

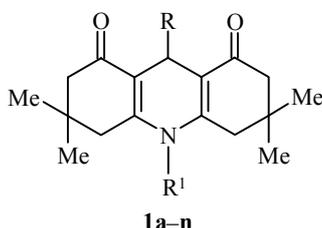
Ю. М. Щекотихин, Т. Г. Николаева<sup>а</sup>

**ОСОБЕННОСТИ ДИССОЦИАТИВНОЙ ИОНИЗАЦИИ  
9-АРИЛ(ГЕТАРИЛ)-3,3,6,6-ТЕТРАМЕТИЛДЕКАГИДРОАКРИДИН-  
1,8-ДИОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА**

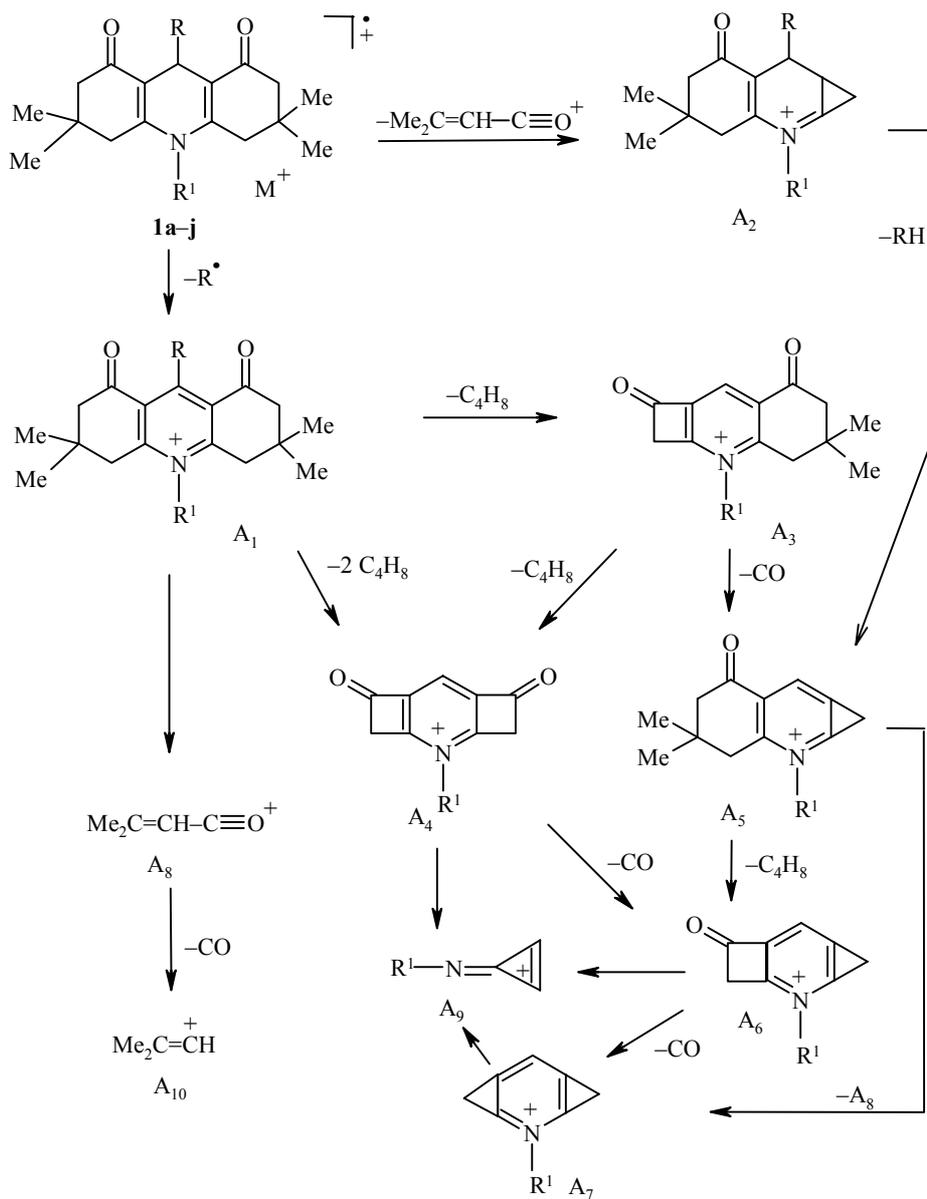
Исследованы масс-спектры 9-арил(гетарил)-3,3,6,6-тетраметилдекагидроакридин-1,8-дионов и выявлены основные направления их диссоциативной ионизации под действием электронного удара. Показано, что пути распада декагидроакридин-1,8-дионов зависят от природы заместителя в положении 10 и связаны преимущественно с образованием пиридиновых структур и последующим ретродиеновым расщеплением молекулы.

