ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 25 ХИМИЯ \* ГЕОЛОГИЯ. 1976, № 4

УДК 543.51: 547.51

Сильвия РАНГ, А. ТАЛВАРИ, О. ЭЙЗЕН

# МАСС-СПЕКТРЫ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

## 3. Циклогексил-, фенил- и бензилциклогексены

В настоящем сообщении рассматриваются вопросы, связанные с влиянием структуры, положения и степени водородной ненасыщенности заместителя на диссоциативную ионизацию 1- и 3-циклогексил-, 1- и 3-фенил- и 1- и 3-бензил-1-циклогексенов. В литературе имеется описание спектров 1-, 3- и 4-фенил-1-циклогексенов [¹].

Аппаратура и методика проведения наших исследований приведены в [2]. Масс-спектры изученных соединений представлены в табл. 1—3.

Заместители с циклической структурой (циклогексил, бензил, фенил) обусловливают специфические процессы распада, различающиеся направлением фрагментации циклогексеновых углеводородов с алифатической боковой цепью. Влияние циклического заместителя определяется в основном его массой, водородной ненасыщенностью и положением.

Производные с циклическим заместителем из-за значительной стабильности циклических структур обладают бо́льшей устойчивостью молекулярных ионов по сравнению с соответствующими  $\mu$ -алкилциклогексенами. Например, значения  $W_M$  у 1- и 3-циклогексилциклогексенов примерно в 2 раза больше, чем у соответствующих  $\mu$ -гексилциклогексенов, при этом стабильность 1-изомера, как и у  $\mu$ -алкилциклогексенов, всегда выше стабильности 3-изомера.

Основной процесс распада циклогексилциклогексенов, который, вероятно, протекает путем разрыва связи между двумя циклами с перегруппировкой водорода, ведет к образованию ионов с m/e 82. Этот специфический процесс сопровождается характеристическими реакциями фрагментации циклогексеновых и циклогексановых углеводородов с образова-

нием ионов с m/e 81 и 83 соответственно (табл. 1).

По сравнению с 3-изомером при распаде 1-циклогексил-1-циклогексена образуется в 2 раза больше (20% от полного ионного тока) ионов  $C_7$ — $C_{10}$ . В спектрах циклогексилциклогексенов при 50 эв преобладают пики ионов ( $C_nH_{2n-1}$ )+ с m/e 41, 55, 83, ( $C_nH_{2n-3}$ )+ с m/e 67, 81, 95, ( $C_nH_{2n-2}$ ) с m/e 82, 96 и ион ( $C_6H_7$ )+ с m/e 79, суммарные интенсивности которых составляют 54 (1-изомер) и 65% (3-изомер).

Наиболее вероятные пути образования некоторых ионов, подтвержден-

ные метастабильными переходами, приведены в табл. 4.

8
60
20
-
_
20
14
-
при
=
8
0
e
5
ē
тоге
5
X
=
_
1
Z
огекс
e
0
5
=
3
3-
-
-
-
70
D
T
e
E
J
2
V
~

