

УДК 543.51

ДИССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ АРЕНОВ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

P. A. Хмельницкий, П. Б. Терентьев

Рассмотрено масс-спектральное поведение нитропроизводных ароматических и гетероциклических соединений. Особое внимание удалено влиянию взаимного расположения нитро- и других функциональных групп на направление распада в масс-спектрометрии положительных и отрицательных ионов.

Библиография — 92 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	854
II. Нитроарены	854
III. Нитропроизводные гетероциклических соединений	865

I. ВВЕДЕНИЕ

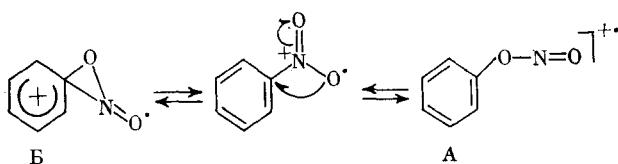
Большое число масс-спектрометрических исследований посвящено анализу поведения различных классов органических соединений при электронном ударе. Однако в настоящее время назрела необходимость рассмотрения различных классов соединений, содержащих функциональные группы, оказывающие определяющее влияние на направления фрагментации. Особенно важны те направления распада, которые связаны с различным расположением функциональных групп в ароматическом или гетероциклическом кольце. Одной из важнейших и часто встречающихся в органических соединениях функциональных групп является нитро-группа, наличие которой приводит часто к специфическим направлениям распада молекулярных ионов. В литературе отсутствуют обзорные работы по этому вопросу; целью настоящей работы является восполнение этого недостатка. В обзор включены работы, вышедшие до конца 1975 г.

II. НИТРОАРЕНЫ

Первые исследования масс-спектрального поведения моно- и полинитробензолов¹⁻⁷ позволили установить наличие в процессах их диссоциативной ионизации трех основных характеристических направлений: образование ионов $(M-O)^+$, $(M-NO)^+$ и $(M-NO_2)^+$. Однако при этом вероятность первого процесса была очень мала и интенсивность соответствующего пика в масс-спектре не превышала обычно 1—2% (от максимального пика).

Было высказано предположение¹ о том, что молекулярный ион нитросоединений до диссоциации частично перегруппировывается с образованием арилнитритных ионов А (схема 1).

Схема 1



Однако по мнению других авторов², перегруппированный ион имеет спиро-структурную форму Б.

Наличие процесса изомеризации нитро-группы было в дальнейшем подтверждено и принято всеми исследователями, изучавшими масс-спектры нитропроизводных ароматических и гетероциклических соединений.

Бейон и сотр.¹, а также Филдс и сотр.³, сопоставив масс-спектры всех изомерных динитробензолов (таблица), пришли к выводу о сходстве основных направлений распада данных соединений и других нитроаренов. Было отмечено, что масс-спектры мета- и пара-изомеров очень близки между собой, однако сильно отличаются от масс-спектра ортоизомера^{1, 4}. Так, интенсивность пика M^+ значительно ниже в масс-спектре орто-изомера, что отражает его меньшую стабильность. В связи с этим следует отметить, что в масс-спектре орто-динитробензола наблюдается⁸ пик иона $(M-O_3)^+$ (масса 122), которому авторы приписали структуру бензо[3, 4]оксадиазола-1,2,5, причем авторы доказали, что это же соединение действительно образуется и в процессе пиролиза орто-динитробензола при 650° .

Интенсивность пиков характеристических ионов в
масс-спектрах изомерных динитробензолов (в процентах по
отношению к полному ионному току)^{1, 4}

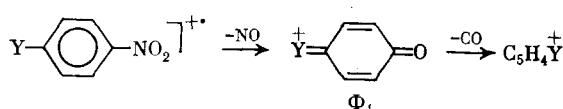
Ионы	Положение нитро-групп		
	ортого-	мета-	пара-
M^+	6,98	11,00	10,30
$(M-O)^+$	0,24	0,63	0,57
$(M-NO)^+$	0,07	0,21	0,34
$(M-NO_2)^+$	0,41	4,76	4,12
$(M-NO-NO)^+$	0,03	0,04	0,09
$(M-NO-NO_2)^+$	1,66	5,82	3,64
$(M-NO_2-NO_2)^+$	3,84	11,20	9,18
$(M-NO_2-HNO_2)^+$	2,03	10,80	11,30
NO^+	26,70	17,20	21,30

Характер распада отрицательных молекулярных ионов моно- и полинитробензолов^{9, 10} принципиально не отличается от описанных выше процессов, хотя фрагментация таких ионов протекает более селективно.

Мейерсон и сотр.⁵ применили метод дефокусировки и масс-спектрометрию высокого разрешения для детального исследования 1,3,5-тринитробензола. Для 23 ионов ими было обнаружено 96 соответствующих метастабильных пикив, которые позволили создать очень сложную схему, связывающую ионы-предшественники с дочерними ионами, причем основные кажущиеся «цепочки» процессов распада молекулярного иона авторы свели к шести направлениям, сходным с направлениями фрагментации динитробензолов (см. таблицу). Весьма примечательно, что на первой ступени основную роль играет элиминирование NO_2 . В отличие от моно- и динитробензолов^{1, 6, 7} для тринитробензола процесс отрыва

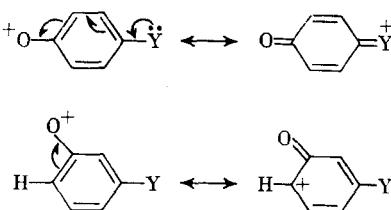
О от M^+ не наблюдается. Интересно также отметить, что в масс-спектре нитрозобензола имеется пик иона $(M-N)^+$ с массой 93, однако авторы не высказали своей точки зрения на процесс его образования¹¹.

Исследования Бёрси и Мак-Лафферти показали², что отрыв NO от M^+ для некоторых замещенных нитроароматических соединений связан с возникновением пиков метастабильных ионов с плоской вершиной, которые свидетельствуют о выделении кинетической энергии. Образование метастабильного пика, связанного с элиминированием NO, характерно для всех 27 исследованных соединений, однако лишь для пяти из них наблюдалось образование пика с плоской вершиной, причем величина выделяемой энергии лежала в пределах 0,38—0,84 эВ. Выделение кинетической энергии связано с таким распадом системы



при котором образующийся ион Φ_1 резонансно стабилизируется электронодонорным заместителем, стоящим в *ортого*- или *пара*- (но не *мета*-) положениях (схема 2)².

Схема 2



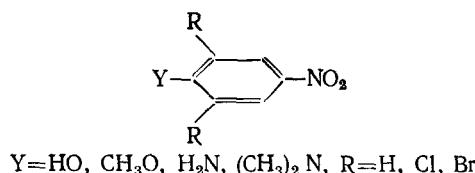
Действительно, выделение кинетической энергии наблюдалось лишь в случае *пара*-замещенных нитробензолов и только для тех заместителей, в которых $\sigma_Y > 0,40$.

При изучении диссоциативной ионизации моно- и динитродифенилсульфонов^{12, 13} было также показано, что вероятность нитро-нитритной изомеризации M^+ определяется положением нитро-группы в молекуле. Легче всего она протекает, когда одна или обе нитро-группы находятся в *пара*-положении к сульфонной группировке. Следует лишь отметить, что при распаде указанных сульфонов наблюдается конкурентный процесс S—O-миграции арильной группировки, приводящий к образованию ариловых эфиров арилсульфновых кислот¹⁴.

В полном соответствии с приведенными выше рассуждениями в масс-спектрах отрицательных ионов⁹ изомерных динитробензолов наибольшее выделение кинетической энергии при образовании иона $(M-\text{NO})^+$ —0,89 эВ наблюдалось в случае *пара*-изомера, тогда как в случае *мета*-изомера эта величина была существенно меньше (0,36 эВ). Как и следовало ожидать, в масс-спектрах отрицательных ионов (в полную противоположность масс-спектрам положительных ионов) интенсивность ионов $(M-\text{NO})^+$ была прямо пропорциональна электроакцепторности заместителя, стоящего в *пара*-положении¹⁰.

Большое число других исследований как в области масс-спектров отрицательных^{15, 16}, так и положительных ионов¹⁷⁻²⁰ свидетельствует в пользу сохранения неидентичности положений в ряду нитроаренов как на первых, так и на последующих ступенях распада. В частности, Бёр-

си²¹, проанализировав масс-спектры трех серий пространственно-затрудненных *пара*-замещенных нитроаренов общей формулы



показал, что выведение заместителя Y из плоскости бензольного кольца, способствующее уменьшению *p*—*p*-сопряжения между ними, уменьшает интенсивность пика иона $(M-\text{NO})^+$. Эти данные также говорят о наличии влияния заместителей в процессе распада нитроаренов.