**Ключевые слова:** 3,3,6,6-тетраметил-9-*R*-декагидроакридин-1,8-дионы, диссоциативная ионизация, масс-спектры, ретродиеновое расщепление.

Несмотря на широкое использование в современной органической химии масс-спектрометрии для получения информации о строении веществ, для структурных исследований такого класса органических соединений, как декагидроакридин-1,8-дионы, этот метод применялся довольно ограниченно [1, 2]. Продолжая работы по изучению закономерностей синтеза и свойств последних [3–7], мы предприняли исследование масс-спектрального поведения большой серии 9-арил(гетарил)-3,3,6,6-тетраметил-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроакридин-1,8-дионов (**1a–n**). Широкое варьирование объектов исследования позволяло выявить основные закономерности диссоциативной ионизации соединений **1** под действием электронного удара в зависимости от их строения. Структурные отнесения были сделаны с привлечением литературных данных о масс-спектропическом исследовании 1,8-диоксо-*сим*-октагидроксантенов [8], 6,6-диметил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндолов [9], 7,7-диметил-5-оксо-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолинов [10], 3,5-диацил-1,4-дигидропиридинов [11]. Строение замещенных декагидроакридин-1,8-дионов **1a–n** было установлено на основании данных ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии [3–5].

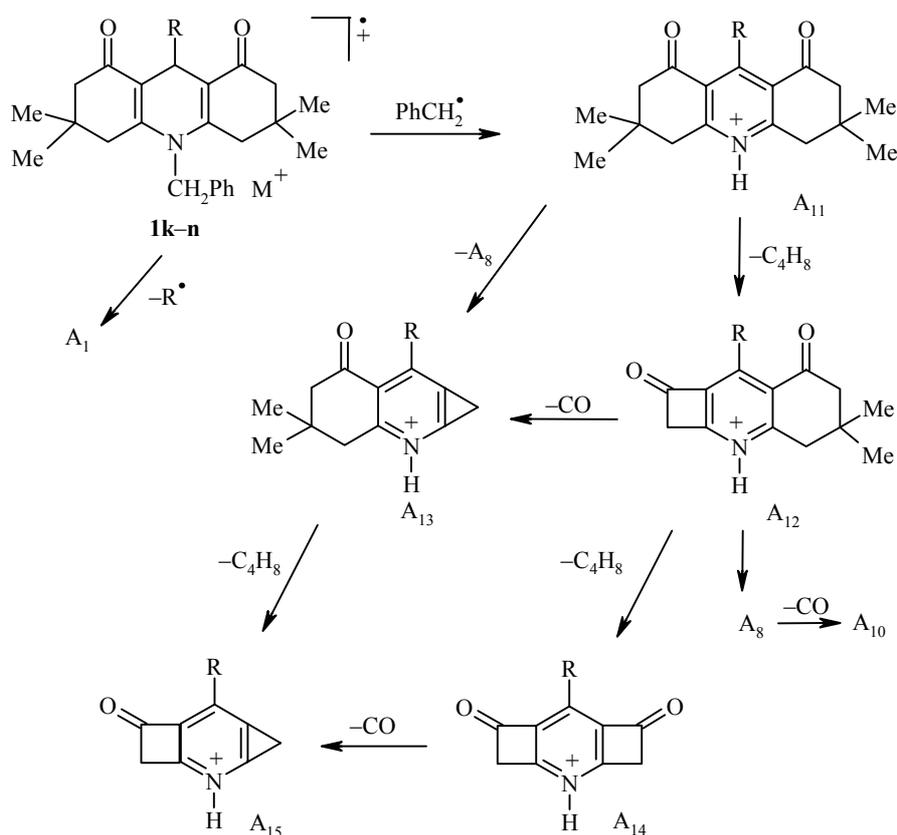


**1 a, b** R<sup>1</sup> = H, **c–g** R<sup>1</sup> = Me, **h–j** R<sup>1</sup> = Ph, **k–n** R<sup>1</sup> = PhCH<sub>2</sub>; **a, f, i, m** R = 5-O<sub>2</sub>N-2-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O (5-нитро-2-фурил), **b, g, j, n** R = 2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S (2-тиенил), **c, k** R = Ph, **d, h, l** R = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **e** R = 2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O (2-фурил)