14	S S	8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8		50 0,14 1,49 0,19 1,54 2,17 0,34 6,22 0,31 0,42 0,41 0,47 0,37 1,83 1,54 1,	50 1,49 1,49 1,49 1,49 1,54 1,54 1,54 1,54 1,54 1,54 1,83 1,83 1,83 1,83 1,83 1,83 1,83 1,83 1,83 1,64 1,
	8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	19-9-0-40 10±1	3 19 19 2 2 1988X	0,14 0,19 1,49 0,19 1,54 0,34 6,22 0,31 0,41 0,37 1,83	6 7 7 6 7 1,28 1,49 1,49 1,54 1,54 1,54 1,54 1,54 1,54 1,54 1,54
- 48	8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	73-7-0-40 0	-112 FDE 2 PASSE	0,14 1,49 0,19 1,54 1,54 1,54 0,34 6,22 0,31 0,41 0,41 1,83 1,54	6 7 1 1,28 0,14 1,35 1,49 1,54 1,54 1,54 1,54 1,54 1,54 1,54 1,54
8	9983888899 = 88	ageigian-iro isli	12 FEE 8 FEERE	0.14 1,49 0,19 0,34 0,34 0,41 0,37 1,83 1,54	1.28 0,14 13,35 1,49 1,49 13,87 1,54 19,52 2,17 3,02 6,22 2,17 3,81 6,22 2,17 3,88 0,41 3,29 0,37 16,44 1,83 15,424 6,03
4.6	ne-see -ep			0,14 0,19 0,19 0,34 0,31 0,31 1,83 1,54	1,28 13,35 1,49 13,87 19,52 3,02 2,17 3,02 6,22 2,17 3,81 0,31 3,88 0,41 16,44 1,83 16,44 1,83 1,54 5,424 6,03
48	aldimaco — min			0,19 0,34 0,31 0,37 1,83 1,54	1,70 1,70 19,52 19,52 2,17 3,02 55,93 6,22 2,76 0,31 3,68 0,41 3,29 16,44 1,83 13,87 1,54 54,24 6,03
	ale to a			1,54 0,234 0,31 0,42 0,41 1,83 1,54	13.87 19.52 3.02 55.93 6.22 2.76 0.31 3.81 0.42 3.68 0.41 3.29 0.37 16.44 13.87 1.54 54.24 6.03
	- en c	7.0		0.34 0.331 0.42 0.31 0.37 1.83 1.54	3,02 3,02 3,02 2,76 2,76 3,81 3,29 0,41 3,29 0,41 1,64 1,83 1,84 1,83 1,54 5,424 6,03
	20 = 20 p	7,7		6,22 0,31 0,42 0,37 1,83 1,54	55,93 6,22 2,76 0,31 3,81 0,42 3,88 0,41 3,29 0,37 16,44 1,83 13,87 1,54 5,424 6,03
	23	9 10 IV		0,31 0,42 0,37 1,83 1,54	2,70 3,88 3,68 3,29 16,44 13,87 54,24 6,03 9,76 0,31 1,54 1,54 1,54 0,31
	23	1021		0,41 0,37 1,83 1,54	3.68 0,41 3.29 0,37 16,44 1,83 13,87 1,54 54,24 6,03
	053	1024		1,83	16,44 1,83 13,87 1,54 54,24 6,03
	05				54,24 6,03
		4	22	6,03 0,31 0 19	
1.5			0,97		8,73
2,95 35,41	9,34	6		8,86	8,86
	,04 10,0	4		0,51	4.60 0.51
			0,23		2,10
			2,17		19,52
	23	_		6,22	55,93 6,22
	,84	15		3,08	27,74 3,08
	00,40	1001	100	1,35	00,10
10.77 52.30	60	34,09	18	5,65	5,65

13	0,42 1,58 0.23	0,75	0,85 0,75 0,22	0,17	0,48 0,52 0,42		0,63	0,17	0,16	77,0	4,09		1,49
12	3,03	3,66 3,44 3,45	6,17 5,44 1,57	1,24	3,45 3,77 3,03		4,60	3.56	1,18	00,1	29,69		8
- 11	0,69	0,64	1,73		0,65		1,17	0,29	0,29	0,41	7,70		8,60
- 10	2,81	3,50	7,10 6,20		2,60 4,43 2,81		4,80	1,24	1,22	1,10	31,54		œ,
6	0,63	0,78	2,23		0,44 1,17 0,73		1,17	0,42	0,49	0,50	22,97		41
8	1,93	2,47	7,05		1,39 3,70 2,31		3,70	1,34	1,55	1,79	72,73		25,4
7	0,29	2,80 1,37 1,49	1,37 1,09 0,11	0,13	0,14 0,97 0,76	0,10	1,66	0,25	0,26	0,29	5,65		6,20
9	2,63 17,98 3.49	25,17 12,33	12,33 9,76 1,00	3,42	13,35 8,73 6,83	0,92	14,90	2,34	2,37	2,03	50,85		6,
5	0,45	2,23	2,50		1,75 1,91 1,06		2,39	0,44	0,49	0,53	11,62		2,95
4	2,10	9,71	11,45 9,70	ne la necla	8,04 8,70 4,94		10,93	2,03	2,20	2,44	53,10		12
3	0,39	0,58	2,45		0,83 1,99 0,99		1,99	0,58	0,69	0,69	33,88	0,36	37,96
2	1,14	1,71 4,39	8,55 7,22		2,44 2,93		5,88	1,71	2,03	2,03	100,00	1,06	37
-	91	93	96 97 98	105	108	115	121	123	136	162	164	166	WM