К этому же выводу приводят и данные работы²², где изучались потенциалы ионизации (ПИ) и потенциалы появления (ПП) ионов, возникающих, по-видимому, в конкурирующих процессах распада M^{+*} с образованием иона $(M-\text{NO}_2)^+$ и перегруппировки молекулярного иона с образованием фрагментов $(M-\text{NO})$ в серии *мета*- и *пара*-замещенных нитробензолов (замещающие группы $\text{Y} = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}, \text{NO}_2$). Разности ПП и ПИ, являющиеся приближенными значениями энергии активации (ϵ_0) распада молекулярного иона для процесса образования фрагмента $(M-\text{NO}_2)^+$ одинаковы для *мета*- и *пара*-положений, а для процесса образования иона $(M-\text{NO})^+$ различны. Наконец, Дэвис и Уильямс,²³ сравнив формы пиков метастабильных ионов в масс-спектрах *пара*-замещенных анизолов и нитробензолов, пришли к выводу об идентичности структур ионов $(M-\text{CH}_3)^+$ анизолов и $(M-\text{NO})^+$ (Φ_1) нитробензолов, что говорит об отсутствии рандомизации в этих процессах.

Тем не менее существует ряд работ, в которых достаточно убедительно показана возможность рандомизации водорода в процессе фрагментации бензола²⁴ и его производных^{21, 25}. Установлено также²⁶, что в масс-спектре 4-нитроанилина, содержащего ^{13}C в положении 1, ион $(M-\text{NO})^+$ с молекулой CO теряет только 1/6 часть меченого углерода, что указывает на процесс рандомизации, по крайней мере, в ионе $(M-\text{NO})^+$. Однако позднее эти данные были опровергнуты²⁷.

Таким образом, до сих пор нет единой точки зрения о сохранении или несохранении идентичности положения заместителя в молекулярном ионе нитроаренов.

Сопоставление масс-спектров изомерных нитротолуолов приводит к выводу о большом сходстве процессов распада их *мета*- и *пара*-изомеров с распадом нитробензола¹. Так, оба изомера характеризуются интенсивными пиками молекулярного иона (>70% от максимального), что сравнимо с величиной пика иона M^+ для нитробензола (49%). Для всех трех соединений максимальный пик в масс-спектре отвечает ионам $(M-\text{NO}_2)^+$, интенсивность пика ионов $(M-\text{NO})^+$ равна 10%, тогда как пик ионов $(M-\text{O})^+$ составляет 1—2% от максимального пика.

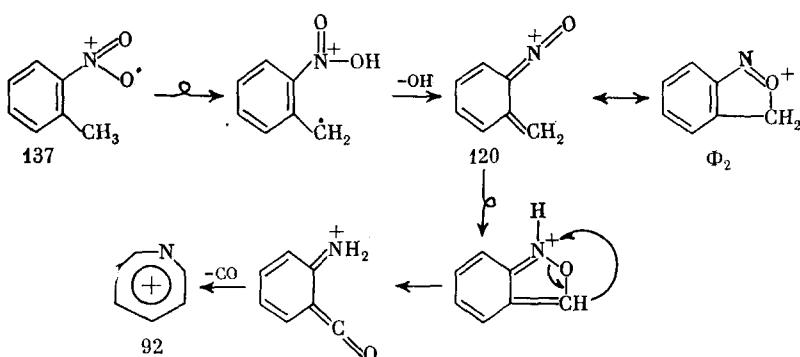
В то же время масс-спектр *o*-нитротолуола имеет существенные отличия. Пик иона M^+ составляет лишь 25%, отсутствует пик ионов $(M-\text{O})^+$, а максимальный пик отвечает ионам с массой 120, отсутствующим в масс-спектрах *мета*- и *пара*-изомеров.

Использование масс-спектрометрии высокого разрешения и данных по метастабильным процессам позволили Бейнону и сотр.¹ однозначно установить, что эти ионы имеют элементный состав $C_7\text{H}_6\text{NO}$, т. е. соответствуют ионам $(M-\text{OH})^+$ с вероятной структурой Φ_2 . В дальнейшем ионы с этой массой теряют 28 *a. e. m.* (CO), превращаясь в ионы с мас-

сой 92, которые имеют, вероятно, структуру азатропилиевого иона, поскольку следующей стадией его распада является элиминирование синильной кислоты.

Таким образом, характеристические пути фрагментации *o*-нитротолуола сводятся к трем последовательным процессам (схема 3)*.

Схема 3



В масс-спектрах *m*- и *n*-нитротолуолов наблюдалась лишь ионы $(M-NO)^+$ и $(M-NO_2)^+$. Ионы $(M-OH)^+$ характерны как для нитро-*n*-ксилола, так и для полинитротолуолов¹. Сходные процессы характерны и для масс-спектров отрицательных ионов нитротолуола или аналогичных ему соединений^{10, 28}, а в масс-спектре тринитротолуола, полученным путем химической ионизации, наблюдалась ионы $[(M+H)-OH_2]^+$ ²⁹.

В случае, когда один из атомов водорода метильной группы *o*-нитротолуола замещен на амино-группу, ион $(M-OH)^+$ теряет далее NO, а не CO, что говорит о его нециклической структуре³⁰.

Образование ионов $(M-OH)^+$ наблюдается и в ряду изомерных нитроанилинов^{1, 31}. Так, если в масс-спектре *o*-нитроанилина присутствует пик иона $(M-OH)^+$ (хотя и менее интенсивный, чем у *o*-нитротолуола), то для *мета*- и *пара*-изомеров он нехарактерен. Этот же процесс потери OH-группы типичен и для масс-спектров отрицательных ионов *o*-нитро-трифторацетанилидов, причем было также доказано, что атом водорода элиминируется из NH-группы³².

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что уже ранние работы по масс-спектральному изучению нитроаренов поставили вопрос о необходимости детального исследования влияния орто-эффекта^{33, 34} на диссоциативную ионизацию. Это влияние прежде всего сказывается в том случае, когда заместитель, находящийся в орто-положении к нитро-группе, содержит атом водорода, что делает возможным отрыв окси-группы от M^+ ³⁵. Такого элиминирования OH в случае *мета*- и *пара*-изомеров не происходит.

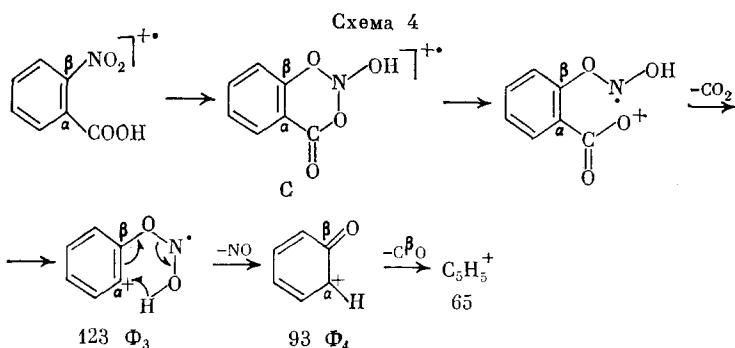
Высказано предположение¹, что этот процесс осуществляется через шестичленное переходное состояние с миграцией атома водорода к атому кислорода нитро-группы, причем элиминирование OH-группы происходит из неперегруппированного M^+ , а не из иона в нитритной форме.

Уильямс и сотр.³⁶ исследовали орто-эффект в масс-спектрах некоторых нитроаренов, где заместитель в орто-положении содержал кислород.

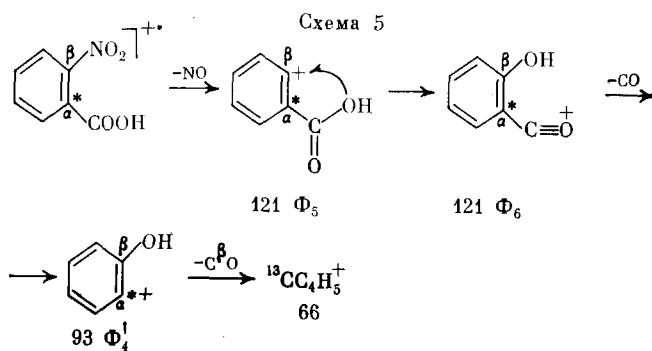
* Здесь и далее цифры под формулой иона представляют собой значение *m/e* данного иона, цифра в круглых скобках — интенсивность пика данного иона в процентах к максимальному пiku в спектре, цифра в квадратных скобках — интенсивность пика данного иона в процентах к полному ионному току.

При этом все схемы распада включали взаимодействие между *ортото*-группами; однако наряду с этими обнаруживались неожиданные эффекты, которые, возможно, были связаны с наличием примесей либо с термолизом нитросоединений.