В спектрах NH-декагидроакридин-1,8-дионов **1a,b**, а также гидроакридинов **1c-j**, содержащих при атоме азота метильный или фенильный заместитель, пики молекулярных ионов  $\text{M}^+$  достаточно интенсивны, а для 9-тиенил-10-фенилдекагидроакридиндиона **1j** указанный пик является максимальным (таблица). Напротив, N-бензилдекагидроакридин-1,8-дионы **1k-n** характеризуются низкими значениями интенсивности пика  $\text{M}^+$ . Наличие *para*-метоксифенильного радикала в положении 9 (соединения **1d,h,l**) снижает относительную интенсивность пика молекулярного иона. Присутствие радикала MeO в указанных соединениях обуславливает также образование иона  $[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O}]^+$ , характерного для диссоциативной ионизации анизолов [12]. Устойчивость ионов  $\text{M}^+$  ( $W_M$ ) меняется в зависимости от природы замещающих групп в положениях 9 и 10, при этом

наибольшие значения  $W_M$  наблюдаются для акридиндионов **1b,g,j**, содержащих в положении 9 тиенильную группу, а наименьшие – для N-бензилзамещенных 1,8-диоксодекагидроакридинов **1k-n**. Соединения **1a,f,i** характеризуются невысокими значениями  $W_M$ , что свойственно для нитроароматических соединений [13]. В их спектрах присутствуют пики ионов  $[A-NO]^+$ , свидетельствующие об элиминировании молекулы NO фрагментами, образующимися при распаде молекулярного иона.



В случае 1,8-диоксодекагидроакридинов **1a-j** последующий распад ионов  $M^+$  может протекать двумя различными путями. Доминирующим направлением диссоциативной ионизации является отщепление радикала R из положения 9 молекулярных ионов, приводящее к образованию устойчивых пиридиновых катионов  $A_1$ , что согласуется с фрагментацией 4-R-1,4-дигидропиридинов [10–11, 14]. Указанный процесс сопровождается появлением в спектрах интенсивных, а для соединений **1a-i** максимальных пиков ионов. Другой путь связан с потерей иона  $C_5H_7O^+$  ( $m/z$  83), однако пики возникающих при этом ионов  $A_2$  малоинтенсивны.

Дальнейшая фрагментация ионов  $A_1$  протекает по направлениям ретродиенового распада с последовательным элиминированием двух молекул  $C_4H_8$  и образованием катионов  $A_3$  и  $A_4$ . Массовые числа фрагментов  $A_1$ – $A_4$  указывают на сохранение заместителя у атома азота.

### Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено N, % Вычислено N, %	Т. пл., °С	Растворитель для перекристаллизации	Выход, %
4	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>21.90</u> 22.04	249	Ацетонитрил	60
5	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>22.80</u> 22.79	>300	Уксусная кислота	65
6*	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> SN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>18.25</u> 18.05	>300	ДМФА	55
7	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>20.98</u> 21.04	>300	Хлорбензол	52
8	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<u>19.03</u> 18.96	>300	ДМФА	50
9	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>21.01</u> 20.89	>300	ДМФА	50
10	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	<u>18.81</u> 18.75	>300	Нитрометан	51
11	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	<u>16.41</u> 16.39	>300	ДМФА	53
12	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	<u>17.49</u> 17.45	281	ДМФА	51

\* Найдено, %: S 10.40. Вычислено, %: S 10.33.

В масс-спектрах декагидроакридин-1,8-дионов **1a–j** наблюдаются пики ионов A<sub>5</sub>, A<sub>6</sub> и A<sub>7</sub>, реализующихся вследствие отрыва молекулы CO от катионов A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> и A<sub>6</sub>. Фрагмент A<sub>5</sub> может также образовываться непосредственно из A<sub>2</sub>, A<sub>6</sub> – из A<sub>5</sub> по ретро-реакции Дильса–Альдера с отщеплением молекулы алкена, а A<sub>7</sub> – из A<sub>5</sub> с элиминированием иона C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup> (A<sub>8</sub>). Следует также отметить присутствие пиков иона A<sub>9</sub>, имеющего, по-видимому, циклопропенилиевую структуру, и катионов A<sub>8</sub>, A<sub>10</sub>, характерных для производных 5,5-диметил-2-циклогексенона [8, 10, 15].