Масс-спектры 1- и 3-фенил-1-циклогексенов при 14, 20 и 50 эв

Таблица 2

1000	1,24	0.43	N	13	0,18	0,21 0,33 0,10	0,18 0,08 0,14 0,21 0,30	0,52 0,653 0,652 0,10	0,92	0,37 0,37 0,11 0,11	0,00	0,13 0,65 2,91	1,49
1 1508	11.00	20	В	12	1,69	11,44 1,89 3,07 0,93	1,44 8,58 8,58 1,29 2,78	20,58 20,58 6,00 0,93 - 89	8,48 8,48 8,68	13,72 3,36 10,86 1,02	0,93 1,38 78	3,51 6,00 26,87	13,72
иклогексе	18.800	10.01	M	11		0,50				0,37		888	0,36
3-Фенил-1-циклогексен	8.00	20	В	10		1,80				1,31 5,10		828	2,51
S S S S S S S S S S S S S S S S S S S	нов, эв	14	Σ	6						0,70			
	Энергия ионизирующих электронов,	Total Brown	В	8						1,29			
100000000000000000000000000000000000000	онизирующ	and Sanger	N	7	0,18	0,22 0,43	0,15 0,70 0,16 0,57	0,45 0,58 0,53 0,13	0,18 0,93 0,57	0,36	0,15	0,38	1111
ı	Энергия ис	50	B	9	1,25	7,54 1,51 2,92	1,03	2,07,08 2,08 3,63 8,63 8,63	6,31 3,86	2,46 7,54	1,00	2,57 4,56 19,61	7,54
1-Фенил-1-циклогексен	No. of the last of		M	5		0,32				1,56	0,59		0,64
1-Фенил-1-	Sa Parkannan	20	В	4		1,10				5,21	2,03		2,21
821	1		N	3						0,40 0,79	0,44		3
11752	1,100	14	В	2						0,65	0,73		200
128	- lui	la l	123	I I	26	38,68,7	24444 54444 554444	50 52 53 54 53 54	628	886	73 73 73	77.	79

			000	4,5	0,0	0,9	2,4	0,6	0,0	7,57	2,05	0,25	1,43	4,71	9,41	0,99	0,10	0,52	5,55	0,90	0,1	0,1	0,48	0,54	0.4	0.57	1,2	10,6	1,36	The state of
12	13,15	1,11	6,44	39,62	3,51	8,48	8,04	5,56	1,07	69,81	18,87	2,31	13,15	43,40	86,79	9,15	7.46	4,83	50,94	8,34	1,34	1.42	4,39	4,97	3.95	4 97	11,44	98,11	12,58	11 84
0.00	2,25	70,0		1,60			2.45	0,61		3,30	2,20	0,28	0,33	2,10	14,15	1,50	0.46	0,47	9,07	1,60			-	0,38	0.57	1,0	2,31	27,66	3,30	
10	8,12	1,20		5,80			8.91	2,24		11,90	8,03	1,02	1,24	7,60	51,20	5,41	1 70	1,74	32,80	5,81				1,40	9.91	5,51	8,30	100,00	11,90	30.65
6	1,53			0,31			1.21	0,45		0,36	0,85			0,58	10,41	66'0		78.87	6,49	1,21				21.6	0,10	3,68	8 3011	54,16	6,31	D 10 00 10 0
∞	2,82			0,58			2.24	0,83		99'0	1,57			1,08	19,23	1,82			11,98	2,24				60 2	1.16	6.80	0,00	100,00	0 78	60.47
7	1,55	0,16	69'0	4,20	0,34	1,33	0,74	0,21		7,52	1,11	0,20	1,55	5,53	10,39	0,87	0,14	0,45	6,41	0,63			0,27	0,26	0,13	0.15	0,88	14,65	1,55	
9	10,56	1,07	4,68	28,66	2,34	9,05	5,03	1,40		51,28	13,58	1,39	10,56	37,71	70,49	5,96	5,93	3,04	43,74	4,33			1,87	1,75	1,29	1,10	6.03	100,00	10,56	16.08
2	2,35			1,72			2.04			3,91	2,35		0,40	2,35	15,24	1,41		0,55	10,36	1,09						0.40	2,35	29,87	3,44	
4	7,50			5,80			6.80			13,11	7,50		1,31	7,50	51,05	4,71		1,80	34,71	3,63						130	7,50	100,001	11,51	32.98
3	1,89			0,41			0.94				08'0			000	9,21	0,94			7,63	0,94				0.40	0,43	0.71	2,11	60,81	6,84	
2	3,10			0,68			1.55				1,32			8.08	15,15	1,55			12,55	1,55				180	10,01	116	2.6	100,00	11,25	67.66

