

Сильвия РАНГ, А. ТАЛВАРИ, О. ЭЙЗЕН

## МАСС-СПЕКТРЫ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

### 2. Изоалкил- и аллилциклогексены

В настоящем сообщении рассматриваются вопросы, связанные с влиянием структуры, положения и степени водородной ненасыщенности заместителя на диссоциативную ионизацию 3-изопропил-, 3-втор.бутил-, 1- и 3-изобутил- и 1- и 3-аллил-1-циклогексенов. В литературе описан масс-спектр 1-изопентил-1-циклогексена [1].

Аппаратура и методика проведения исследований приведены в работе [2]. Масс-спектры изученных соединений представлены в табл. 1, 2.

**Изоалкилциклогексены.** Сравнение данных, полученных ранее [2], с результатами настоящей работы показывает, что основные закономерности распада как у *n*-, так и у изоалкилциклогексенов при 50 эв общие, однако масс-спектры последних в некоторой степени определяются строением заместителя (табл. 1). Максимальным в спектрах изо- и *n*-алкилциклогексенов при 50 эв является пик с массой 81, обязанный отрыву заместителя от молекулярного иона. Наличие третичного углеродного атома в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положении к ядру благоприятствует разрыву  $\beta$ -связи к циклу и ведет к большему по сравнению с соответствующими *n*-алкилциклогексенами выходу ионов ( $C_nH_{2n-3}$ )<sup>+</sup>. От молекулярных ионов 3-изопропил- и -втор.бутил-1-циклогексенов отщепляются соответственно метильные и этильные группы и образуются ионы с  $m/e$  109. Такие разрывы связей у места разветвления боковой цепи специфичны для изоалкильных радикалов [3, 4]. Реакция  $138^+ = 109^+ + 29$ , которая подтверждена присутствием метастабильного иона в спектре (табл. 3), является основной для 3-втор.бутил-1-циклогексена при низких энергиях ионизирующих электронов. Параллельно протекает также разрыв  $\alpha$ -связи к циклу с миграцией водорода и без нее, в результате чего образуются ионы с  $m/e$  81 и 82. В низковольтных спектрах 3-изопропил-1-циклогексана также преобладают пики ионов с  $m/e$  81, 82 и 109, в спектрах соответствующих *n*-алкилциклогексенов — линии ионов с  $m/e$  81 и 82 (3-*n*-пропил-) и 81, 82 и 96 (3-*n*-бутил-1-циклогексен).

Вероятность образования ионов с  $m/e$  95 и 96 у 3-изопропил- и 3-втор.бутил-1-циклогексенов при 14 эв составляет 2—3%, а у их аналогов с неразветвленной цепью заместителя — 8 и 29%.

В отличие от *n*-бутилциклогексенов, для которых основной реакцией первичного распада является разрыв  $\beta$ -связи (к циклу) с миграцией водо-



Таблица 1

Масс-спектры 1-изобутил-, 3-изопропил-, 3-изобутил- и 3-втор.бутил-1-циклогексенов при 14, 20 и 50 эВ

