

3. Nive J. Proton NMR studies of substituent effects. The Hammet type relationship in meta- and para-substituted formanilides.— Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, **42**, N 7, p. 1926—1934.
4. The substituent effect. VII. Substituent chemical shifts of NH proton of acetanilides / M. Fujo, Y. Tsuno, Y. Yukawa et al.— Ibid., 1975, **48**, N 11, p. 3330—3336.
5. Bennett J., Delmas M. A., Maire J. C. Proton magnetic resonance study of ring-substituent in para-substituted acetanilides.— Org. Magn. Resonance, 1969, **1**, N 4, p. 319—327.
6. Study of polar effects in N-arylmethanesulfonilamides / V. Bekarek, H. Kalova, J. Socha et al.— Collect. Czech. Chem. Commun., 1974, **39**, N 8, p. 2239—2246.
7. Труб Е. П., Бойцов Е. Н., Цигин Б. М. Спектры ПМР замещенных N-фенил-*o*-метилуретанов.— Журн. орган. химии, 1983, **19**, № 1, с. 87—92.
8. Giffney C. J., O'Connor C. J. Substituent effects on the NMR spectra of substituted acetanilides and phenylureas.— J. Magn. Reson., 1975, **18**, N 2, p. 230—234.
9. Lancelin P., Champy J., Albert G. Chemical shifts of the NH group in various nitrogenous compounds of the aliphatic and aromatic series studied with NMR.— Method. Phys. anal., 1971, **7**, N 2, p. 170—173.
10. Колесник Ю. А., Козлов В. В. Строение органических кислородных соединений серы.— Успехи химии, 1968, **37**, № 7, с. 1192—1217.
11. Lynch B. M., Macdonald B. C., Webb Y. G. K. NMR spectra of aromatic amines and amides. I. Correlations of amino proton shifts with Hammett substituent constants and with Hueckel electron densities.— Tetrahedron, 1968, **24**, N 9, p. 3535—3565.
12. Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР-спектроскопия гетероциклических полимеров.— М.: Химия, 1982.—240 с.
13. Proton magnetic resonance spectra of some aromatic amines and derived amides / R. F. C. Brown, L. Radom, L. Sternell et al.— Can. J. Chem., 1968, **46**, N 25, p. 2577—2587.

Ин-т физ.-орган. химии и углехимии АН УССР,
Донецк

Поступила 24.05.84

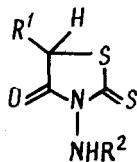
УДК 543.51:547.789.6

ДИССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ N-АМИНОРОДАНИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Н. Н. Романов, И. С. Шпилева, Е. К. Микитенко

Разнообразные производные 3-аминороданина широко применяют как промежуточные продукты для синтеза красителей, а также в качестве аналитических реагентов и лекарственных препаратов [1]. Поэтому необходимо изучить фрагментацию молекул этих соединений под электронным ударом.

С этой целью на приборе «Varian Mat 311a» при ионизирующем напряжении 70 эВ и токе эмиссии катода 300 мкА в стандартном режиме работы прибора получены масс-спектры аминороданинов I—VIII (табл. 1)



I—VIII

I — R¹ = H (a), CH₃ (b), C₆H₅ (b); R² = H. II — R¹ = H; R² = COCH₃. III — R¹ = CONH₂. IV — R¹ = H; R² = CONHC₆H₅. V — R¹ = H (a), CH₃ (b), C₆H₅ (b); R² = COC₆H₅. VI — R¹ = H; R² = COC₆H₄NO₂—n. VII — R¹ = H; R² = COC₆H₄OCH₃—n. VIII — R¹ = H; R² = CSNHC₆H₅.

Кроме того, для более корректной интерпретации спектров незамещенных по аминогруппе роданинов Ia — в измерены точные значения масс-ионов, соответствующих основным пикам спектров (табл. 2).

