

УДК 543.51:547.775

ХИМИЯ

И. С. ШПИЛЕВА, Н. А. КЛЮЕВ, Ф. Л. КОЛОДКИН, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ,  
член-корреспондент АН СССР И. И. ЛЕВКОЕВ

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПИРАЗОЛОНОВЫХ СИСТЕМ**

В настоящей работе исследованы масс-спектрометрическим методом простейшие 1-фенилпиразолоны-5 (I—III) и 1,3-дизамещенные арилопиразолоны-5 (IV—XI); последние синтезированы по общей схеме

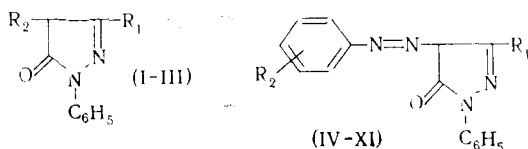


Таблица 1

Заместитель	I	II	III *	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
R <sub>1</sub>	H	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>					NHCOCH <sub>3</sub>		
R <sub>2</sub>	H	H	NH <sub>2</sub>	H	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -OH	<i>o</i> -OH	H	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	<i>n</i> -CF <sub>3</sub>

\* Снято в виде хлоргидрата; основание неустойчиво.

Соединения I—III рассмотрены нами в совокупности с уже изученными (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>) пиразолонами в качестве модельных структур для интерпретации масс-спектров более сложных молекул IV—XI (табл. 1).

Исследование поведения простейших производных пиразолона-5 в условиях электронного удара, проведенное с использованием меченых образцов и высокого разрешения (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>), показало, что диссоциативная ионизация этих соединений осуществляется по нескольким каналам и существенно зависит от характера и положения заместителей в пиразолоновом ядре. Общими первичными процессами распада этих соединений являются элиминирование кетена, окиси углерода и формильного радикала из молекулярного иона, а в случае метилзамещенных — отрыв водорода и метильного радикала. В случае 1-H- или 1-CH<sub>3</sub>-пиразолонов-5 происходит сужение цикла с выбросом радикала N<sub>2</sub>R из молекулярного иона, что характерно для пятичленных гетероциклов с двумя гетероатомами (<sup>4-6</sup>). При наличии в 1-положении фенильной группы происходит расщепление пиразолонового ядра по связям 1-5 и 2-3 с образованием фенилдиазониевого иона с массой 105 (<sup>2</sup>).

Масс-спектры соединений I—XI сняты на приборе «Varian» Mat CH-6 при непосредственном вводе образца в источник ионов, энергии ионизирующего излучения 70 эв, токе эмиссии 1,5 а и температуре ионизационной камеры 90—210° С.

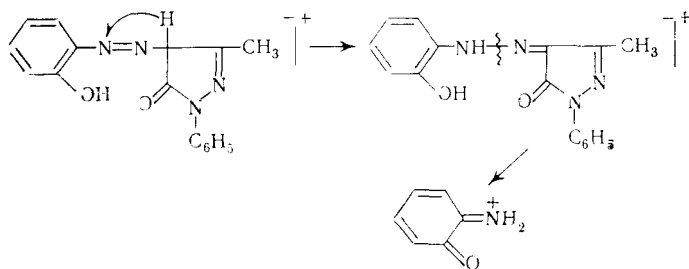
Следовало ожидать, что при диссоциативной ионизации соединений I—III распад молекулярного иона будет протекать в основном по тем же направлениям (табл. 2), что и для 1-фенил-3-метилпиразолона-5 (<sup>3</sup>).



независимо от места локализации положительного заряда (на арильном или пиразолоновом фрагменте) наименее прочной оказывается связь Ar—N.

К особенностям, свойственным азосоединениям пиразолонового ряда, следует отнести отсутствие процесса выброса непосредственно из молекулярного иона нейтральной частицы N<sub>2</sub>, который хорошо прослеживается в спектрах бисарилазосоединений<sup>(8, 9)</sup>.

В спектрах 4- (*n*- или *o*-окси)фенилзамещенных производных пиразолона-5 (соединения VI и VII) весьма интенсивны пики ионов с *m/e* 108 (в спектре соединения VII этот пик является максимальным). Образование этих ионов может быть объяснено схемой:



Аналогичное явление наблюдалось при диссоциативной ионизации метилзамещенных 3,3'-азаиндолов<sup>(13)</sup>.

В случае 4-*n*-толилзамещенных производных пиразолона-5 (V и IX) аналогичный механизм приводит к образованию обладающих значительной интенсивностью ионов с *m/e* 106, которым можно также приписать *n*-хиноидную структуру.

Образование ариламинных ион-радикалов ArNH<sub>2</sub><sup>+</sup> происходит лишь с миграцией двух атомов водорода в молекулярном ионе исследуемых арил-азопиразолонов. Вероятность их возникновения зависит от природы заместителя в арильном фрагменте: электронодонорные заместители повышают ее, а электроноакцепторные — понижают (см. табл. 3).