В отличие от 9-R-10-R<sup>1</sup>-декагидроакридин-1,8-дионов **1a–j** (R<sup>1</sup> = H, Me, Ph), на примере 10-бензилдекагидроакридин-1,8-дионов **1k–n** можно проследить влияние строения замещающей группы при атоме азота на направление распада указанных соединений под действием электронного удара. Особенность диссоциативной ионизации 1,8-диоксодекагидроакридинов **1k–n** связана с появлением в их спектрах высокоинтенсивных фрагментов A<sub>11</sub>, возникающих вследствие разрыва связи C–N и потери ионами M<sup>+</sup> радикала PhCH<sub>2</sub>•. Реализация подобного направления подтверждается присутствием сигнала иона C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> (имеющего, по-видимому, тропилиевую структуру), характерного для масс-спектров электронного удара алкилбензолов [16]. Пики A<sub>1</sub> для акридиндионов **1k–n** малоинтенсивны, а пики катионов A<sub>2</sub>–A<sub>7</sub> отсутствуют. В области высоких и средних массовых чисел наиболее характеристичными являются пики осколков A<sub>12</sub>–A<sub>15</sub>, возникающих по схеме распада, сходной с фрагментацией незамещенных по атому азота 1,8-диоксодекагидроакридинов **1a,b**. В спектрах соединений **1k–n** наблюдаются пики катионов A<sub>8</sub> и A<sub>10</sub>, интенсивность которых значительно выше, чем у NH-, N-метил- и N-фенилзамещенных аналогов **1a–j**.

Следует отметить, что во всех случаях природа заместителя в положении 9 не влияет на пути превращения декагидроакридин-1,8-дионов **1a–п** под действием электронного удара.

Таким образом, нами исследованы масс-спектры 9-арил(гетарил)-3,3,6,6-тетраметилдекагидроакридин-1,8-дионов и выявлены основные направления их диссоциативной ионизации под действием электронного удара. Показано, что фактором, определяющим пути распада изученных декагидроакридин-1,8-дионов, является строение замещающей группы в положении 10. Фрагментация указанных соединений связана преимущественно с образованием пиридиновых структур и последующим ретро-диеновым расщеплением молекулы. Полученные данные могут быть использованы для установления структуры декагидроакридин-1,8-дионов и родственных соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хромато-масс-спектры получены на газовом хроматографе Hewlett–Packard HP-5972A с масс-селективным детектором HP-5890, на капиллярной колонке с 5% метилфенилсиликона (30 м × 0.25 мм). Температура колонки 250 °С, газ-носитель азот; энергия ионизирующих электронов – 70 эВ.

Декагидроакридин-1,8-дионы **1a–п** синтезированы по известным методикам [3–5].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. Shanmugasundaram, K. J. Prabahar, V. T. Ramakrishnan, *J. Heterocycl. Chem.*, **30**, 1003 (1993).
2. А. А. Бакибаев, В. Д. Филимонов, *ЖОрХ*, **25**, 1579 (1989).
3. Т. Г. Николаева, Ю. М. Щекотихин, А. С. Пономарев, А. П. Кривенько, *ХТС*, 475 (2000).
4. Ю. М. Щекотихин, Т. Г. Николаева, Г. М. Шуб, А. П. Кривенько, *Хим.-фарм. журн.*, № 4, 29 (2001).
5. Ю. М. Щекотихин, Ю. А. Гетманенко, Т. Г. Николаева, А. П. Кривенько, *ХТС*, 1344 (2001).
6. Т. Г. Николаева, Ю. М. Щекотихин, Ю. А. Гетманенко, А. П. Кривенько, *ХТС*, 416 (2000).
7. Т. Г. Николаева, Ю. М. Щекотихин, *ХТС*, 693 (2004).
8. J. Baldas, Q. N. Porter, *Tetrahedron Lett.*, 1351 (1968).
9. C. Dagher, R. Hanna, P. B. Terentiev, Y. G. Boundel, A. N. Kost, B. I. Maksimov, *J. Heterocycl. Chem.*, **19**, 645 (1982).
10. P. Cupka, J. Bella, A. Martvon, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **52**, 742 (1987).
11. U. Eisner, J. Kuthan, *Chem. Rev.*, **72**, 1 (1972).
12. C. S. Barnes, J. H. Occolowitz, *Austral. J. Chem.*, **16**, 219 (1963).
13. Р. А. Хмельницкий, Ю. А. Ефремов, Н. В. Федяйнов, *Изв. ТСХА*, № 3, 199 (1978).
14. J. Kuthan, A. Kurfurst, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 191 (1982).
15. A. Maquestiau, P. Lejeune, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **76**, 133 (1967).
16. F. W. McLafferty, *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Acad. Press, N. Y., 1963, **10**.

ЗАО "Нита-Фарм",  
Саратов 410005, Россия  
e-mail:nita-farm@overta.ru

Поступило в редакцию 14.11.2001

<sup>a</sup>Саратовский государственный  
университет, Саратов 410026, Россия