Бенуа и Холмс³⁷ рассмотрели эту проблему на примере диссоциативной ионизации *o*-нитробензойной кислоты, *o*-нитроанизола, *o*-нитробензамида, *o*-нитробензилового спирта и *o*-нитробензальдегида. Некоторые из исследованных соединений были мечены дейтерием, в других случаях использовалась метка ¹⁸O. Было констатировано наличие двух типов *ортото*-эффекта. Первый из них уже упоминался выше и связан с миграцией атома водорода от одного заместителя к другому. В рассматриваемых соединениях такая миграция к атому кислорода нитро-группы обычно сопровождается сложной перегруппировкой и приводит к элиминированию нейтральной частицы (молекулы). Как правило, такой процесс протекает с промежуточным образованием пяти- и шестичленной циклической структуры. В случае *o*-нитробензойной кислоты, *o*-нитроанизола и *o*-нитробензальдегида образование циклической промежуточной структуры сопровождается нитро-нитритной изомеризацией (схема 4). Те же процессы характеризуют и масс-спектры отрицательных ионов^{10, 38}.



Второй тип *ортото*-эффекта связан с миграцией атома или группы атомов от заместителя к вакантному месту ядра (вероятно, положительной дырке), находящемуся в *ортото*-положении к заместителю и образовавшемуся после элиминирования какой-либо частицы. В случае *o*-нитробензойной кислоты, *o*-нитроанизола, *o*-нитробензальдегида и *o*-нитробензамида из групп COOH и NO₂H мигрирует группа OH; в случае *o*-нитробензамида из заместителя CONH₂ мигрирует группа NH₂³⁷ (схема 5).

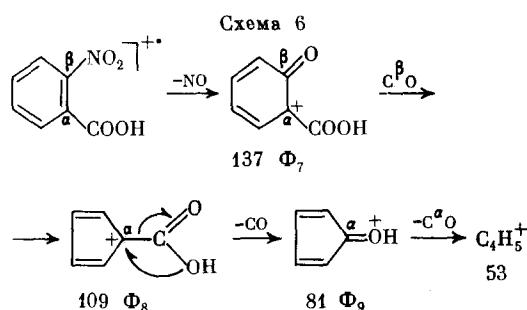


Где знак * - атом ¹³C

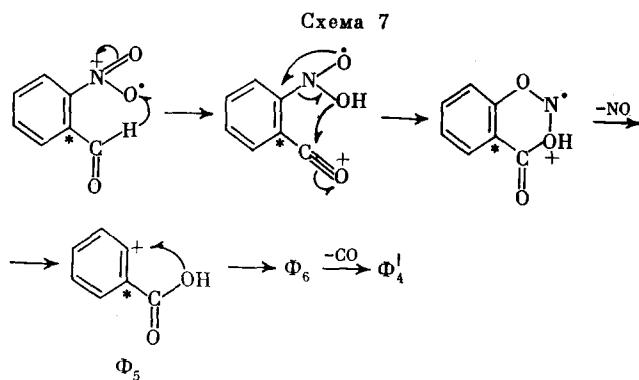
Было приложено много усилий для выяснения механизма и путей образования и распада иона с массой 93 в масс-спектре *o*-нитробензойной кислоты. Бенуа и Холмс³⁷ предложили два альтернативных механизма, первый из которых (схема 4) предполагает миграцию кислотного водорода к изомеризованной нитро-группе с образованием циклической структуры С, которая, элиминируя CO₂, дает ион Φ_3 . Последний выбрасывает далее молекулу NO и образует ион с массой 93 (Φ_4). Потеря им CO дает углеводородный ион C₅H₅⁺ (масса 65). Второй вероятный путь образования иона с массой 93 предусматривает выброс нитро-группы (ион Φ_5), миграцию окси-группы (Φ_6) и потерю CO (ион Φ_4) (см. схему 5).

Джерасси с сотр.³⁹, исследовав масс-спектры *o*-нитробензойной кислоты, содержащей ¹³C в положении 1, при энергии ионизирующих электронов 70 и 15 эВ, нашли, что метка не теряется вплоть до иона с массой 65. Однако анализ масс-спектра соединения, содержащего ¹⁸O в гидроксильной группе, показал, что хотя при образовании иона Φ_5 метка не теряется, но уже ион Φ_4 содержит лишь часть метки. Таким образом, реализуются оба механизма (схемы 4 и 5).

Бенуа и Холмс³⁷ предложили также третий механизм диссоциативной ионизации молекулярного иона *o*-нитробензойной кислоты (схема 6), который также согласуется с данными Джерасси³⁹. Однако образованные по этому пути ионы Φ_7 — Φ_{10} дают значительно менее интенсивные пики, чем ионы Φ_2 — Φ_6 , вследствие чего можно полагать, что этот путь не играет существенной роли в общей схеме распада.



Миграция водорода к кислороду нитро-группы наблюдается и в масс-спектре *o*-нитробензальдегида, в котором ион (M—NO)⁺ теряет далее CO, причем процесс протекает по схеме 7, доказанной Джерасси и

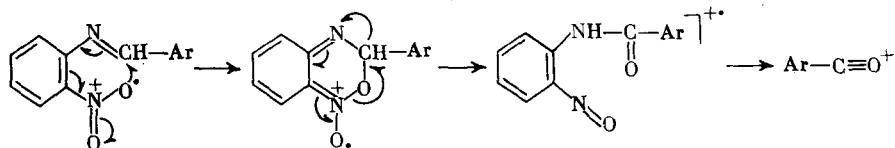


Где знак * — атом ¹³C

сопр.³⁹ на основании анализа масс-спектра соединения, содержащего ¹³C у формальной группы. К атому кислорода соседней нитро-группы возможна миграция не только атома водорода, но также и амино-группы⁴⁰, а в масс-спектрах отрицательных ионов даже фенильной группы⁴¹, как это было показано на примерах изомерных фенилнитросалицилатов и *o*-нитрофенилового эфира⁴².

Замена в *o*-нитробензальдегиде кислорода на азот принципиально не меняет первичный характер распада как в положительных⁴³, так и в отрицательных⁴⁴ масс-спектрах. Однако в бензилиденовых производных *o*-нитроанилина⁴² ион ($M-OH$)⁺ отсутствует, зато наблюдается процесс переноса кислорода нитро-группы к метинному атому углерода с одновременной миграцией водорода и образованием иона ($Ag-CO$)⁺ (схема 8).

Схема 8



Сходный перенос кислорода нитро-группы на кратную C=C-связь наблюдался в случае эфиров α -бензилиден-*o*-нитробензоиламиноокислот⁴⁵. Такую же миграцию атома кислорода нитро-группы к находящейся по соседству кратной связи (C=C или C=N) отмечали авторы⁴⁶, изучившие диссоциативную ионизацию 40 соединений, относящихся к классам нитрофенилгидразонов ароматических альдегидов и кетонов, нитrostильбенов и нитробензальдегидов.

Аналогичный процесс переноса атома кислорода от нитро-группы наблюдается в масс-спектре *o*-нитrostирола (интенсивные пики ионов ($M-CO$), ($M-CHO$) и ($M-CH_2O$))⁴⁷. Наконец, в молекулярном ионе *n*-толуилового эфира *o*-нитротиобензойной кислоты обнаружена миграция атома кислорода нитро-группы к атому серы с последующим эlimинированием *n*-толилсульфоксидного остатка⁴⁸.

Исследование поведения *o*-нитроанизола при электронном ударе показало³⁷, что основным первичным процессом распада его молекулярного иона является потеря 30 а. е. м. с образованием иона с массой 123. С помощью масс-спектров высокого разрешения установлено, что при этом на 80% происходит потеря CH₂O и лишь на 20% — NO.

Анализ масс-спектра *o*-нитроанизола, содержащего в метокси-группе ¹⁸O, позволил неожиданно установить³⁹, что при эlimинировании CH₂O не происходит потери меченого кислорода. Схемы 9 и 10 объясняют все экспериментальные факты и включают, как и в предыдущем случае, стадии миграции OH-группы к вакантному атому углерода кольца. Следует подчеркнуть, что процессы термического распада *o*-нитроанизола идут с потерей HNO и HNO₂⁴⁹.