Анализ полученных данных позволяет заключить, что роданины

Таблица 1
Данные масс-спектров аминороданинов I—VIII

Соединение	Значения M/z (относительные интенсивности пиков в % к максимальному)
Ia	42(20), 43(35), 44(8), 45(32), 46(25), 47(10), 59(3), 74(55), 75(20), 76(11), 77(31), 86(3), 88(4), 120(16), 148(100), 149(6)
Ib	47(7), 55(17), 56(23), 57(23), 58(13), 59(25), 60(26), 61(11), 64(12), 74(89), 75(11), 76(9), 77(29), 86(57), 88(3), 162(100), 163(7)
Iv	50(6), 51(23), 62(7), 63(27), 64(13), 65(9), 74(23), 75(7), 76(5), 77(21), 78(18), 86(7), 89(49), 90(84), 91(30), 92(4), 118(64), 119(16), 120(10), 121(79), 122(69), 123(52), 124(6), 147(45), 148(72), 149(7), 150(4), 196(4), 224(100), 225(13)
II	47(5), 55(50), 56(18), 57(86), 64(5), 67(14), 68(7), 69(41), 70(16), 71(50), 72(23), 74(32), 75(23), 76(9), 77(15), 81(21), 82(11), 83(32), 84(9), 84(31), 86(6), 91(4), 93(5), 95(21), 96(8), 97(30), 98(6), 99(9), 105(9), 109(14), 110(6), 111(19), 112(6), 113(7), 119(8), 120(8), 123(9), 125(9), 127(4), 133(7), 137(5), 148(100), 149(11), 150(11), 151(5), 162(8), 190(64), 191(5)
III	47(12), 55(15), 56(7), 57(31), 59(4), 60(3), 64(5), 67(5), 69(14), 70(5), 71(17), 72(10), 74(30), 75(9), 76(6), 77(11), 81(7), 82(4), 83(10), 84(3), 85(10), 95(6), 96(3), 97(10), 99(3), 109(3), 111(4), 120(13), 125(3), 148(100), 149(7), 150(9), 191(5)
IV	47(4), 51(11), 52(3), 55(3), 57(4), 63(5), 64(11), 65(21), 66(5), 72(21), 74(23), 75(13), 76(3), 77(27), 88(4), 91(14), 92(15), 93(23), 99(5), 119(41), 120(14), 148(100), 149(6), 150(9), 267(6)
Va	51(14), 55(4), 57(7), 69(3), 71(4), 77(41), 78(3), 105(100), 106(8), 252(11)
Vb	51(10), 55(4), 57(7), 69(4), 71(4), 77(39), 78(4), 105(100), 106(7), 266(12)
Vb	50(20), 51(26), 52(22), 55(4), 57(6), 63(4), 71(3), 74(5), 76(4), 77(26), 78(100), 79(7), 105(33), 135(5), 328(5)
VI	50(10), 57(5), 64(3), 75(7), 76(23), 92(11), 104(31), 120(14), 150(100), 151(8), 297(23), 298(3)
VII	55(5), 57(9), 64(5), 69(6), 71(6), 77(14), 78(4), 83(4), 85(3), 92(9), 97(4), 107(5), 135(100), 136(9), 282(4)
VIII	47(9), 50(18), 51(55), 52(8), 55(5), 57(8), 58(5), 59(16), 60(11), 61(5), 62(3), 63(10), 64(31), 65(37), 66(10), 67(4), 69(4), 71(4), 72(9), 74(31), 75(11), 76(20), 77(100), 78(10), 86(4), 90(4), 91(34), 92(21), 93(28), 104(3), 105(4), 109(8), 117(4), 118(65), 119(63), 120(7), 133(37), 135(80), 136(20), 137(6), 148(30), 149(4), 150(9), 164(35), 167(5), 209(5), 283(13)

Ia—в распадаются сходным образом. Первичными направлениями распада являются выброс молекул оксида углерода (направление A) и се-роуглерода (направление B), причем последнее направление выражено в спектрах пиками относительно большей интенсивности, особенно для роданинов Ib и Iv (пики ионов с $M/z=86$ и 148 соответственно).