		1-Изобутил-1-циклогексен					3-Изопропил-1-циклогексен					3-Изобутил-1-циклогексен										3-Втор.бутил-1-циклогексен																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
		Энергия ионизирующих электронов, эв																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
m/e		14		20		50		14		20		50		14		20		50		14		20		50		14		20		50																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
B	Σ	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	39	40	41	42	43	44	50	51	52	53	54	55	56	57	58	63	65	66	67	68	69	70	71	77	78																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
																																																							B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
79	2,73	0,70	8,20	1,34	25,29	3,16	3,86	1,00	11,31	3,84	25,61	6,13	6,31	1,39	10,10	2,12	26,56	4,43	4,49	1,05	9,60	2,56	25,14	5,12
80	8,92	2,27	11,70	1,91	12,04	1,50	24,12	6,22	19,04	6,47	17,22	4,12	15,25	3,36	12,80	2,68	10,27	1,71	22,76	5,31	20,51	5,50	18,47	3,76
81	47,85	12,18	100,00	16,35	100,00	12,47	76,75	19,78	100,00	34,01	100,00	23,92	93,22	30,56	100,00	20,93	100,00	16,67	75,39	17,60	100,00	26,77	100,00	20,37
82	72,73	18,52	93,81	15,33	69,57	8,68	43,86	11,30	29,20	9,94	21,71	5,19	100,00	22,05	78,91	16,52	53,11	8,85	55,48	12,95	40,81	10,93	27,70	5,64
83	4,97	1,27	6,93	1,13	5,07	0,63	4,79	1,24	3,61	1,23	3,15	0,75	8,48	1,87	7,64	1,58	5,27	0,88	5,10	1,19	3,94	1,05	2,76	0,56
84													1,08	0,24	1,02	0,22			0,95	0,22				
91					7,83	0,98					2,68	0,64					3,83	0,64					3,68	0,75
92					1,10	0,14																		
93	1,28	0,33	4,50	0,74	9,64	1,20					1,16	0,28	3,68	0,81	4,50	0,94	5,00	0,83					1,84	0,38
94	4,63	1,18	7,41	1,20	6,62	0,83	0,93	0,24					4,86	1,07	4,70	0,98	3,12	0,52						
95	44,02	11,21	96,9	15,84	95,65	11,93	7,47	1,92	5,30	1,81	4,87	1,16	50,85	11,21	52,64	11,02	43,96	7,33	2,42	0,56	2,34	0,62	2,48	0,51
96	30,62	7,80	42,81	6,99	33,18	4,14	5,90	1,52	3,04	1,01	2,35	0,56	35,59	7,85	29,03	6,07	19,23	3,21	6,63	1,55	5,11	1,38	3,68	0,75
97	2,73	0,70	3,94	0,63	3,02	0,38	12,19	3,14	7,51	2,54	6,74	1,61	11,86	2,62	10,81	2,26	8,05	1,34	1,30	0,30				
98							2,00	0,51					3,15	0,70	2,40	0,49	1,63	0,27	1,79	0,42	1,54	0,39	1,56	0,32
107							2,13	0,55	1,30	0,44	1,07	0,26							3,06	0,71	1,31	0,34	1,06	0,22
108													2,08	0,46	2,03	0,43	1,70	0,28	100,00	23,34	62,4	16,61	43,86	8,94
109	1,39	0,36	2,01	0,33	1,65	0,21	24,13	6,22	16,64	5,65	12,35	2,96	3,29	0,72	2,40	0,50	1,63	0,27	14,02	3,27	7,2	1,92	4,97	1,01
110	1,39	0,36	1,64	0,27	1,13	0,14	4,33	1,11	2,80	0,94	2,01	0,48	2,63	0,58	2,11	0,44	1,56	0,26	0,95	0,22				
111													1,68	0,37	1,30	0,27								
121																								
122							7,86	2,03	1,31	0,44														
123							2,36	0,61	1,90	0,65	1,48	0,35	5,91	1,30	5,50	1,16	3,48	0,58	3,97	0,93	2,31	0,62	1,66	0,34
124							100,00	25,77	26,20	8,89	15,35	3,67	1,28	0,28										
125							10,61	2,73	3,41	1,16	1,95	0,47												
136													3,68	0,81	1,81	0,38			2,85	0,67				
137													1,58	0,35	1,44	0,30	1,07	0,18						
138	100,00	25,46	75,04	12,26	31,31	3,90							42,37	9,34	23,61	4,94	12,77	2,13	62,59	14,61	26,31	7,04	14,36	2,93
139	9,57	2,44	7,80	1,27	3,24	0,40							3,55	0,78	2,11	0,44	1,35	0,23	6,88	1,61	2,50	0,67	1,56	0,32
W M	27,89		12,53			4,30	28,27		9,72		4,00		10,10		5,34		2,36		16,21		7,71		3,24	