Миграция водорода к нитро-группе может протекать также и из *peri*-положения. Так, в работе³⁸ рассмотрены масс-спектры нитросоединений, в которых проявлялись *peri*- и *ortho*-эффекты, причем авторы обнаружили ряд аналогий в поведении нитросоединений в фотохимических реакциях и при электронном ударе. Изучение распада 1-нитрофталина показало³⁶, что его масс-спектр содержит ион Φ_{12} ($M-28$)⁺ с массой 145, который на основании данных масс-спектрометрии высокого разрешения был идентифицирован как ион ($M-CO$)⁺. Появление подобных ионов не отмечалось в масс-спектрах нитробензолов. Вероятнее

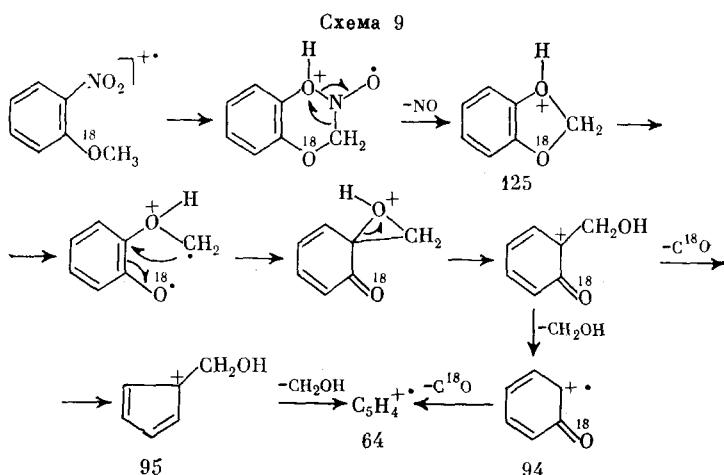
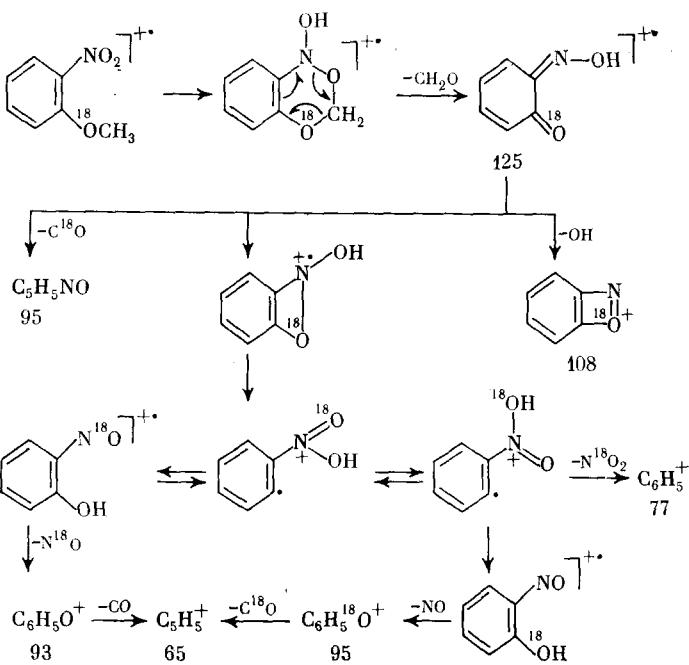
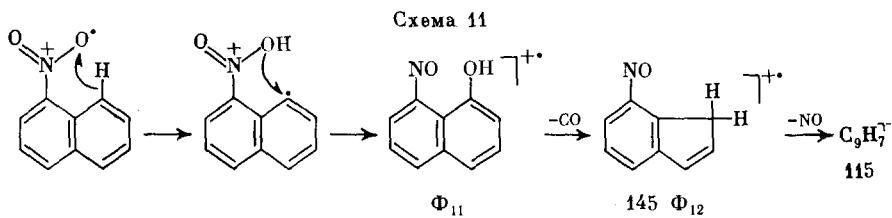


Схема 10



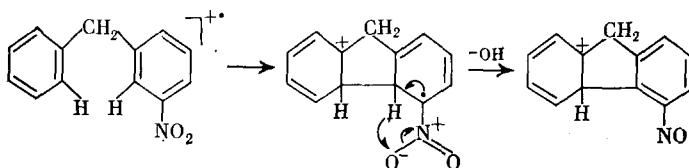
всего, причиной его образования является образование новой связи между *peri*-углеродным атомом (8) и атомом кислорода нитро-группы, что позволило авторам предложить механизм элиминирования CO (схема 11).



Согласно этой схеме, в M^+ нитронафталина осуществляется сначала миграция атома водорода, а затем миграция окси-группы. Образующийся ион со структурой нитрозофенола Φ_{11} может элиминировать CO аналогично процессу, наблюдаемому в фенолах⁵⁰. Дальнейший распад иона Φ_{12} подтверждается предложенным механизмом. Важно подчеркнуть, что 1,5-динитронафталин не претерпевает элиминирования CO при электронном ударе. Аналогичная реакция наблюдалась⁵¹ при фотолизе ацетата 6-нитрохолестерина.

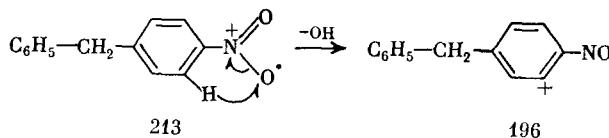
Сходные процессы миграции ароматического атома водорода соседней арильной группы найдены также⁵² в масс-спектрах изомерных *o*-, *m*- и *n*-бензилнитробензолов. Было установлено, что ион $(M-OH)^+$, образование которого легко объясняется для *ортого*-изомера, наблюдается и в масс-спектрах двух других изомеров. Исследование диссоциативной ионизации меченых дейтерием соединений позволило показать, что в случае *m*-бензилнитробензолов процесс протекает по схеме 12.

Схема 12



В случае *пара*-изомера, где ион $(M-OH)^+$ образуется с малой вероятностью, также происходит миграция водорода, но из *ортого*-положения, а не из CH_2 -группы (схема 13).

Схема 13



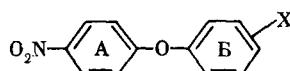
213

196

Позднее было установлено, что образование ионов $(M-OH)$ и даже $(M-2 OH)$ (в случае *ортого*-изомеров) характерно для масс-спектрального поведения нитродифениламинов⁵³. Пики ионов $(M-OH)$ Бейнон с сотр. обнаружили также в масс-спектрах эфиров, амидов, тиоамидов, гидразидов и иминоэфиров *n*- и *m*-нитробензойных кислот. Их возникновение авторы объяснили многоступенчатой миграцией атома водорода от заместителя к атому кислорода нитро-группы⁵⁴.

Перемещение атома водорода из соседнего кольца наблюдалось также в случае нитродифениловых эфиров^{53, 55} и даже в масс-спектрах отрицательных ионов циклических тиоцеталей *o*-нитробензальдегида⁵⁶.

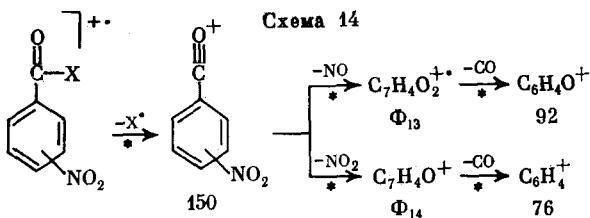
Тщательное исследование масс-спектрального поведения нитродифениловых эфиров позволило⁵⁷ рассмотреть вопрос о возможности миграции заряда в возбужденном ионе, что уже не раз служило предметом критического обсуждения в литературе^{58, 59}. В⁵⁷ сделан вывод, что характер заместителя (X) в кольце Б играет важную роль в изменении интенсивности осколочных ионов, образующихся благодаря нитро-нитритной изомеризации в простом эфире.



Кроме того, обнаружена линейная зависимость между интенсивностью пиков ионов $(M-NO)^+$ и ПИ, с одной стороны, и между интенсивностью пиков ионов $(M-NO)^+$ и константой Гаммета — с другой.

Полученные данные, по мнению авторов⁵⁷, свидетельствуют о том, что заместитель X в кольце Б изученных производных нитроэфиров оказывает значительное влияние на электронное состояние кольца А и что электронная плотность в ионе с нечетным числом электронов мигрирует из электроно-обедненного кольца А в кольцо Б.

Шапиро и Серум⁶⁰ исследовали масс-спектры производных нитробензойных *meta*- или *para*-кислот $O_2NC_6H_4COX$, где $X=OCH_3, NH_2, NHCH_3$, с целью изучения поведения иона массой 150 с четным числом электронов (нитробензоильный катион), образующегося при элиминировании заместителя X и претерпевающего далее распад по двум альтернативным путям с образованием нечетноэлектронных ионов Φ_{13} и Φ_{14} (схема 14)*.



Было показано, что удаление NO из иона с массой 150 для *para*-нитро соединений происходит с гораздо большей вероятностью, чем для *meta*-изомеров.

Аналогичные данные получены при изучении поведения четноэлектронных ионов $(M-X)^+$ с массой 136, образующихся при диссоциативной ионизации нитробензилов *meta*- или *para*- $O_2N-C_6H_4-CH_2X$, где $X=Br$ или OC_6H_5 , и распадающихся далее с элиминированием NO и NO_2 ⁶⁰. Сделан вывод о том, что, независимо от пути образования и структуры исходного иона, ион с массой 136 не обладает нитротропилиевой структурой, а скорее имеет нитробензоильную структуру.