Масс-спектры 1- и 3-бензилциклогексенов при 14, 20 и 50 эв

Таблица 3

	1		1	1 1									ADDING N
97.0			M	13	2,06 0,86 0,74	3,65 0,41 4,31	0,56 0,37 1,72	3,48 0,28 0,71	0,86 0,28 4,65 0,74	0,39	0,46		2,29 0,80 4,98
raio I	200	20	В	12	8,50 3,54 3,07	15,07 1,69 17,81	2,30 7,09	14,38 1,15 2,94	3,54 1,15 19,18	1,60	1,92		9,45 3,31 20,55
логексен	N T N	23388	M	11.				0,57		0	0,68		2,65
3-Бензилциклогексен	20.00	20	В	10				1,52		38,08	1,83		7,04
3	эонов, эв	14	N	6							0,47		
	Энергия ионизирующих электронов,	T-INNES	В	00						300	0,00		- 00
The state of the s	ионизирую	50	N	7	0,18 0,26 0,90 1,3	2,50 0,40 0,21 0,21 13,1	0,11 0,42 1,89 0,62	0,17	0,19 0,40 3,18 0,55	0,60	0,10	0,30	2,15 1,11 2,80
888	Энергия	E Post	В	9	1,50 14,23 2,11 7,26	26,34 23,20 21,08 1,71	0,92 3,42 15,28 4,98	1,35	10,01 3,28 25,82 4,41	1,06	1,00	2,42	17,39 8,96 22,66
эгексен	SE S	He BIG	Σ	5	вного нар Врасто в Встыцу пр			0,24	0,24	0,42			2,38
1-Бензилциклогексен	IM SMI	20	В	4				1,08	1,08	1,85			10,61
1-E	NOI ASS	10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 1	N	3									0,47
STATUTE TO THE PERSON NAMED IN	DAS AS A	14	В	2									1,11
CALL	0,000	- alm	en diagonal	10	26 27 28 29 29	40 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	50 50 50 50	55 45 55	66 65 65 65 66	67	74	75	77 78 79

13	13,36 24,22 1,60 0,62	12,95	0,33	0,46	1,03 0,28 0,31	0,23 0,68 0,63 0,19	0,22			1,14 0,16	1.30
12	55,17 100,00 6,61 2,55	53,45 6,61	1,34	1,92	4,25 1,15 1,28	0.96 2,81 2,62 0,77	0,89			4,72	10 52
Н	31,31 37,57 2,43	11,40		89,0		0,40				3,15	3 59
10	83,33 100,00 6,47	30,35		1,80		1,05				8,37	
6	52,74 25,72 1,60	5,26		0,82						8,05	06.0
∞	100,00 48,76 3,03	9,96		1,56						15,26 2,19	0
7	4,34 12,34 0,81 1,04	11,39 1,43 0,24	0,63	5,84	0,12 4,52 1,17 1,63 0,44	0,12 1,04 3,06 4,34 1,82 0,67	0,14 0,83 0,44 1,04 0,49	0,15	0,13	0,23 5,28 0,74	00
9	35,14 100,00 6,55 8,43	1,65 92,31 11,59 1,92	5,99 5,98 5,98	47,37 6,27	1,00 36,67 9,48 13,17 3,56	0,94 8,43 24,76 35,14 14,75 5,41	1,12 6,69 3,56 3,40 3,99	1,22	1,04	1,85 42,78 5,98	L.
5	10,07 22,44 1,49	10,35	01,1	10,64	0,67 0,51 1,49 0,62	0,62 4,07 2,78 1.02	1,29	100	16,0	0,32 0,32 15,93 2,28	10
4	44,85 100,00 6,63	46,13 7,51 1,14	4,09	47,42 5,37	2,99 2,27 6,63 2,75	2,75 18,12 12,37 4.54	5,74	10.1	16,1	1,14 1,43 70,97 10,16	10 01
3	10,53 13,30 0,88	4,78	0,83	7,84 0,83		1,65 2,07 0.54	0,72	00 1	290	0,52 41,85 6,10	
2	25,16 31,78 2,10	11,42 2,22	1,98	18,72		3,95 4,94 1.30	1,73	10 0	1 54	1,23	0,94
259	880 882 889	925 63	94 03	04	15 115 117 18	126 127 128 130	39 441 442 44	52	19	72 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	/4 w