Масс-спектры 1- и 3-аллил-1-циклогексенов при 14, 20 и 50 эВ

Таблица 2

m/e	1-Аллил-1-циклогексен						3-Аллил-1-циклогексен					
	Энергия ионизирующих электронов, эВ											
	14		20		50		14		20		50	
	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ	B	Σ
26					1,25	0,27					8,10	3,35
27					15,76	3,39						
28					0,91	0,20						
29					5,25	1,13					2,28	0,94
38					1,04	0,22						
39					23,40	5,03					13,36	5,53
40					3,94	0,85					1,69	0,70
41					23,88	5,13					14,98	6,20
42			2,70	0,94	1,63	0,35			1,90	1,25		
43					1,16	0,25						
50					1,80	0,39						
51					7,16	1,54						
52					4,45	0,96					0,88	0,36
53					18,63	4,00					3,29	1,36
54			3,61	1,28	5,25	1,13			3,20	2,17	2,02	0,84
55	0,87	0,27	2,40	0,83	6,69	1,44					13,36	5,53
63			2,01	0,71	2,14	0,46					1,55	0,64
65					8,12	1,74					2,91	1,21
66			1,01	0,35	5,73	1,23					0,78	0,32
67			2,24	0,77	17,67	3,80					3,67	1,52
68			7,02	2,48	13,85	2,98					2,40	1,00
77			3,91	1,37	5,73	1,23			1,02	0,68	2,78	1,15
78			3,61	1,28	18,63	4,00						
79			2,70	0,94	6,21	1,33			1,30	0,88	8,50	3,52
80			36,80	12,98	62,07	13,33					2,15	0,89
81			18,02	6,34	17,67	3,80			11,60	7,82	24,62	10,19
82			100,00	35,22	100,00	21,48			7,1	4,76	7,69	3,19
83			6,60	2,31	7,16	1,54			100,00	67,56	100,00	41,41
91			4,14	1,46	12,90	2,77			6,30	4,22	6,48	2,68
92					2,14	0,46					2,40	1,00
93			16,20	5,69	16,72	3,59						
94			7,04	2,48	6,21	1,33			1,02	0,71	1,27	0,53
95			1,01	0,35	1,37	0,29						
105					1,63	0,35						
107			13,10	4,62	12,42	2,67						
108			1,34	0,45	1,11	0,24						
120												
122			35,10	12,36	26,32	5,65						
123			2,90	1,03	2,48	0,53			6,02	4,11	5,44	2,25
124												
W <sub>M</sub>	31,36	0,28	13,37	0,28	6,18	0,28	10,10	0,81	4,48	0,81	2,44	0,81



Таблица 3

Метастабильные ионы в масс-спектрах изоалкил- и аллилциклогексенов

$m^*$	$m_p^*$	Переход	Боковая цепь и ее положение					
			3-Изо-пропил	3-Втор.бутил	Изобутил		Аллил	
					1	3	1	3
24,4	24,4	69+ = 41+ + 28	+					
29,5	29,5	57+ = 41+ + 16		+				
34,7	34,7	81+ = 53+ + 28	+	+		+	+	+
36,5	36,4	83+ = 55+ + 28	+		+			
37,1	37,1	41+ = 39+ + 2	+	+	+	+	+	+
39,1	39,1	43+ = 41+ + 2	+		+	+		
41,2	41,2	109+ = 67+ + 42	+	+				
46,8	46,8	96+ = 67+ + 29				+		
47,3	47,3	95+ = 67+ + 28			+	+		
48,8	48,7	138+ = 82+ + 56		+	+	+		
52,5	52,5	122+ = 80+ + 42					+	+
54,3	54,2	124+ = 82+ + 42	+					
54,7	54,7	82+ = 67+ + 15		+	+	+		
58,3	58,3	107+ = 79+ + 28					+	
63,1	63,1	67+ = 65+ + 2			+	+		
68,3	68,3	96+ = 81+ + 15			+	+		
70,9	70,9	122+ = 93+ + 29					+	+
72,4	72,4	122+ = 94+ + 28					+	
72,8	72,8	124+ = 95+ + 29	+					
75,0	75,1	79+ = 77+ + 2	+	+	+	+		
77,1	77,0	81+ = 79+ + 2	+	+	+	+	+	+
86,0	86,1	138+ = 109+ + 29		+				
89,0	89,0	93+ = 91+ + 2			+	+	+	
91,1	91,0	95+ = 93+ + 2			+			

 $m^*$  — обнаружено в спектре,  $m_p^*$  — рассчитано.

рода, у изобутилциклогексенов при низких энергиях преобладает разрыв  $\alpha$ -связи с перегруппировкой водорода (табл. 1). Последняя реакция, которая подтверждена метастабильным переходом (табл. 3), является, по-видимому, перегруппировкой Мак Лафферти для 3-изомера. Наличие третичного водородного атома в  $\beta$ -положении к ядру, с одной стороны, и менее подвижного первичного водородного атома в  $\gamma$ -положении, с другой, ведет при низких энергиях к преимущественному образованию ионов с  $m/e$  82 (73 и 100% для 1- и 3-изомеров при 14 эв соответственно) и к меньшему выходу ионов с  $m/e$  96 (31—36%) при распаде изобутилциклогексенов. Вероятность образования ионов с  $m/e$  82 при распаде 1- и 3-н-бутилциклогексенов при 14 эв составляет 31 и 54%, а ионов с  $m/e$  96 — 63 и 100% соответственно. Распространенность ионов с  $m/e$  95, в спектрах изобутилциклогексенов в 2—3 раза больше, чем у соответствующих н-бутилциклогексенов, что согласуется с общеизвестным правилом о предпочтительном отрыве алкильной группы с изостроением.

При распаде циклогексеновых углеводородов с разветвленным радикалом, присоединенным к кольцу, образуется больше алкильных ионов ( $C_nH_{2n+1}$ )<sup>+</sup> по сравнению с соединениями с неразветвленным радикалом (значения  $\Sigma 43$  соответственно 3,5—5 и 1,2—1,7%).

В циклогексановом ряду разветвление заместителя приводит к заметному уменьшению стабильности молекулярного иона  $W_M$ , а в ряду алкилциклогексенов это проявляется в меньшей мере. У 3-изопропил-1-циклогексена  $W_M$  несколько выше, чем у 3-н-пропил-1-циклогексена, а у 3-бутилциклогексенов увеличивается в ряду: 3-изобутил- < 3-втор.бутил- < 3-н-бутил-1-циклогексены.

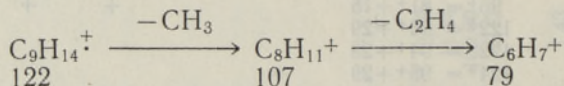


В рассматриваемом ряду изоалкилциклогексенов устойчивость молекулярного иона уменьшается с увеличением молекулярной массы исследуемого соединения. Значение  $W_m$  у 1-изобутил-1-циклогексена, аналогично *n*-бутилциклогексенам, примерно в 2 раза больше, чем у 3-изомера.

Количественные различия в спектрах изо- и *n*-алкилциклогексенов более заметны при низких энергиях ионизирующих электронов.

**Аллилциклогексены.** Основной реакцией распада аллилциклогексенов является отрыв заместителя от молекулярного иона, что в 2 раза с большей вероятностью протекает для 3-изомера (табл. 2). Высокий выход ионов с  $m/e$  81 (41% от полного ионного тока) при распаде 3-аллил-1-циклогексена определяется высокой вероятностью разрыва  $\alpha$ -связи к циклу находящейся одновременно в  $\beta$ -положении к двойной связи как цикла, так и заместителя. При распаде аллилциклогексенов образуется мало перегруппировочных ионов с  $m/e$  82, появление которых служит основным первоначальным актом распада *n*-пропилциклогексенов.

Второй по интенсивности пик в спектрах аллилциклогексенов соответствует ионам с  $m/e$  79. Возможный путь их образования, подтвержденный наличием метастабильного пика в спектре (табл. 3), заключается в отрыве этилена от иона с  $m/e$  107, образующегося при отщеплении метильного радикала от молекулярного иона, согласно реакциям:



Ионы с  $m/e$  93 и 107, а также ионы  $(\text{C}_7\text{H}_x)^+$  и  $(\text{C}_8\text{H}_x)^+$  образуются в заметных количествах лишь при распаде 1-аллил-1-циклогексена.

Образование ионов с  $m/e$  107 и 93 из молекулярного иона протекает, по-видимому, путем разрыва  $\beta$ -связи цикла с перегруппировкой водорода и отщепления метильного или этильного радикалов соответственно.

Участие в распаде ретродиенового механизма, приводящего к возникновению ионов с  $m/e$  94 (в спектре имеется соответствующий метастабильный пик), незначительно.

Наличие двойной связи в боковой цепи ( $n_c=3$ ;  $n_c$  — число атомов углерода в боковой цепи) не изменяет стабильность молекулярного иона у 1-изомеров. Структурные особенности 3-аллил-1-циклогексена обуславливают меньшую стабильность его молекулярного иона по сравнению с ионом 3-*n*-пропил-1-циклогексена.

**Выводы.** Основные закономерности диссоциативной ионизации, установленные для *n*-алкилциклогексенов, действительны и для соединений с разветвленной боковой цепью. При фрагментации изоалкилпроизводных появляются новые реакции, соответствующие расщеплению углерод—углеродных связей у места разветвления боковой углеродной цепи.

