (1968).
23. R. Aplin, K. Bailey, *J. Chem. Soc. (B)*, 1967, 513.
24. S. Meyerson, J. D. McCollum, Division of Physical Chemistry, 136-th Meeting, A. C. S., Atlantic City, N. Y., 1959.
25. W. H. Baarschers, B. W. Krypau, *Canad. J. Chem.*, 51, 156 (1973).
26. S. Meyerson, H. Drews, E. K. Fields, *Anal. Chem.*, 36, 1294 (1964).
27. R. J. Soothill, L. R. Williams, *Org. Mass Spectrom.*, 6, 141 (1972).
28. J. Pratanata, L. R. Williams, R. N. Williams, *Там же*, 9, 418 (1974).
29. L. R. Williams, *Там же*, 1, 613 (1968).
30. R. L. Soothill, L. R. Williams, *Там же*, 6, 1145 (1972).
31. J. Pratanata, L. R. Williams, *Austral. J. Chem.*, 26, 2563 (1973).
32. R. H. Wiley, *Org. Mass Spectrom.*, 4, 55 (1970).
33. F. Duus, S.-O. Lawesson, G. Schroll, J. H. Bowie, R. G. Cooks, *Chem. Commun.*, 1967, 697.
34. E. Dynesen, S.-O. Lawesson, G. Schroll, J. H. Bowie, R. G. Cooks, *J. Chem. Soc. (B)*, 1968, 15.
35. J. H. D. Eland, C. J. Danby, *J. Chem. Soc.*, 1965, 5935.
36. K. Ceutu, X. Takatoku, K. Makota, *J. Chem. Soc. Japan*, 92, 440 (1971).
37. T. Nagai, T. Maeno, N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 462 (1970).
38. Р. А. Хмельницкий, Ю. А. Ефремов, В. Н. Дрозд, А. Я. Каминский, *Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии*, № 1, 203 (1975).
39. J. H. Beynon, R. A. Saunders, A. E. Williams, *Ind. Chim. Belge*, 29, 311 (1964).
40. Р. А. Хмельницкий, Ю. А. Ефремов, В. Н. Дрозд, А. Я. Каминский, *Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии* № 2, 191 (1976).
41. S. Tomagaki, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1767 (1972).
42. A. A. Kutz, S. J. Weininger, *J. Org. Chem.*, 33, 4070 (1968).
43. A. G. Harrison, M. T. Thomas, I. W. J. Stil, *Org. Mass Spectrom.*, 3, 899 (1970).
44. J. Heiss, K.-P. Zeller, B. Zeeh, *Tetrahedron*, 24, 3255 (1968).
45. J. Heiss, K.-P. Zeller, *Org. Mass Spectrom.*, 2, 819 (1969).
46. E. K. Fields, S. Meyerson, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2836 (1966).
47. R. D. Chabers, J. A. Cunningham, *Chem. Commun.*, 1967, 583.
48. J. Heiss, K.-P. Zeller, *Org. Mass Spectrom.*, 2, 829 (1969).
49. I. W. F. Taylor, J. N. Kelliher, T. J. Wallace, *Chem. and Ind.*, 1968, 657.
50. Q. N. Porter, *Austral. J. Chem.*, 20, 103 (1967).
51. F. de Jough, H. J. M. Sinnige, M. J. Jaussen, *Res. trav. chim.*, 89, 225 (1970).
52. Б. С. Фалько, В. И. Хвостенко, В. Э. Удре, М. Г. Воронков, *Химия гетероциклических соединений*, 1971, 326.
53. H. R. Schulten, H. D. Beckey, G. Eckhardt, S. H. Doss, *Tetrahedron*, 29, 3861 (1973).
54. W. L. Mock, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1281 (1967).
55. D. S. Weinberg, C. Stafford, M. W. Scoggins, *Tetrahedron*, 24, 5409 (1968).
56. M. M. Bursey, T. A. Elwood, P. F. Rogerson, *Там же*, 25, 695 (1969).
57. M. L. Hoffman, T. A. Elwood, P. F. Rogerson, J. H. Tesarek, M. M. Bursey, D. Rosenthal, *Org. Mass Spectrom.*, 3, 891 (1970).
58. L. A. Paquette, L. D. Wise, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6659 (1967).
59. D. C. Dittmer, R. Glassman, *J. Org. Chem.*, 35, 999 (1970).

60. *J. H. Bowie, F. C. V. Larson, G. Schroll, S.-O. Lawesson, R. G. Cooks*, Tetrahedron, 23, 3743 (1967).
61. *B. E. Job*, Chem. Commun., 1967, 44.
62. *A. S. Siegel*, Org. Mass Spectrom., 3, 875 (1970).
63. *J. R. Grunwell, W. C. Danison*, Tetrahedron, 27, 5315 (1971).
64. *J. R. Grunwell, A. Kochan*, J. Org. Chem., 38, 1610 (1970).
65. *A. Cambon, R. Guedj, D. Robert, J.-C. Sogeo, M. Azzaro*, Bull. Soc. chim. France, 1970, 567.
66. *C. P. Whittle, C. G. Macdonald, G. F. Katekar*, Org. Mass Spectrom., 9, 422 (1974).
67. *K. Biemann*, Mass Spectrometry, chapter 3, McGraw-Hill, S.-F., 1962.
68. *M. Lustig*, Inorg. Chem., 5, 1317 (1966).
69. *J. H. Beynon, G. R. Lester, A. E. Williams*, J. Chem. Phys., 63, 1861 (1959).
70. *G. Spiteiller, R. Kaschnitz*, Monatsch., 94, 964 (1963).
71. *S. Aftalion, G. R. Proctor*, Org. Mass Spectrom., 2, 337 (1969).
72. *W. H. Daly, C. W. Heurtelant*, Org. Mass Spectrom., 4, 165 (1970).
73. *M. F. Grostic, R. J. Wnuk, F. A. Mackellar*, J. Am. Chem. Soc., 88, 4664 (1964).
74. *A. Bhati, R. A. W. Johnstone, B. J. Millard*, J. Chem. Soc., (C) 1966, 358.
75. *H. J. Jones, H. M. Pailey*, Chem. Commun., 1967, 128.
76. *J. E. Franz, M. W. Dietrich, A. Hershall, C. Osuch*, J. Org. Chem., 31, 2847 (1966).
77. *M. M. Campbell, A. D. Dunn*, Org. Mass Spectrom., 6, 599 (1972).
78. *H. Hettler, H. M. Schiebel, H. Budzikiericz*, Там же, 2, 1117 (1969).
79. *F. Yamada, T. Nishiyama, Y. Fujimoto, M. Kinugasa*, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1152 (1971).
80. *T. Nishiyama, Y. Fujimoto, F. Yamada*, Там же, 45, 928 (1972).
81. *J. A. Deyrup, C. L. Moyer*, J. Org. Chem., 34, 175 (1969).
82. *T. Nishiyama, K. Yamada*, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2166 (1973).

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева