

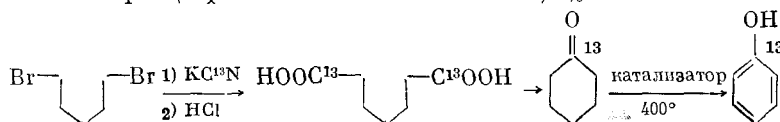
И. С. ИСАЕВ, В. Н. ДОМРАЧЕВ, М. И. ГОРФИНКЕЛЬ,  
член-корреспондент АН СССР В. А. КОПТЮГ

### О РАСПАДЕ ФЕНОЛА-1-С<sup>13</sup> ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ УДАРЕ

Использование метки С<sup>13</sup> стало за последние годы весьма распространенным методом исследования масс-спектрометрических реакций распада органических соединений, а полученные в ряде таких исследований неожиданные результаты указывают на необходимость более осторожного, чем это имело место до сих пор, отношения к бытующим в органической масс-спектрометрии умозрительным построениям. Однако существует и второй аспект в изучении масс-спектров соединений, меченных углеродом-13, который также заслуживает серьезного внимания. Речь идет о выявлении процессов «селективного распада» органических соединений при электронном ударе, когда в осколочных ионах сохраняются или отсутствуют атомы углерода определенных положений исходной молекулы\*. Накопление сведений о таких процессах позволило бы шире использовать масс-спектрометрический метод для определения положения метки в меченых молекулах при изучении молекулярных перегруппировок методом меченых атомов. Продолжая работы в этом направлении, мы решили изучить масс-спектрометрический распад некоторых меченных С<sup>13</sup> производных бензола и в первую очередь — фенола-1-С<sup>13</sup>.

Выбор в качестве объекта исследования фенола-1-С<sup>13</sup> обусловлен следующими причинами. Можно было предполагать, что образование ионов (М—СО)<sup>+</sup>, дающих достаточно интенсивную линию в масс-спектре, связано преимущественно с потерей атома С<sub>(1)</sub>. Если это действительно так, то оказалось бы возможным определять содержание метки в положении 1 фенола-*x*-С<sup>13</sup> по его масс-спектру. Такая возможность тем более интересна, что практически от любого меченого в ядре монозамещенного бензола можно без особого труда перейти к фенолу. Кроме того, фенол-*x*-С<sup>13</sup> легко перевести в *n*-бензохинон-*x*-С<sup>13</sup>, по масс-спектру которого можно пытаться оценить суммарное содержание метки в положениях 2 и 3 по аналогии с тем, как это было сделано в случае нафтохинона-1,4 (1).

Фенол-1-С<sup>13</sup> был синтезирован по приведенной ниже схеме и очищен методом препаративной г.ж.х. Избыточное над природным содержание С<sup>13</sup> в полученном образце фенола-1-С<sup>13</sup> составляло 48,1%.



Масс-спектры фенола и фенола-1-С<sup>13</sup> были записаны на приборе МХ1303 при энергии ионизирующих электронов 70 эв и температуре 200° в системе напуска и ионизационной камере. Ниже представлены интенсивности линий (*I*, %) в масс-спектре немеченого фенола, выраженные в процентах к основной линии (М<sup>+</sup>), а также величины удержания метки (*P*, %) соответствующими ионами в масс-спектре фенола-1-С<sup>13</sup>.

<i>m/e</i>	66	65	40	39	38
Состав	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> (М—СО)	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (М—СНО)	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (М—С <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O)	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> (М—С <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O)	C <sub>3</sub> H (М—С <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)
ионов					
<i>I</i> , %	55	31	13	30	11
<i>P</i> , %	2	11	12	11	17

\* Если ионы с данным элементарным составом образуются в результате протекания нескольких сравнимых по вкладам процессов, то достаточно, чтобы «селективным» был хотя бы один из них.

Элементный состав ионам с  $m/e$  66 и 65 приписан на основании данных, полученных Бейноном с сотрудниками (2) при изучении масс-спектра фенола при высоком разрешении. Из приведенных данных следует, что молекулярные ионы фенола, распадающиеся с элиминированием CO, действительно практически полностью (на 98%) теряют атом углерода  $C_{(1)}$  и это обстоятельство может быть использовано для определения содержания фенола-1- $C^{13}$  в смеси «изотопных изомеров» по масс-спектру смеси.