Фрагментация 3-изопропил- и 3-втор.бутил-1-циклогексенов характеризуется интенсивным отщеплением соответственно метильного и этильного радикалов от молекулярного иона, а 1- и 3-изобутил-1-циклогексенов — изопропильной группы. У изобутилциклогексенов при низких энергиях электронов преобладает разрыв  $\alpha$ -связи с перегруппировкой водорода.

Основной реакцией распада молекулярных ионов аллилциклогексенов является разрыв  $\alpha$ -связи к циклу, который вызван у 3-изомера двойной аллильной позицией разрываемой связи. Это обуславливает и значительно меньшую стабильность 3-изомера. Образование перегруппировочных ионов с  $m/e$  82 в данном случае проявляется слабее, чем у *n*-пропилциклогексенов.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Mayer K. K., Djerassi C., OMS, 5, 817 (1971).
2. Ранг С., Талвари А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 23, 3 (1974).
3. Будзикович Г., Джерасси К., Уильямс Д., Интерпретация масс-спектров органических соединений. М., 1966.
4. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А., Масс-спектрометрия в органической химии. М., 1972.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
13/II 1974

Silvia RANG, A. TALVARI, O. EISEN

## ASENDATUD TSÜKLOHEKSEENIDE MASSISPEKTRID

## 2. Isoalküül- ja allüülsüklohekseenid

Võrreldakse 3-isopropüül-, 3-sekundaarbutüül-, 1- ja 3-isobutüül- ja 1- ja 3-allüül-1-tsüklohekseenide massispektreid, kui ioniseerivate elektronide energia väärtus on 10–50 eV, ja selgitatakse kõrvalahela struktuuri ja asendi mõju nimetatud ühendite dissotsiatiivsele ionisatsioonile elektroni löögi toimet. Ilmneb, et kõrvalahela struktuuril on suur mõju nimetatud ühendite lagunemisele. Iso- ja *n*-alküülsüklohekseenide massispektrid on sarnased, kuid ioonide  $(C_nH_{2n-3})^+$  hulk isoalküülsüklohekseenide  $C_9$  —  $C_{10}$  puhul oleneb hargnemiskohast kõrvalahelas. Iso- ja *n*-alküülsüklohekseenide  $C_9$  —  $C_{10}$  primaarsed lagunemisreaktsioonid on erinevad.

Allüülsüklohekseenide ja sama süsinikuarvuga *n*-alküülsüklohekseenide massispekt-rid erinevad, kuigi nende maksimaalne piik on sama ( $m/e$  81).

Tsüklohekseenirea süsivesinike puhul ei muutu molekulaarse iooni stabiilsus  $W_M$  märgatavalt kõrvalahela hargnemisel. 1-isomeeride  $W_M$  väärtused on reeglina suuremad kui 3-isomeeridel.

Isomeersete ühendite massispektrid on lähedased. Kvantitatiivsed erinevused spektri-tes, mis enamikul juhtudel on suuremad ioniseerivate elektronide energia väikeste väärtuste korral, võimaldavad isomeere identifitseerida.

Silvia RANG, A. TALVARI, O. EISEN

## MASS SPECTRA OF SUBSTITUTED CYCLOHEXENES

## 2. Isoalkyl- and allylcyclohexenes

Mass spectra of 3-isopropyl-, 3-sec.butyl-, 1-and 3-isobutyl-, 1- and 3-allyl-1-cyclohexenes have been investigated at energies of bombarding electrons of 10–50 eV. Mass spectra of monosubstituted cyclohexenes, significantly determined by the structure of a substituent, are similar for *n*- and isoalkylcyclohexenes at 50 eV. The yield of the ions  $(C_nH_{2n-3})^+$ , produced by the cleavage of the  $\beta$ -C-C-bond to a cycle of isoalkylcyclohexenes  $C_9$  —  $C_{10}$ , depends on the position of the branched carbon atom in the side chain. The primary fragmentation reactions for *n*- and isoalkylcyclohexenes  $C_9$  —  $C_{10}$  are different. Allylcyclohexenes, on the one hand, and *n*-alkylcyclohexenes with the same number of carbon atoms in a molecule, on the other, give different spectra, despite their common base peak at  $m/e$  81.

In the series of alkylcyclohexenes, the branching in the side chain does not markedly affect the molecular ion stability  $W_M$ . 1-isomers, as a rule, have higher  $W_M$  values than the 3-isomers.

The regularities discovered may be used for identifying the hydrocarbons of cyclohexene series.