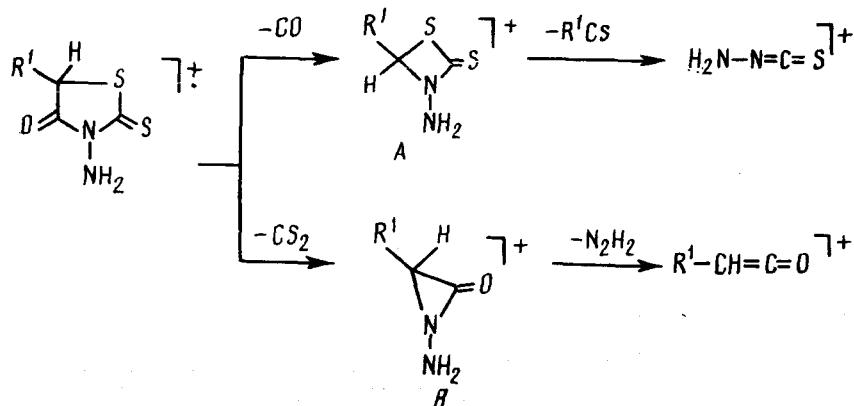


Таблица 2
Данные масс-спектров высокого разрешения аминороданинов Ia—v

Соединение	Масса иона	Найденное точное значение массы	Брутто-формула	ΔM (в тысячных долях а. е. м.)
Ia	148	147,9765	$C_3H_4N_2OS_2$	9,3
	120	119,9832	$C_2H_4N_2S_2$	7,6
	88	88,0095	$C_2H_4N_2S$	0,0
	77	76,9522	CHS_2	0,2
	76	75,9450	CS_2	0,8
	75	75,0019	CH_3N_2S	0,2
	74	73,9947	CH_2N_2S	0,8
Ib	88	87,9987	C_3H_4OS	0,4
	86	86,0485	$C_3H_6N_2O$	0,5
	77	76,9522	CS_2H	0,2
	76	75,9452	CS_2	1,0
	74	73,9947	CH_2N_2S	0,8
Iv	148	148,0624	$C_8H_8N_2O$	-1,2
	147	147,0550	$C_8H_7N_2O$	-0,8
	123	123,0267	C_7H_7S	-0,1
	122	122,0192	C_7H_6S	0,2
	121	121,0119	C_7H_5S	0,7
	118	118,0418	C_6H_6O	0,0
	91	91,0541	C_7H_7	-0,7
	77	77,0384	C_6H_5	-0,7
	77	76,9513	CHS_2	-0,7
	76	75,9449	CS_2	-0,7

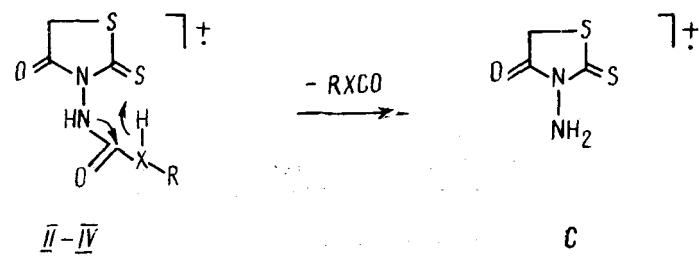
Выброс молекулы сероуглерода из роданинового кольца (направление В) наблюдался нами ранее для N -[(α -алкилтио)алкилиден]аминороданинов [2], но там он осуществлялся лишь на второй стадии распада, после элиминирования алкилтиогруппы.