Таблица 4
Метастабильные ионы в масс-спектрах циклогексил-, фенили бензилциклогексенов

итэрвия.	DE TOO	Кондопровов облажения	Бо	оковая	цепь і	и ее по	ложен	ие
m*	$m_p^*$	Переход	Циклог	ексиа	Фе	нил	Б	ензил
EGN MEN	C.E. B. D. S. C.	н-1 внои отопиваума	1	3	onto.	3	1	3
25,1	25,1	67+= 41++26	most aroo					
33,8	33,8	$80^+ = 52^+ + 28$	HOMOLOWN				+	+
34.7	34,7	81+=53++28					400	OHHOGT
36,5	36,4	83+=55++28	VEHICE+0	411				
37,1	37,1	41+=39++2	Hommo +	ant-do			nit ny	ment p
38,2	38,2	∫ 172 <sup>+</sup> = 81 <sup>+</sup> +91 )					THE REAL PROPERTY.	
		(104+=63++41)					ON IND	
41,2	41,2	$109^+ = 67^+ + 42$	+	+				
46,4	46,4	91+=65++26	duo nonzi		+11	X + 111		
46,8	46,8	96+=67++29	STRICKLY					
47,3	47,3	$95^+ = 67^+ + 28$	onemoniero	STOLER B				
54,3	54,2	124+=82++42	+ +	Timo				
56,2	56,2	$164^{+} = 96^{+} + 68$ $67^{+} = 65^{+} + 2$	T. T.					
63,1 68,3	63,1 68,3	$96^+ = 81^+ + 15$	+				T	
71,1	71,1	164 + = 108 + + 16	HE SOM OTOR	T			BETHE	
75,0	75,1	79+=77++2	потексено	au Tura				+
77,1	77,0	81+= 79++ 2	+	1			THE	ver a
89,3	89,3	164+=121+43	SX ROTHE	88400			H-Gell	повон
96,8	96,8	$172^+ = 129^+ + 43$	nout Stale	N. In Italia			+	
98,3	98,3	172+=130++42					+	
105,3	105,3	158+=129++29			+	+		
107,0	107,0	158+=130++28		resquo	+	00440		
111,1	111,1	164+=135++29	MOSH +MI	111400				
112,8	112,8	143 + = 127 + + 16					HIPTE!	HERHH
113,6	113,6	142+=127++15					mutan	h. sta . I

 $m^*$  — обнаружено в спектре,  $m_p^*$  — рассчитано. 1 и 3 — 1- и 3-изомеры.

Влияние бензольного ядра на фрагментацию определяется его расстоянием от циклогексенового кольца. Его непосредственное присоединение к циклогексеновому кольцу приводит к своеобразному распаду фенилциклогексенов (табл. 2). Введение СН<sub>2</sub>-группы между циклогексеновым и фенильным кольцами сопровождается уменьшением влияния последнего на распад молекулы. В масс-спектрах бензилциклогексенов (табл. 3) основными являются характеристические для циклогексеновых углеводородов ионы с m/e 81, образующиеся, по-видимому, в результате разрыва  $\alpha$ -связи (к циклогексеновому ядру). При более высоких энергиях с этой реакцией начинает конкурировать другая — образование ионов тропилия с m/e 91. На первом этапе распада молекулярного иона преобладает образование ионов с т/е 80 и 81. В области массовых чисел 100—150 в спектре 1-бензил-1-циклогексена присутствуют группы достаточно интенсивных линий с преобладанием ионов с т/е 104, 115, 129 и 143. Образование некоторых из них подтверждается наличием метастабильного иона в спектре (табл. 4). В спектре 3-бензил-1-циклогексена линии в указанном участке спектра практически отсутствуют.

У 1-изомеров бензилциклогексенов интенсивность пиков молекулярных ионов в 9 раз и значения  $W_{M}$  в 5 раз больше, чем у 3-изомеров.

Специфичность распада исследованных соединений отражается также на форме кривых распределения интенсивностей по числу атомов углерода в ионах.

#### Выводы

Характер масс-спектров циклогексеновых углеводородов определяется структурой, положением, степенью водородной ненасыщенности заместителя.

