

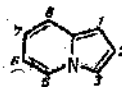
УДК 543.51:547.759

ОСОБЕННОСТИ МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЙ ФРАГМЕНТАЦИИ
МЕТИЛНИТРОИНДОЛИЗИНОВ

С. И. Бобровский, Е. В. Бабаев, Ю. Г. Бундель

(кафедра органической химии)

Метод масс-спектрометрии оказался весьма информативным для изучения строения нитрогетаренов [1]. В настоящем сообщении представлены результаты изучения первичных процессов масс-спектральной фрагментации ряда изомерных метилнитроиндолизинов, содержащих *орто*-расположенные CH_3 - и NO_2 -группы в различных положениях индолизинового кольца. Основными направлениями фрагментации являются следующие процессы с участием NO_2 -группы (характерные для нитроаренов и нитрогетаренов в целом): 1 — элиминирование NO_2 -группы; 2 — отщепление NO в результате нитро-нитритной перегруппировки; 3 — элиминирование HO -радикала в результате «*орто*-эффекта» [2]. Полученные экспериментальные данные приведены в



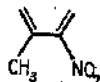
Заместители	M	$[\text{M} - \text{NO}]^+$	$[\text{M} - \text{NO}_2]^+$	$[\text{M} - \text{OH}]^+$
		M^{+}	M^{+}	M^{+}
2-Me-6- NO_2 [3]	176	—	0,75	—
2-Me-8- NO_2 [4]	176	0,01	0,88	—
2,7-Me ₂ -6- NO_2	190	0,06	1,12	0,60
2,7-Me ₂ -8- NO_2	190	0,12	1,35	0,16
2-Me-1- NO_2	176	0,29	0,94	0,69
2-Me-3- NO_2	176	0,40	0,20	0,17
2-Me-1,6-(NO_2) ₂	221	0,11	0,08	0,31
2-Me-3,6-(NO_2) ₂	221	0,23	0,12	0,17

таблице вместе с ранее полученными результатами масс-спектрометрии 2-метил-6-нитро- и 2-метил-8-нитроиндолизинов. Из данных таблицы видно, что в случае 6- и 8-нитроиндолизинов важную роль играет элиминирование нитрогруппы, тогда как для индолизинов с NO_2 -группой в пиррольном цикле более характерна нитро-нитритная перегруппировка. Аналогичная зависимость ранее была обнаружена для изомерных нитроиндолов [3].

Наиболее важным результатом представляется обнаруженная зависимость интенсивности пика $[\text{M} - \text{OH}]^+$ от расположения CH_3 - и NO_2 -групп по отношению к тет-

раеновому остову индоллизина, характеризующемуся значительной степенью локализации двойных и простых связей [5]. Оказалось, что соотношение $[M-OH]^+/M^+$ в

несколько раз выше для изомеров, содержащих фрагмент



, чем для изо-

меров, содержащих фрагмент



в случае нахождения заместителей как в

пиррольной, так и в пиридиновой части молекулы индоллизина (см. таблицу). Найденная зависимость может быть полезна при определении строения изомерных метилнитроиндоллизинов.

Синтез нитроиндоллизинов и подробный анализ масс-спектров будут опубликованы нами позднее. Авторы признательны докт. хим. наук П. Б. Терентьеву за полезное обсуждение.

Экспериментальная часть. Масс-спектры получены на приборе МХ-1303 при энергии ионизации 70 эВ с прямым вводом образца в источник ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хмельницкий Р. А., Терентьев П. Б. — Усп. химии, 1979, 48, с. 854.
2. Schwartz H. — Top. Synth. Chem., 1978, 73, p. 231.
3. Соловьев О. А. Автореф. канд. дис. М., 1975.
4. Терентьев П. Б., Соловьев О. А., Хмельницкий Р. А., Громов С. П., Сагитудлин Р. С. — ХГС, 1982, вып. 6, с. 765.
5. Тафеенко В. А., Асланов Л. А. — ЖСХ, 1980, 21, с. 69.

Поступила в редакцию
28.12.83