По спектрам хорошо прослеживаются также последующие пути диссоциативной ионизации первичных осколочных ионов. Так, из ионов A отщепляется далее фрагмент R^1CS . Этот процесс сопровождается прототропными перегруппировками, вследствие чего состав отщепляющихся фрагментов в случае соединения Ia— CHS и CH_2S , а в случае 5-метил-3-аминороданина Ib— $CH_2=C=S$. Для 5-фенилзамещенного роданина Iv заряд при этом локализуется на отщепляющемся фрагменте, в результате чего в спектре появляются пики ионов $C_6H_5CS^+$, $C_6H_5CHS^+$ и $C_6H_5CH_2S^+$ ($M/z=121$, 122 и 123 соответственно). Ионы, образовавшиеся из соединений Ia—v по направлению В, теряют далее частицу N_2H_2 (выброс частиц такого состава известен в ряду гидразинов [3]), превращаясь в ионы с M/z , равным 42, 56 и 118 соответственно.

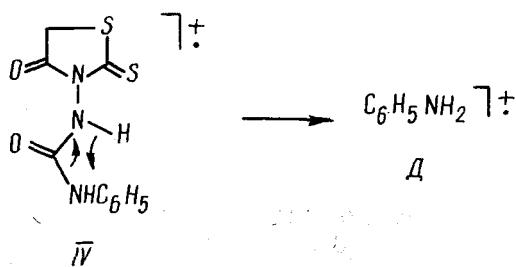
Наличие заместителей в аминогруппе коренным образом изменяет направление диссоциативной ионизации соответствующих производных. Так, в случае 3-бензоиламинороданинов Va—v легко происходит отрыв бензоильной группы, и она в виде иона с массой 105 а. е. м. проявляется в спектрах первым (Va, б) или вторым (Vb) по интенсивности пиком. Фиксации положительного заряда на роданиновом фрагменте при этом не наблюдается. Распад указанных соединений чрезвычайно селективен. Пики молекулярных ионов (МИ) имеют невысокую интенсивность, пики фенильного иона, как и следовало ожидать, велики. Элиминирование молекул CO и CS_2 не наблюдается ни на первой, ни на второй стадиях распада. Отрыв ароильной группы остается преобладающим направлением распада МИ и в случае *n*-нитро-(VI) и *n*-метоксибензоиламинороданина (VII), что обусловливает появление в их спектрах максимально по интенсивности пика (для соединения VI—пика иона с массой 150, а для VII—135 а. е. м.). Два других интенсивных пика в спектре

n-нитробензоиламинороданина VI объясняются отрывом из *n*-нитробензоильного фрагмента нитрозо- и нитрогруппы ($M/z=120$ (14 %) и 104 (31 %)). Нитропроизводное обнаруживает существенно большую стабильность МИ, чем метоксипроизводное (соответственно 8 и 2 % по отношению к полному ионному току).

Спектры ацетил- и карбамоиламинороданинов II—IV отличаются прежде всего тем, что в них преобладающим актом распада МИ является отрыв группировки $(R^2-N)CO$, приводящий к образованию псевдомолекулярного иона N-аминороданина С:



В случае N-фенилкарбамоиламинороданина IV перегруппировка, предшествующая расщеплению МИ, может происходить в результате переноса атома водорода от элиминирующегося фрагмента к иминогруппе роданина и в обратном направлении, о чем свидетельствует присутствие в его спектре весьма интенсивного (23 %) пика иона с массой 93 а. е. м., отвечающего псевдомолекулярному иону анилина D.



Выброс молекулы CO непосредственно из МИ (направление А) наблюдается только в случае ацетиламинороданина II, в качестве же вторичного ($M/z=120$) этот процесс во всех трех случаях осуществляется со сходной вероятностью (II — 8, III — 13, IV — 14 %). Элиминирование молекулы CS_2 также является вторичным процессом.

В распаде N-фенилтиокарбамоиламинороданина VIII прослеживается ряд характерных признаков, отмеченных для его кислородного аналога IV. Действительно, при первичной деструкции МИ соединения VIII элиминируется фрагмент C_6H_5NCS в виде нейтральной и в виде положительно заряженной частицы, вследствие чего в спектре наблюдаются пики ионов с $M/z=148$ и 135 а. е. м. соответственно. Пик псевдомолекулярного иона анилина ($M/z=93$) имеет в спектре соединения VIII более высокую интенсивность, чем в спектре его кислородсодержащего аналога IV. Кроме того, в спектре соединения VIII наблюдается ряд пики ионов, характерных для распада фенилтиомочевин [4], к числу которых может быть отнесено исследуемое соединение. Это пики ионов с массами 109($C_6H_5S^+$), 118($(M-RH-S)^+$), 133(RH^+), 136($C_6H_5NHCS^+$) и 150($(M-RH)^+$), где R — остаток роданина ($C_3H_2NOS_2$).