Фенол-1- $C^{13}$  был окислен далее в  $n$ -бензохинон-1- $C^{13}$ . При записи масс-спектров этого соединения мы столкнулись с частичным и невоспроизводимым (по степени превращения) восстановлением его в масс-спектрометре до гидрохинона (ср. (3)), которое затрудняло проведение измерений величин удержания метки ионами  $(M - C_2H_2)^+$ . Это препятствие удалось преодолеть путем длительного напуска в масс-спектрометр паров ароматических перфторированных соединений перед записью масс-спектра  $n$ -бензохинона-1- $C^{13}$ . В результате интенсивность линии с  $m/e$  111 (молекулярные ионы гидрохинона- $C^{13}$ ) в масс-спектре  $n$ -бензохинона-1- $C^{13}$  уменьшилась до 4% от интенсивности линии с  $m/e$  109 (молекулярные ионы  $n$ -бензохинона- $C^{13}$ ). Величина удержания метки ионами  $(M - C_2H_2)^+$  при этом оказалась равной 97%\*, что означает практически полное сохранение в этих ионах атомов  $C_{(1)}$  и  $C_{(4)}$ . Следовательно, по величине удержания метки ионами  $(M - C_2H_2)^+$  можно оценить суммарное содержание в смеси «изотопных изомеров»  $n$ -бензохинонов с меткой  $C^{13}$  в положениях 2 и 3. Зная содержание соединений с меткой в положениях 1, 2 и 3, по разности можно определить содержание соединений с меткой в положении 4.

Фенол-1- $C^{13}$ . Кипячением 9,0 г 1,5-дибромпентана с раствором 6,0 г цианистого- $C^{13}$  калия (приготовлен по методике (4) из  $BaC^{13}O_3$  с обогащением 53%) в 20 мл воды и 10 мл спирта в течение 11 час. получили динитрид пимелиновой-1,7- $C_2^{13}$  кислоты (ср. (3)). Динитрил гидролизovali до кислоты кипячением с 25 мл конц. HCl в течение 4 час. Выход пимелиновой-1,7- $C_2^{13}$  кислоты 5,40 г (90%, считая на цианид калия), т. пл. 102,0—103,0°. Смесь 5,0 г кислоты и 0,3 г  $BaC^{13}O_3$  нагревали 6 час. при 305—310° в колбе Вюрца, непрерывно отгоняя образующийся кетон и улавливая выделяющийся  $C^{13}O_2$  баритовой водой. Выход циклогексана-1- $C^{13}$  2,6 г (84%),  $n_D^{20}$  1,4470. Для дегидрирования циклогексана-1- $C^{13}$  его 10% раствор в петролейном эфире прибавляли по каплям в кварцевой реактор, нагретый до 400° и заполненный активированным углем, обработанным солями меди, хрома, никеля и натрия (6). Катализат растворяли в эфире, промывали щелочью, подкисляли и экстракцией эфиром выделили 1,87 г (70%) фенола-1- $C^{13}$ , который был очищен далее методом микропрепаративной г.ж.х. на приборе ЛХМ-7А в токе гелия при 150°. Стационарной фазой служил ПЭГА, нанесенный на хромосорб W (соотношение 1:5).

Бензохинон-1- $C^{13}$ . Окислением фенола-1- $C^{13}$  нитрозодисульфатом калия по методике (7) был получен бензохинон-1- $C^{13}$ , очищенный методом г.ж.х., т. пл. 113—114° С.

Новосибирский институт органической химии  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
22 VI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Коптунг, И. С. Исаев, М. И. Горфинкель, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 845. <sup>2</sup> J. H. Beynon, Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry, London, 1960, p. 352. <sup>3</sup> B. C. Das, M. Loumasmaa et al., Biochem. Biophys. Res. Commun., 21, 318 (1965); R. T. Aplin, W. T. Pike, Chem. Ind., 1966, 2009. <sup>4</sup> В. И. Майминд, Б. В. Токарев и др., ЖОХ, 26, 1962 (1956). <sup>5</sup> А. Мэррей, Д. Л. Уильямс, Синтезы органических соединений с изотопами углерода, 2, ИЛ, 1962, стр. 249. <sup>6</sup> Brit. Pat. 970835; Chem. Abstr., 61, 13240 (1964). <sup>7</sup> Н.-Ж. Теубер, W. R a u, Chem. Ber., 86, 1042 (1953).

\* Интенсивность линии  $(M - C_2H_2)^+$  в масс-спектре  $n$ -бензохинона составляет 40% от интенсивности основной линии  $(M^+)$ .