

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+547.853.3

МАСС-СПЕКТРЫ 2- и 5-АЛКОКСИБЕНЗИЛЗАМЕЩЕННЫХ
 ПИРИМИДИНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ
 ГРУППАМИ В ЯДРЕ ПИРИМИДИНА

Р. Г. МИРЗОЯН, Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫН, М. А. КАЛДРИКЯН
 и А. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мянжояна
 АН Армянской ССР, Ереван

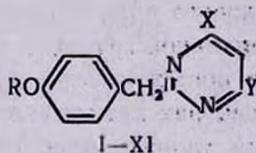
Поступило 26 VI 1974

Исследованы масс-спектры 2- и 5-алкоксибензилзамещенных пириимидинов с различными функциональными группами в ядре пириимидина. Показано, что характер распада пириимидинового ядра зависит, главным образом, от положения алкоксибензильного заместителя и в меньшей степени от природы функциональных групп в пириимидиновом ядре.

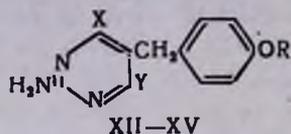
Табл. 1, библиографических ссылок 10.

Ранее нами были исследованы масс-спектры 2- и 5-алкоксибензилзамещенных 4,5- и 4,6-диоксипириимидинов [1,2]. Было показано, что характер фрагментации молекулярных ионов при электронном ударе зависит от положения алкоксибензильной группы в ядре пириимидина.

В настоящей работе рассматриваются масс-спектры 2- и 5-алкоксибензилзамещенных пириимидинов I—XV с различными функциональными группами в пириимидиновом ядре [3,4].



- | | |
|---|--|
| I. R=C ₂ H ₅ , X=OH, Y=NH ₂ ; | VI. R=CH ₃ , X=Cl, Y=NH ₂ ; |
| II. R=C ₃ H ₇ , X=OH, Y=NH ₂ ; | VII. R=C ₂ H ₅ , X=Cl, Y=NH ₂ ; |
| III. R=CH ₃ , X=CH ₃ , Y=NH ₂ ; | VIII. R=CH ₃ , X=Cl, Y=CH ₃ ; |
| IV. R=C ₂ H ₅ , X=CH ₃ , Y=NH ₂ ; | IX. R=C ₂ H ₅ , X=Cl, Y=CH ₃ ; |
| V. R=C ₃ H ₇ , X=CH ₃ , Y=NH ₂ ; | X. R=CH ₃ , X=Y=Cl; |
| | XI. R=C ₂ H ₅ , X=Y=Cl. |



XII. R=CH₃, X=Y=OH;

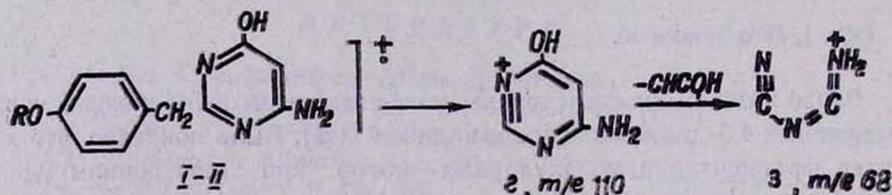
XIII. R=C₄H₉, X=Y=OH;

XIV. R=CH₃, X=Y=Cl;

XV. R=C₂H₅, X=Y=Cl.

Масс-спектры (табл.) были сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации, при энергии ионизирующих электронов 30 эв, температуре напуска на 40—50° ниже температуры плавления изучаемых пириимидинов.

Диссоциативная ионизация пириимидинов I—V подчиняется общим закономерностям, установленным для ранее изученных 2-алкоксибензилзамещенных диоксипириимидинов [1,2]. Следует только отметить, что в случае пириимидинов III—V при разрыве бензильной связи положительный заряд сохраняется только на алкоксибензильной группе. Поэтому ион типа *г*, пик которого в масс-спектрах I—II имеет высокую интенсивность (табл. пик с *m/e* 110), отсутствует в спектрах III—V. В спектрах последних отсутствует и ион типа *з*, что, по-видимому, связано с исчезновением пика иона *г*, из которого в случае I—II образуется ион с *m/e* 68 (ион *з*).



Кроме того, интенсивность пика иона типа *ж* в спектрах III—V (пик с *m/e* 83) значительно ниже, чем в спектрах I—II (пик с *m/e* 85). Известно [1,5], что образование иона типа *ж* связано с α -разрывом N₃—C₄-связи (или N₁—C₆-) пириимидинового ядра и поэтому его интенсивность зависит от природы функциональной группы в положении 4 (или 6). Наибольшую интенсивность пик иона *ж* имеет в спектрах диоксипириимидинов [1,2], а наименьшую — в спектрах метиламинопириимидинов III—V.