Корреляция между электронными свойствами заместителей и интенсивностью пиков осколочных ионов, а также их ПП в ряду нитроаренов наблюдалась и в случае масс-спектров отрицательных ионов, что было убедительно показано в серии работ Бови с сотр.^{15, 16, 41, 42, 44}. Они установили, что в случае карбонилсодержащих нитроаренов (нитробензофенононов, нитробензоатов и др.) отрицательный заряд локализован преимущественно на кислороде карбонильной группы. Так, в ряду изомерных нитробензофенононов значения ПИ, а также ПП ионов $(M-C_6H_5CO)^+$ и теплоты их образования близки для *meta*- и *para*-изомеров, но отличаются от соответствующих значений для *ortho*-изомеров⁶¹.

Те же авторы¹⁶ показали, что в масс-спектрах отрицательных ионов нитроаренов не наблюдаются процессы их валентной изомеризации или рандомизации. Аналогичные выводы были сделаны и при анализе масс-спектров отрицательных ионов нитрофталевого ангидрида⁶². Отмечалось большое сходство основных путей диссоциативной ионизации этого соединения в масс-спектрах отрицательных и положительных ионов⁶³ и даже в масс-спектрах, полученных в условиях протекания ионно-молекулярных реакций⁶⁴.

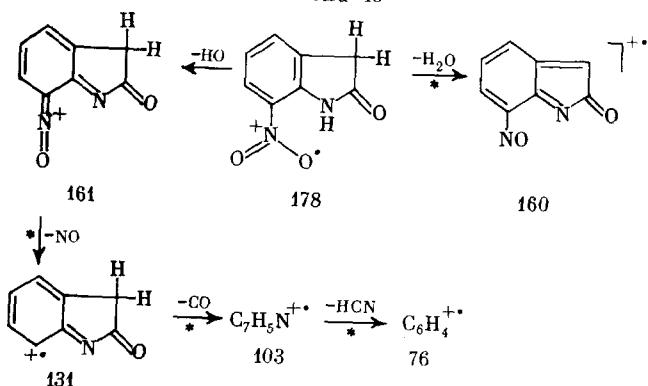
* Здесь и далее на схемах знак «*» означает процесс, подтвержденный метастабильным ионом.

III. НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В отличие от нитроаренов нитропроизводные гетероциклических соединений изучены значительно слабее. Полученные данные трудно обобщить из-за отрывочности сведений о распадах многочисленных типов гетероциклических соединений, при исследовании которых редко использовалась масс-спектрометрия высокого разрешения и меченные соединения.

Анализ масс-спектров 5-нитро-⁶⁵, 7-нитро и 5,7-динитрооксиндолов ⁶⁶ показал, что распад 7-нитрооксиндола осуществляется путем элиминирования из M^{+} -частиц OH и H_2O (схема 15), тогда как при фрагментации 5-нитрооксиндола такие ионы не наблюдаются, а образуются лишь ионы $(M-\text{NO})^{+}$, $(M-\text{HCO})^{+}$ и $(M-\text{CO})^{+}$ с массами 148, 149 и 150.

Схема 15



Масс-спектр 5,7-динитрооксиндола характеризуется направлениями распада, сходными с распадом 7-нитрооксиндола. Наряду с молекулярным в нем имеются пики ионов $(M-\text{OH})^{+}$, $(M-\text{H}_2\text{O})^{+}$ и $(M-\text{OH}-\text{NO})^{+}$ с массами 206, 205 и 176 соответственно.

Введение нитро-группы в молекулу алкилиндолов, как и следовало ожидать, приводит к дестабилизации молекулярного иона ^{67, 68}. Первичные процессы диссоциативной ионизации характеризуются прежде всего образованием ионов $(M-\text{NO})^{+}$ и $(M-\text{NO}_2)^{+}$. Поскольку процесс нитро-нитритной перегруппировки всегда осуществляется на первой ступени распада, то соотношение интенсивностей пиков этих ионов качественно отражает статистический вес изомеризованной структуры молекулярного иона.

Показано, что ⁶⁵ при энергии 50 эВ преобладают неизомеризованные структуры M^{+} , лишь в 3-нитро-1-метилиндole доля нитритных ионов высока. Изомеризация легче протекает, если нитро-группа находится в шестом, а не в пятом положении. В случае положений 4 и 7 изомеризация M^{+} , вероятно, препятствует стабилизация нитро-группы за счет *peri*-взаимодействия. Снижение энергии ионизирующих электронов, увеличивающее относительную вероятность протекания перегруппировочных процессов, вызывает увеличение вероятности образования «нитритных» ионов примерно на порядок.

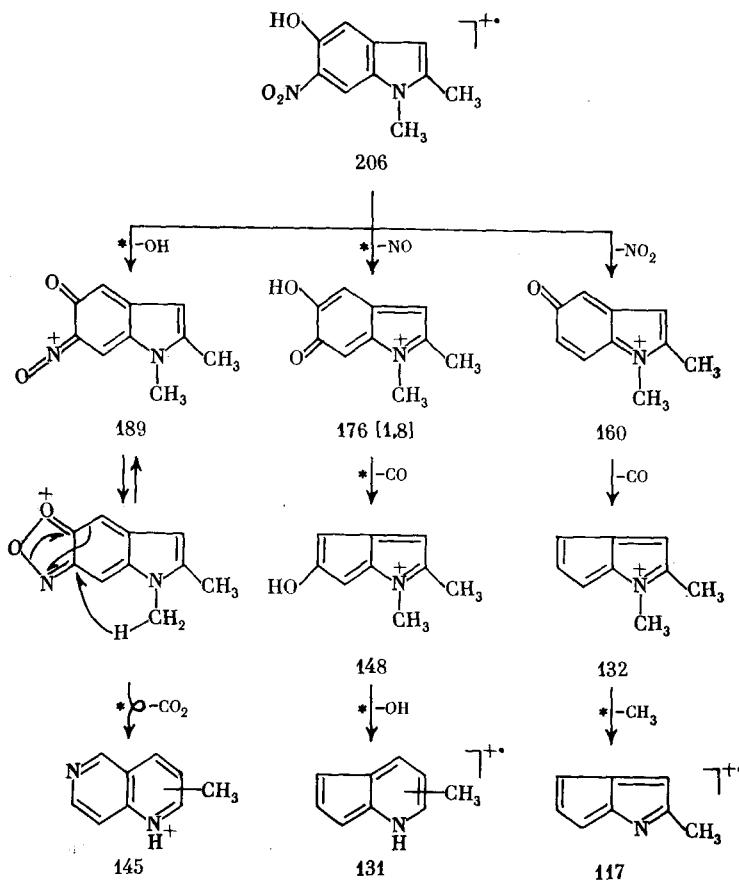
Типичные для метилиндолов процессы β -распада (потеря водорода или алкильной группы)^{69, 70} в ряду изомерных метилиндолов протекают лишь на второй ступени распада. Наличие метильной группы в *peri*-положении к нитро-группе⁶⁸ или в *ortho*-положении к ней⁷¹ приводит к появлению интенсивных ионов $(M-\text{OH})^{+}$, что позволяет надежно иден-

тифицировать изомеры, образующиеся в процессах нитрования метилиндолов. Хотя известно, что для масс-спектров *o*-нитроанилина и его производных^{1, 31} также характерно наличие ионов $(M-OH)^+$, однако в масс-спектре 7-нитроиндола⁶⁸ он не наблюдается, что, вероятно, связано с изменением характера амино-группы в этих соединениях и стабилизирующим влиянием аннелированного пиррольного кольца.

Введение окси-группы в молекулу нитрометилиндола несколько стабилизирует молекулярный ион^{68, 72}. При этом, в противоположность оксииндолам⁷³, наблюдаются существенные различия в масс-спектрах изомерных соединений. Хотя стабильности M^+ 4-нитро-5-окси-1,2-диметилиндола и 6-нитро-5-окси-1,2-диметилиндола близки между собой, однако интенсивности некоторых характеристических ионов (например, $(M-OH-CO_2)^+$, $(M-NO_2-CO)^+$ и ряда других), типичных для *o*-нитрофенола^{1, 29}, различаются в два и более раза. Это говорит об отсутствии randomизации на стадии молекулярного иона, вероятно, благодаря наличию нитро-группы. Аналогичные выводы были сделаны в уже упоминавшейся выше работе Бови³².

Однако характеристические пути фрагментации двух изомерных нитрооксииндололов, приведенные на схеме 16 на примере 6-нитроизомера и подтвержденные определением элементного состава осколочных ионов, принципиально сходны между собой.