Производные циклогексенов с циклическими заместителями обладают бо́льшей устойчивостью молекулярного иона, чем соответствующие *н*-ал-килциклогексены. Стабильность молекулярного иона 1-изомера, как пра-

вило, больше, чем стабильность молекулярного иона 3-изомера.

При распаде молекул циклогексилциклогексенов под действием электронного удара образуются в основном осколочные ионы с *m/e* 82, что соответствует формальному разрыву С—С-связи между двумя циклами с перегруппировкой водорода, с одной стороны, и ионов, характерных для

н-алкилциклогексанов и н-алкилциклогексенов, с другой.

Влияние бензольного кольца на процесс диссоциативной ионизации монозамещенных циклогексенов определяется его расстоянием от циклогексенового кольца. В результате своеобразного механизма распада фенилциклогексенов, заключающегося, вероятно, в разрушении циклогексенового кольца, образуются преимущественно ионы  $(M-C_1)^+$ ,  $(M-C_2)^+$ ,  $(M-C_2)^+$ ,  $(M-C_3)^+$ , (M-C

При распаде бензилциклогексенов при высоких энергиях электронов в результате разрыва С—С-связи между двумя группами (циклогексеновой и бензильной) образуются характеристические для циклогексеновых углеводородов ионы с m/e 81, с одной стороны, и характеристические для ароматических углеводородов ионы с m/e 91, с другой. При низких энергиях электронов образуются в основном осколки с m/e 80 и 81.

Масс-спектры позиционных изомеров сходны, но отличаются значениями интенсивностей пиков характеристических ионов. Масс-спектры

1- и 3-фенилциклогексенов практически идентичны.

Количественные различия в спектрах изомеров позволяют проводить их идентификацию.

### ЛИТЕРАТУРА

- Stenhagen E., Abrahamsson S., Lafferty F. M., Atlas of Mass Spectral Data, 1-3, 1969.
- 2. Ранг С., Талвари А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 23, 3 (1974).

Институт химии Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию 13/II 1974

Silvia RANG, A. TALVARI, O. EISEN

#### ASENDATUD TSÜKLOHEKSEENIDE MASSISPEKTRID

3. Tsükloheksüül-, fenüül- ja bensüültsüklohekseenid

Võrreldakse 1- ja 3-tsükloheksüül-, 1- ja 3-fenüül- ning 1- ja 3-bensüül-1-tsüklohekseenide massispektreid (ioniseerivate elektronide energia 10—50 eV) ning selgitatakse kõrvalahela struktuuri ja asendi mõju nimetatud ühendite dissotsiatiivsele ionisatsioonile elektronilöögi toimel. Ilmneb, et kõrvalahela struktuuril on nende ühendite lagunemisele suur mõju.

Tsükloheksüül- ja fenüültsüklohekseenide massispektrid erinevad pika kõrvalahelaga  $(n_{\rm C}>3)$  n-alküültsüklohekseenide omadest. Samuti on erinevad bensüültsüklohekseenide ja sama süsinikuaatomite arvuga n-alküültsüklohekseenide spektrid, kuigi nende põhiioon on sama (m/e 81). Tsüklilised asendajad suurendavad molekulaarse iooni stabiilsust ( $W_M$ ), võrreldes

sama süsinikuaatomite arvuga n-alküültsüklohekseenide stabiilsusega. 1-isomeeride  $W_M$ 

väärtused on reeglina suuremad kui 3-isomeeride omad.

Isomeersete ühendite massispektrid on lähedased. Kvantitatiivsed erinevused spektrites, mis enamikul juhtudel on suuremad siis, kui ioniseerivate elektronide energia väärtus on väike, võimaldavad isomeere identifitseerida.

Silvia RANG, A. TALVARI, O. EISEN

### MASS SPECTRA OF SUBSTITUTED CYCLOHEXENES

## 3. Cyclohexyl-, phenyl- and benzylcyclohexenes

Mass spectra of 1- and 3-cyclohexyl-, 1- and 3-phenyl-, 1- and 3-benzyl-1-cyclohexenes have been investigated at energies of bombarding electrons of 10—50 eV.

Mass spectra of cyclohexyl- and phenylcyclohexenes differ from those of n-alkylcyclohexenes. Benzylcyclohexenes, 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.

The substituents of a cyclic structure increase the molecular ion stability in comparison with that of the n-alkylcyclohexenes with the same n. 1-isomers, as a rule,

have higher  $W_M$  values than the 3-isomers.

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