С целью выявления механизма образования названных ионов в соединении IV подвижный водородный атом в 4-положении пиразолонового ядра был обменен на дейтерий. В результате введения метки соотношение пиков ионов  $J_{279} : J_{278}$  для M<sup>+</sup>,  $J_{202} : J_{201}$  для (M—Ph)<sup>+</sup> и  $J_{174} : J_{173}$  для (M—PhN<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, включающих водород или дейтерий, возросло в 4 раза. Найденное соотношение пиков ионов  $J_{94} : J_{93}$ , отвечающих ион-радикалам PhNDH<sup>+</sup> и PhNH<sub>2</sub><sup>+</sup>, увеличивается в такой же степени. Этот факт свидетельствует о том, что при образовании арил-аминного ион-радикала, миграция одного атома во-

Таблица 3

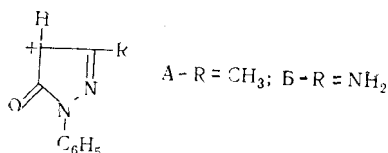
Интенсивности пиков характеристических ионов соединений IV—XI  
(% от максимального)

Ион	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
M <sup>+</sup>	100	100	100	90,9	91,0	97,9	65,5	34,8
Ar <sup>+</sup>	50,0	23,9	7,9	9,1	94,9	62,5	9,8	30,3
ArN <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10,0	7,8	3,2	8,2	30,8	10,0	3,8	4,8
PzN <sub>2</sub> <sup>+</sup>	45,4	30,9	15,0	8,2	11,9	6,9	10,0	12,1
Pz <sup>+</sup>	13,2	11,7	6,4	4,5	6,0	4,3	5,6	7,0
ArNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	25,4	43,5	30,7	21,3	20,8	25,0	3,3	7,3
(M—42) <sup>+</sup>	—	—	—	—	100	100	100	100
<i>m/e</i> 108	—	3,5	31,4	100	4,6	5,0	3,1	4,8
<i>m/e</i> 107	6,4	43,5	7,9	5,2	12,4	25,0	15,6	16,7
<i>m/e</i> 106	4,1	19,1	2,5	3,6	3,3	20,8	2,7	2,1

дорода происходит исключительно из 4-положения пиразолонового цикла, а второго — из метильной группы.

Диссоциативная ионизация арилазосоединений второго типа (VIII—XI) протекает иначе. Первичные процессы, происходящие при распаде молекулярного иона, связаны с удалением частицы с массой 42; образующиеся при этом ионы являются максимальными в спектрах всех 4 соединений и возникают в результате отрыва кетена, подтвержденного соответствующим метастабильным переходом.

Дальнейший распад ионов (M—42)<sup>+</sup> при электронном ударе у соединений VIII—XI осуществляется так же, как и распад молекулярных ионов для соединений IV—VII — с предварительной перегруппировкой и разрывом связей между азогруппой и ароматическим либо пиразолоновым ядром.



В итоге, при диссоциативной ионизации 4-арилазопиразолонов-5 образуются осколочные ионы Pz<sup>+</sup>, имеющие структуру А в случае соединений IV—VII и структуру Б в случае соединений VIII—XI. Структура А весьма близка к описанному в работе Ларсена (<sup>3</sup>) 1-фенил-3-метилпиразолону-5, а структура Б — к рассмотренному выше (соединение II) 1-фенил-3-аминопиразолону-5. Однако для спектров последних не характерны пики ионов с *m/e* 107, тогда как в спектрах соединений IV—XI они весьма интенсивны (у соединений V и IX эти пики особенно интенсивны, так как отвечают,

главным образом, ариламиным ион-радикалам CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>). Использование масс-спектрометрии высокого разрешения позволило получить (на примере соединения IV) точное значение массы для этого иона, равное 107,0608, соответствующее брутто-формуле C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> (вычислено: 107,0621)

и отвечают, по-видимому, иону C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH—NH. Для соединения IV можно представить два возможных пути образования этого иона: из фенилазогруппы и из пиразолонового фрагмента молекулы. В соединениях VI и VII за образование иона этой массы может быть ответственно только пиразолоновый фрагмент, тем не менее его интенсивность соизмерима с таковой для соединений IV и VIII. Из сказанного следует сделать вывод, что распад пиразолоновых структур А и Б включает перегруппировку, сопровождающуюся миграцией двух атомов водорода, и протекает с последовательным отщеплением элементов CO и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (структура А) и CO и HCN (структура Б).

Государственный научно-исследовательский и проектный институт химико-фотографической промышленности  
Москва

Получено  
7 II 1974

Московская сельскохозяйственная академия  
им. К. А. Тимирязева

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. С. Поргная, И. А. Соловьева и др., Усп. научн. фотогр., т. 8, 35 (1962).
- <sup>2</sup> J. M. Desmarchelier, R. B. Johns, Org. Mass. Spectrom., v. 2, 697 (1969).
- <sup>3</sup> E. Larsen, J. H. Quereshi, J. Möller, Org. Mass. Spectrom., v. 7, 89 (1973).
- <sup>4</sup> P. A. Хмельницкий, Е. А. Кунина и др., Хим. гетероцикл. соед., № 10, 1372 (1971).
- <sup>5</sup> P. A. Хмельницкий, К. К. Жигулев, С. Д. Соколов, Журн. орг. хим., т. 6, 2162 (1970).
- <sup>6</sup> А. П. Краснощек, Р. В. Хмельницкий, И. И. Грандберг, там же, т. 4, 689 (1968).
- <sup>7</sup> П. С. Вульфсон, В. А. Пучков, Ю. С. Некрасов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1881.
- <sup>8</sup> Ю. С. Некрасов, В. А. Пучков, Н. С. Вульфсон, ЖОХ, т. 38, 1385 (1968).
- <sup>9</sup> J. A. Völmin, P. Pachlatko, U. Simon, Helv. chim. acta, v. 52, 737 (1969).
- <sup>10</sup> К. Kobayashi, K. Hirose, Bull. Chem. Soc., Japan, v. 45, 1700 (1972).
- <sup>11</sup> К. Kobayashi, K. Kirihara, K. Hirose, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 45, 3551 (1972).
- <sup>12</sup> E. V. Brown, J. Heterocycl. Chem., v. 6, 571 (1969).
- <sup>12</sup> A. S. Bailey, I. E. Merer, J. Chem. Soc. C, 1966, 1345.