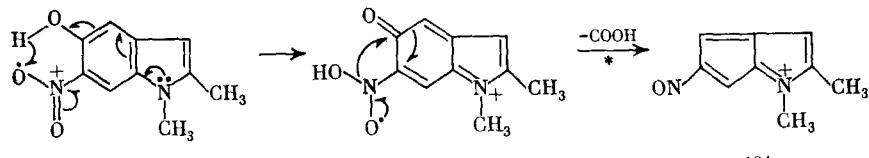
Схема 16



Следует подчеркнуть, что как и в случае метилнитроиндололов, в масс-спектрах нитрооксиметилиндолов, интенсивность пика иона $(M-H)^+$ не превышает 0,3—0,4% от полного ионного тока. Этот факт говорит о практически полном подавлении процессов, типичных для распада алкилиндололов, тогда как в масс-спектрах окисскатолов пики ионов $(M-H)^+$ и $(M-\text{алкил})^+$ довольно интенсивны⁶⁸.

Наличие пиррольного кольца, аннелированного к бензольному, способствует стабилизации промежуточных переходных состояний, возникающих в процессе сложных перегруппировок. Так, хотя основные пути диссоциативной ионизации нитрооксииндололов^{68, 72}, содержащих эти функциональные группы в положениях 4 и 5 или 6 и 5, сходны с фрагментацией *o*-нитрофенола (потеря молекулярным ионом последовательно OH и CO₂ или нитро-нитритная перегруппировка с элиминированием NO), однако уже потеря NO в производных индола протекает в три раза интенсивнее, чем у *o*-нитрофенола. Кроме того, стабилизирующими влиянием пиррольного кольца следует объяснить и возможность протекания в ряду нитрооксииндололов процесса элиминирования CO₂H (схема 17).

Схема 17



206

161

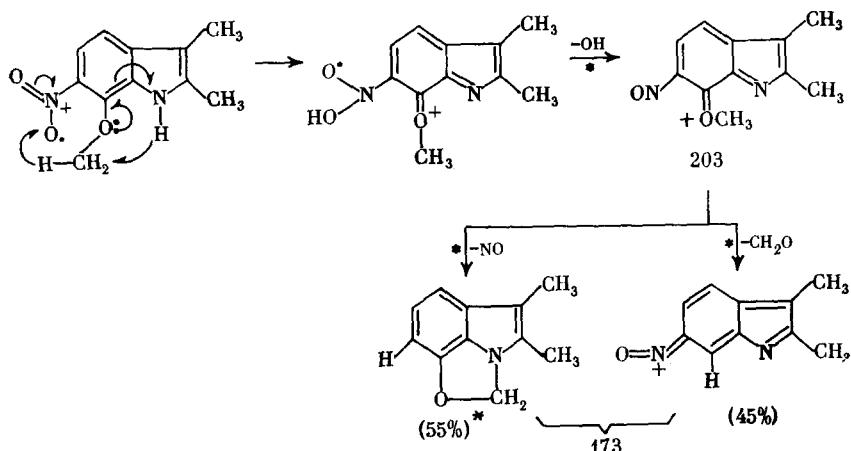
Пути распада изомерных метоксинитроиндололов^{68, 72} в еще большей степени характеристичны и отличаются во многом от диссоциативной ионизации *o*-нитроанизола. Анализ интенсивностей характеристических ионов в масс-спектрах шести изомерных нитрометоксиметилиндолов, содержащих нитро- и метокси-группы в *ortho*-положении друг к другу, позволяет выделить фрагменты, характерные только для данного соединения. Это дает возможность идентифицировать каждый изомер по его масс-спектру. Так, интенсивные пики ионов $(M-\text{CH}_3)^+$ (малоинтенсивные в масс-спектре *o*-анизола) характерны лишь для нитрометоксииндололов, содержащих метокси-группу в положении 6. Интенсивная потеря молекулярным ионом окси-группы характерна лишь для соединений, содержащих нитро- и метокси-группу в положениях 6 и 7 соответственно. Однако, если при этом в положении 1 индола стоит метильная группа, наблюдается, кроме того, интенсивный пик иона $(M-\text{NO}_2)^+$, практически отсутствующий в масс-спектре аналогичного незамещенного индола.

Упомянутый выше ион $(M-\text{OH})^+$ совершенно нехарактерен для масс-спектров *o*-нитроанизола, и авторы^{68, 72} связывают его образование с наличием в указанных структурах N—H- или CH₂—H-группы в *peri*-положении к метокси-группе, что благоприятствует пуш-пул переносу водорода на атом кислорода нитро-группы (схема 18).

При наличии в молекуле индола одновременно нитро- и карбокси-групп^{71, 74} первичные процессы распада характеризуются прежде всего типичным для карбэтоксииндололов элиминированием этокси-радикала или молекулы этилового спирта^{75, 76}. Элиминирование или изомеризация и распад нитро-группы протекает только на второй ступени, т. е. образование первичных ионов контролируется лишь одной из функциональных групп.

Таким образом, в отличие от *ortho*-замещенных нитроаренов распад *ortho*-замещенных нитроиндололов осуществляется по специфическим ка-

Схема 18



налам, зависящим от взаимного положения нитро- и другой функциональной группы по отношению к пиррольному атому азота.

В ряду нитрокарбазолов⁷⁷ отсутствуют какие-либо характеристические пути, позволяющие идентифицировать изомерные соединения, и наиболее интенсивными осколочными ионами являются ионы $(M-NO)^+$ и $(M-NO_2)^+$. Вероятность нитро-нитритной перегруппировки повышается на порядок при снижении энергии ионизации от 50 до 15 эВ. Все же надо отметить, что отношение интенсивностей ионов $Z = I_{m-no}/I_{m-no_2}$ для 3,6-динитрокарбазола равно 1,1, тогда как в случае 3,8-динитрокарбазола вероятность отщепления нитро-группы выше ($Z=0,72$).

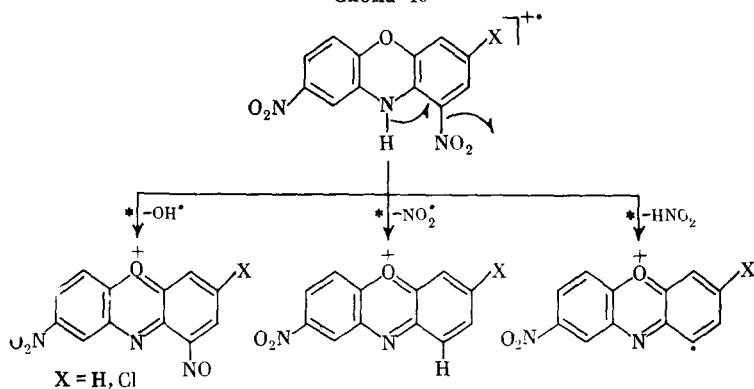
Аналогичное различие величин Z наблюдалось в ряду изомерных нитродибензофuranов⁷⁸, причем большую способность к перегруппировке показал 3-нитроизомер, в котором нитро-группа находится в сопряжении с атомом кислорода гетероцикла. Такие же выводы следуют и из анализа масс-спектров серии изомерных нитроокси-4-оксо-хроменов⁷⁹, нитрозамещенных N-арилиминопиридинил- и изохинолилбетаинов⁸⁰ и из анализа масс-спектров отрицательных ионов нитрофенилтриазолов⁸¹.

При диссоциативной ионизации нитрофеноксазинов и азафеноксазинов⁸² доля перегруппировочных ионов очень мала, и основные первичные процессы распада связаны с элиминированием из молекулярного иона нитрогруппы, а для 4,6-динитропроизводного — молекулы азотистой кислоты. В последнем случае наблюдается также ион $(M-OH)^+$, образование которого протекает с участием атома водорода NH-группы (схема 19).

В ряде случаев наличие или отсутствие нитро-нитритной перегруппировки связано с условиями съемки масс-спектра. Так, масс-спектры N-нитроаминопиридинов⁸³ могут быть получены лишь при осторожном введении их в масс-спектрометр с использованием непосредственного ввода в источник ионов. В этом случае диссоциативная ионизация приводит к интенсивным пикам ионов $(M-NO_2)^+$. Введение же N-нитроаминопиридинов через баллон напуска даже при использовании стеклянной системы вызывает интенсивный пирролиз, в результате которого масс-спектр представлен ионами NO_2^+ , NO^+ и продуктами диссоциативной ионизации аминопиридина, образующегося, вероятно, за счет ионно-молекулярной реакции. Масс-спектр 2-(N-метил-N-нитро)аминопириди-

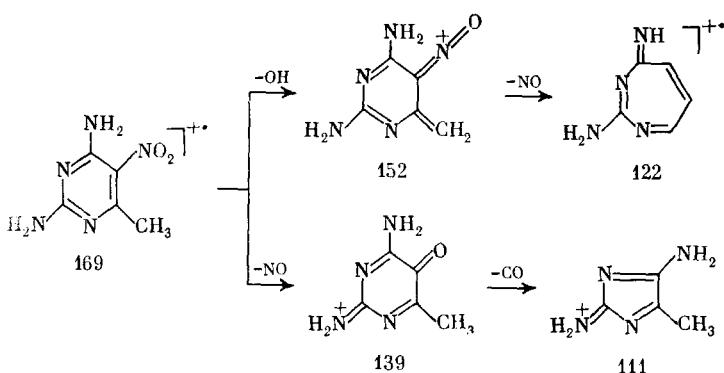
* Доля иона данного состава в ионе m/e 173.