Таким образом, распад каждой структурной группы производных 3-аминороданина отличается рядом особенностей, не свойственных представителям других групп, что позволяет однозначно проводить их идентификацию.

1. Туркевич М. М., Концевич Л. С., Петличная Л. И. З-Аминороданин и его производные.— Зб. наук. праць Львів. мед. ін-ту, 1963, т. 24, с. 22—28.
2. Шпилева И. С., Микитенко Е. К., Романов Н. Н. Масс-спектрометрическое исследование З-[N-(α -алкилио)алкилиден]амино-2-тиокситазолидинонов.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 10, с. 1103—1105.
3. Wolkoff P., Hammerum S. The mass spectra of some simple phenylhydrazides and re-examination of the fragmentations of phenylhydrazine.— Org. Mass. Spectrom., 1976, 11, N 4, p. 375—382.
4. Shapiro R. H., Serum J. W., Duffield A. M. Mass-spectrometric and thermal fragmentation of 1-substituted-3-phenyl-2-thioureas.— J. Org. Chem., 1968, 33, N 1, p. 243—250.

Ин-т орган. химии АН УССР,
Киев

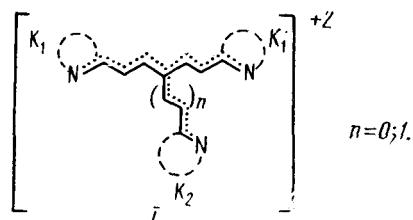
Поступила 06.06.84

УДК 547.789.6.07:541.651

ПРИРОДА ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ТРЕМЯ КОНЦЕВЫМИ ОСТАТКАМИ

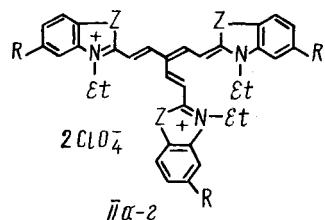
Ю. Л. Брикс, А. Д. Качковский, А. И. Толмачев

Анализ спектров поглощения и электронного строения обычных цианиновых красителей с двумя концевыми группами показал, что их окраска обусловлена первым $\pi-\pi^*$ -переходом, локализованным в основном в полиметиновой цепи [1, 2]. В видимой части спектров таких красителей наблюдается, как правило, одна высокоинтенсивная полоса поглощения — полиметиновая P -полоса. Электронные спектры усложняются в случае красителей типа I, содержащих три концевых группировки:



Ранее нами были исследованы спектры поглощения красителей подобного строения, где $n=0$ [3]. В спектре в области 400—900 нм наблюдали две полосы поглощения. Квантово-химический анализ показал, что в красителях такого типа один из электронных переходов локализован вдоль длинной полиметиновой цепи хромофора и по своей природе аналогичен первому переходу в двухъядерных красителях. Второй переход обусловлен переносом электронной плотности с полиметиновой цепи на остаток K_2 . Этот переход с уменьшением сопряжения между ядром K_2 и полиметиновой цепью при увеличении пространственных затруднений становится похожим на электронные переходы с переносом заряда (CT -полоса). При больших нарушениях компланарности эта полоса может оказаться в более длинноволновой части спектра, чем полоса первого перехода.

В случае симметричных трехъядерных красителей II а—г



а — $Z=S$, $R=H$; б — $Z=(CH=CH)_2$, $R=H$; в — $Z=C(CH_3)_2$, $R=H(N-Me)$; г — $Z=NPh$, $R=CN$, первые два перехода должны быть вырож-