Схема 19



на, полученный на приборе с непосредственным вводом, свидетельствует о том, что единственным важным направлением распада молекулярного иона является отрыв NO_2 . В то же время в масс-спектрах 4-замещенных 2-амино-5-нитро-б-метилпиримидинов⁸⁴ ионы $(M-\text{NO}_2)^+$ полностью отсутствуют, и первичные пути распада этих соединений связаны с элиминированием NO (основной процесс) или выбросом OH (за счет *ортого*-эффекта) (схема 20).

Схема 20



Интересно, что в масс-спектре этого соединения имеется также ион $(M-\text{OH}-\text{H}_2\text{O})^+$, образование которого, видимо, следует объяснить двойной перегруппировкой по типу, найденному Лордом и Миллардом⁸⁵. При исследовании масс-спектра 4(5)-метил-5(4)-нитроимидазола они обнаружили так называемый «двойной орто-эффект», в результате которого из молекулярного иона элиминируется вода (схема 21), что доказано анализом масс-спектров дейтеропроизводных.

Ван-Лир⁸⁶ сообщил о необычном перегруппировочном процессе, связанным с миграцией кислорода нитро-группы от азота к углероду, который он наблюдал при диссоциативной ионизации ряда 1-алкил-2-замещенных 5-нитроимидазолов. В отличие от описанных прежде случаев ион $(M-30)^+$ в масс-спектрах соединений этого типа отвечал не элиминированию NO , а отрыву CH_2O . Для объяснения найденных фактов был предложен сложный механизм перегруппировки, включающий двойной перенос водорода и миграцию гидроксильной группы (схема 22).

Схема 21

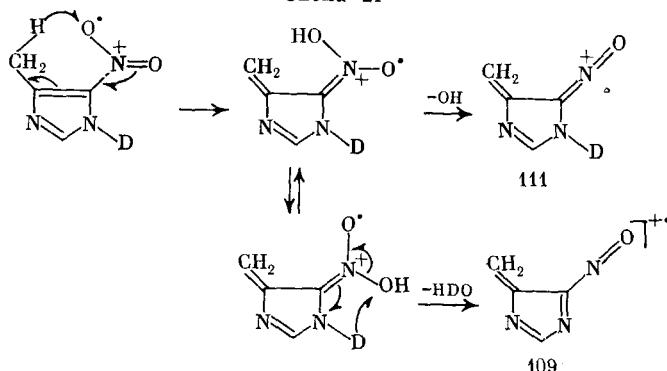
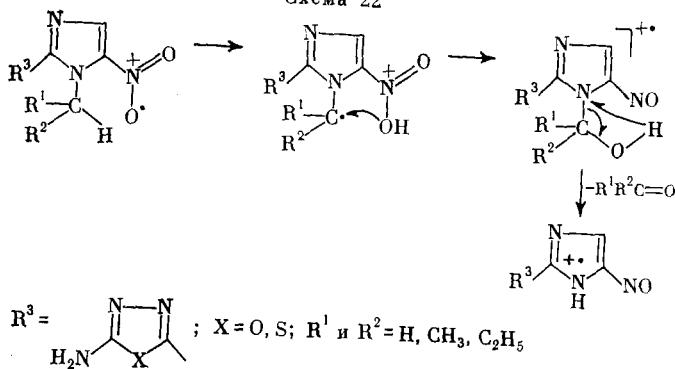
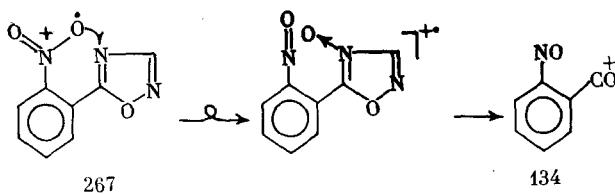


Схема 22



Следует подчеркнуть, что в том случае, когда заместители R³ представляли собой алкильные группы, ион (M—30)⁺ был обычным ионом (M—NO)⁺.

Необычная миграция атома кислорода нитро-группы к азоту гетероциклического кольца отмечена также в случае 5-(*o*-нитрофенил)-1,2,4-оксадиазола⁸⁷.



На примере масс-спектрального распада серий нитрофурилтриазолов Като и Хирао⁸⁸ показали, что в случае бис-гетероциклов расщеплению подвергается прежде всего кольцо, содержащее нитро-группу. Выделяемая при элиминировании нитрозо-группы кинетическая энергия (~0,77—0,81 эВ) даже превышает таковую для аналогичных процессов в масс-спектре 5-нитро-2-фуронитрила и *o*-нитрофенола^{19, 20}.

К сожалению, приведенные в литературе частичные масс-спектры триазолов^{88—91} не позволяют достаточно корректно оценить вероятность нитро-нитритной перегруппировки в случае нахождения нитро-группы в таком гетероциклическом кольце. В случае 3-нитро-10-алкилфенотриазинов и их оксидов⁹² ионы (M—NO)⁺ и (M—NO₂)⁺ наблюдались только

в масс-спектре 10-метильного производного, не содержащего окисной группы.

При диссоциативной ионизации изомерных нитрофенилизоксазолов⁹³⁻⁹⁵ интенсивность пиков ионов $(M-NO)^+$, как правило, выше, чем пиков ионов $(M-NO_2)^+$, причем было установлено наличие определенной корреляции между их интенсивностью и устойчивостью сопряженных циклических структур с локализацией заряда на атоме кислорода.

В масс-спектрах насыщенных гетероциклов, таких как изоксазолидины, содержащих в положении 8 нитро-группу^{96, 97}, M^+ не наблюдаются вообще, а ионы с наибольшей массой представляют собой ионы $(M-NO_2)^+$.

Таким образом, из рассмотрения процессов диссоциативной ионизации нитропроизводных аренов и гетероциклических соединений следует, что для этих соединений характерно наличие перегруппировочных процессов, протекающих в самом молекулярном ионе и на первых стадиях его распада. Нитро-нитритная перегруппировка осуществляется с большой вероятностью в соединениях, не содержащих в орто-положении каких-либо заместителей. В этом случае вероятность нитро-нитритной перегруппировки связана с электронным влиянием заместителей, находящихся в других положениях ароматического ядра. При наличии орто-заместителя основные перегруппировочные процессы определяются взаимодействием нитро-группы с заместителем, что приводит к подавлению нитро-нитритной перегруппировки и появлению новых каналов распада, характеристичных для данного заместителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Beynon, R. A. Saunders, A. E. Williams, Ind. Chim. Belg., 1964, № 4, 311.
2. M. M. Bursey, F. W. McLafferty, J. Am. Chem. Soc., 88, 5023 (1966).
3. E. K. Fields, S. Meyerson, J. Org. Chem., 37, 3861 (1972).
4. S. Meyerson, J. Pushkar, E. K. Fields, J. Am. Chem. Soc., 88, 4974 (1966).
5. S. Meyerson, R. W. Vander Haer, E. K. Fields, J. Org. Chem., 37, 4114 (1972).
6. J. H. Beynon, G. R. Lester, A. E. Williams, J. Phys. Chem., 63, 1861 (1959).
7. J. Momigny, Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, 25, 93 (1956).
8. E. K. Fields, S. Meyerson, J. Org. Chem., 37, 3861 (1972).
9. C. L. Brown, W. P. Weber, J. Am. Chem. Soc., 92, 5775 (1970).
10. J. H. Bowie, Org. Mass. Spectrom., 5, 945 (1971).
11. J. R. King, G. W. Kirby, J. Chem. Soc., C, 1966, 1334.
12. Р. А. Хмельницкий, Ю. А. Ефремов, В. Н. Дрозд, А. Я. Каминский, Изв. ТСХА, вып. 1, 203 (1975).
13. Р. А. Хмельницкий, Ю. А. Ефремов, В. Н. Дрозд, А. Я. Каминский, Там же, вып. 2, 191 (1975).
14. Р. А. Хмельницкий, Ю. А. Ефремов, Успехи химии, 46, 83 (1977).
15. J. H. Bowie, B. Nussey, Org. Mass. Spectrom., 9, 310 (1974).
16. J. H. Bowie, B. Nussey, Там же, 6, 429 (1972).
17. G. Spiteller, Monatsh. Chem., 92, 1147 (1961).
18. M. M. Bursey, Org. Mass. Spectrom., 2, 907 (1969).
19. J. H. Beynon, R. A. Saunders, A. E. Williams, Z. Naturforsch., 20a, 180 (1965).
20. T. W. Shannon, F. W. McLafferty, C. R. McKinney, Chem. Commun., 1966, 478.
21. M. M. Bursey, J. Am. Chem. Soc., 91, 1861 (1969).
22. P. Brown, Org. Mass Spectrom., 4, 533 (1970).
23. B. Davis, D. H. Williams, Chem. Commun., 1970, 412.
24. K. R. Jennings, Z. Naturforsch., 22a, 454 (1967).
25. D. H. Williams, S. W. Tam, R. G. Cooks, J. Am. Chem. Soc., 90, 2150 (1968).
26. A. V. Robertson, C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc., 90, 6992 (1968).
27. F. Benoit, J. L. Holmes, Chem. Commun., 1970, 1031.
28. J. H. Bowie, S. Janposri, Org. Mass Spectrom., 10, 1117 (1975).
29. R. G. Gillis, M. J. Lacey, J. S. Shannon, Там же, 9, 359 (1974).
30. H. Schwarz, Там же, 9, 826 (1974).
31. G. Schroll, R. G. Cooks, P. Klemmensen, S. Lawesson, Arkiv Kemi, 28, 413 (1968).
32. J. H. Bowie, Austral. J. Chem., 24, 989 (1971).
33. M. M. Bursey, Org. Mass Spectrom., 1, 31 (1968).

34. M. M. Bursey, Tetrahedron Letters, 1968, 981.
35. R. A. Saunders, A. E. Williams, in Mass-Spectrometry of Organic Ions, ed McLafferty, Acad. Press, N. Y. 1963, 376.
36. J. Harley-Mason, T. P. Toube, D. H. Williams, J. Chem. Soc., B, 1966, 396.
37. F. Benoit, J. L. Holmes, Org. Mass Spectrom., 3, 993 (1970).
38. J. Bowie, Там же, 9, 304 (1974).
39. K. B. Tomer, T. Gebreyesus, C. Djerrassi, Там же, 7, 383 (1973).
40. H. Schwarz, F. Bohlmann, Там же, 9, 283 (1974).
41. J. H. Bowie, A. C. Ho, Там же, 9, 1006 (1974).
42. J. Wilson, J. H. Bowie, Там же, 10, 836 (1975).
43. D. Johnston, D. M. Smith, Там же, 9, 789 (1974).
44. J. H. Bowie, T. Blumenthal, J. Walsh, Там же, 5, 777 (1971).
45. M. McCamish, J. D. White, Там же, 5, 625 (1971).
46. J. Seibl, J. Völlmin, Там же, 1, 713 (1968).
47. S. Middleton, M. Butcher, R. J. Mathews, Austral. J. Chem., 27, 2583 (1974).
48. J. Martens, K. Praefcke, H. Schwarz, Org. Mass Spectrom., 8, 317 (1974).
49. O. A. Mamer, R. J. Kominar, E. P. Lossing, Там же, 3, 1211 (1970).
50. H. Budzikiewicz, C. Djerrassi, D. H. Williams, Mass Spectrom. of Organic Compounds, Holden-Day, San-Francisco, 1967.
51. J. T. Pinhay, E. Rizzatdo, Chem. Commun., 1965, 362.
52. G. E. Robinson, C. B. Thomas, J. M. Vernon, J. Chem. Soc., B, 1971, 1273.
53. H. Budzikiewicz, J. Rullkötter, H. M. Schiebel, Org. mass Spectrom., 6, 25 (1972).
54. K. Keoygh, J. H. Beynon, R. G. Cooks, C. Chang, R. H. Shapiro, Z. Naturforsch., 29a, 507 (1974).
55. J. F. JanreQui, P. A. Lehmann, Org. Mass Spectrom., 9, 58 (1974).
56. J. H. Bowie, P. J. White, Там же, 6, 75 (1972).
57. R. Yamada, T. Konakahara, H. Inda, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3060 (1971).
58. A. Mandelbaum, K. Biemann, J. Am. Chem. Soc., 90, 2979 (1968).
59. T. H. Kinstle, W. R. Oliver, Там же, 91, 1864 (1969).
60. R. H. Shapiro, J. W. Serum, Org. Mass Spectrom., 2, 533 (1969).
61. R. Krenmayr, R. Heller, K. Varmuza, Там же, 9, 998 (1974).
62. T. Blumenthal, J. H. Bowie, Austral. J. Chem., 24, 1853 (1971).
63. E. K. Fields, S. Meyerson, Tetrahedron, Letters., 1971, 719.
64. J. H. Bowie, J. Am. Chem. Soc., 95, 5795 (1973).
65. W. C. Sumpter, M. Miller, M. E. Magan, Там же, 67, 499 (1945).
66. R. T. Coutts, K. W. Hindmarsh, E. Mah, Canad. J. Chem., 48, 3747 (1970).
67. О. А. Соловьев, Канд. дис., МГУ, М., 1975.
68. О. А. Соловьев, Р. А. Хмельницкий, П. Б. Терентьев, Н. А. Клюев, Е. Я. Зинченко, Изв. ТСХА, вып. 3, 209 (1975).
69. А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, Масс-спектроскопия в органической химии, «Химия», М.—Л., 1972.
70. В. И. Высоцкий, Р. А. Хмельницкий, И. И. Грандберг, В. А. Будылин, Изв. ТСХА, вып. 4, 221 (1970).
71. А. Н. Кост, Л. Г. Юдин, Е. Я. Зинченко, А. Б. Беликов, О. А. Соловьев, Химия гетероциклических соединений, 1974, 375.
72. П. Б. Терентьев, Р. А. Хмельницкий, О. А. Соловьев, Е. Я. Зинченко, Там же, 1978, 1070.
73. R. Marchelli, W. O. Jamieson, S. H. Safe, O. Hutzinger, R. A. Heacock, Canad. J. Chem., 49, 1296 (1971).
74. П. Б. Терентьев, Р. А. Хмельницкий, О. А. Соловьев, Ф. А. Медведев, Е. Я. Зинченко, VII Всесоюзная конференция по нитросоединениям, М., 1977, стр. 180.
75. Н. С. Вульфсон, В. И. Зарецкий, А. В. Кисин, Н. Н. Суворов, Химия гетероциклических соединений, 1967, 502.
76. V. R. Pandit, H. J. Hofman, H. O. Huisman, Tetrahedron, 20, 1679 (1964).
77. Р. А. Хмельницкий, П. Б. Терентьев, О. А. Соловьев, Химия гетероциклических соединений, 1977, 931.
78. W. Riepl, S. Florea, V. Farkasan, J. Cheistea, Org. Mass Spectrom., 9, 1046 (1974).
79. G. Barker, G. P. Ellis, Там же, 5, 857 (1971).
80. M. Ikeda, N. Tsuyimoto, Y. Tamura, Там же, 5, 389 (1971).
81. A. J. Blackman, J. H. Bowie, Austral. J. Chem., 25, 1335 (1972).
82. J. Cassan, M. Kouillard, M. Azzaro, K. L. Mital, Org. Mass Spectrom., 9, 19, (1974).
83. J. G. Wilson, C. S. Barnes, R. J. Goldsack, Там же, 4, 365 (1970).
84. Р. А. Хмельницкий, Е. А. Кунина, А. Б. Беликов, Ю. П. Швачкин, Изв. ТСХА, вып. 2, 126 (1971).
85. J. H. Lord, B. J. Millard, Org. Mass Spectrom., 2, 547 (1969).
86. G. E. Van Lear, Там же, 6, 1117 (1972).
87. A. Selva, L. F. Zerilli, B. Cavallari, G. G. Gallo, Там же, 9, 558 (1974).
88. Y. Kato, I. Hirao, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1876 (1972).

89. E. J. Browne, Austral. J. Chem., 22, 2251 (1969).
90. S. Bulusu, T. Axenrod, W. A. Milne, Org. Mass Spectrom., 3, 13 (1970).
91. A. Friedman, Compt. rend., C269, 273 (1969).
92. D. Simov, J. G. Taulov, Org. Mass Spectrom., 5, 1133 (1971).
93. К. К. Жигулов, Р. А. Хмельницкий, С. Д. Соколов, Н. М. Пржевальский, Химия гетероциклических соединений, 1974, 453.
94. К. К. Жигулов, С. Д. Соловьев, Р. А. Хмельницкий, Там же, 1974, 755.
95. К. К. Жигулов, Р. А. Хмельницкий, М. А. Панина, Там же, 1974, 457.
96. Б. В. Розинов, В. А. Пучков, Н. С. Вульфсон, В. А. Тартаковский, А. А. Онищенко, С. С. Новиков, ДАН СССР, 169, 123 (1966).
97. Б. В. Розинов, В. А. Пучков, Н. С. Вульфсон, В. А. Тартаковский, А. А. Онищенко, С. С. Новиков, Химия гетероциклических соединений, 1969, 36.

Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева
Московский Государственный университет им. М. В. Ломоносова
Химический факультет