Введение одного атома хлора в ядро пириимидина принципиально не меняет картину фрагментации, но заметно подавляет распад пириимидинового ядра. Характерно, что в спектрах VI—VII имеются заметные интенсивные пики ионов с массами 206 (ион *к*)* и 67. Первый ион образуется из иона (M-R)⁺ потерей окиси углерода, а второй — из иона *ж* (*m/e* 103)* элиминированием молекулы хлористого водорода.

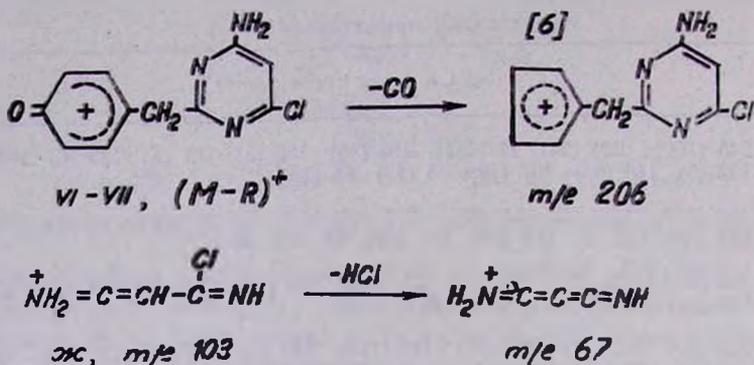
* Здесь и далее массы фрагментов, содержащих атомы хлора, приведены по изотопу Cl³⁵.

Таблица

Масс-спектры пиримидинов I—XV

| Соединения | М а с с - с п е к т р ы | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|-------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|
| I | 245 (100)* | 224 (24) | 217 (12) | 216 (50) | 188 (3) | 161 (4) | 135 (6) | 133 (12) | 132 (5) | 110 (67) | 107 (19) | 85 (43) | 68 (13) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| II | 259 (100) | 258 (10) | 217 (75) | 216 (40) | 189 (6) | 188 (4) | 175 (2) | 149 (30) | 133 (20) | 132 (4) | 110 (60) | 107 (30) | 85 (26) | 68 (20) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| III | 229 (100) | 228 (50) | 213 (10) | 214 (66) | 198 (20) | 186 (3) | 147 (15) | 132 (8) | 121 (24) | 83 (7) | 77 (4) | 78 (6) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| IV | 243 (80) | 242 (38) | 215 (13) | 214 (100) | 198 (4) | 197 (2) | 186 (10) | 135 (3) | 133 (7) | 132 (11) | 107 (18) | 83 (3) | 78 (4) | 77 (7) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| V | 257 (8) | 256 (20) | 215 (47) | 214 (100) | 198 (4) | 186 (6) | 149 (6) | 133 (10) | 132 (5) | 107 (10) | 83 (14) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| VI | 251 (35) | 250 (20) | 249 (100) | 248 (26) | 236 (25) | 235 (12) | 234 (60) | 233 (10) | 208 (2) | 206 (6) | 147 (5) | 132 (10) | 121 (40) | 103 (2) | 104 (3) | 103 (5) | 67 (10) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| VII | 265 (36) | 264 (25) | 263 (100) | 262 (15) | 237 (16) | 236 (38) | 235 (37) | 234 (96) | 233 (18) | 218 (6) | 208 (9) | 207 (6) | 206 (14) | 135 (19) | 133 (34) | 132 (16) | 107 (40) | 105 (14) | 104 (10) | 103 (14) | 78 (8) | 77 (13) | 67 (22) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| VIII | 250 (40) | 249 (28) | 248 (100) | 247 (25) | 235 (21) | 234 (8) | 233 (60) | 147 (2) | 146 (3) | 132 (4) | 121 (60) | 78 (4) | 77 (6) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| IX | 264 (32) | 263 (20) | 262 (100) | 261 (12) | 236 (20) | 235 (35) | 234 (48) | 233 (73) | 219 (2) | 217 (7) | 207 (6) | 206 (2) | 205 (18) | 189 (8) | 188 (5) | 135 (23) | 133 (10) | 132 (16) | 107 (65) | 104 (1) | 102 (3) | 78 (12) | 77 (25) | 66 (8) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | 272 (12) | 271 (11) | 270 (60) | 269 (24) | 268 (83) | 257 (5) | 256 (4) | 255 (40) | 253 (60) | 227 (24) | 225 (36) | 189 (8) | 147 (4) | 146 (7) | 122 (12) | 132 (4) | 121 (100) | 104 (4) | 91 (19) | 78 (18) | 77 (24) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| XI | 286 (16) | 285 (11) | 284 (72) | 283 (24) | 282 (100) | 281 (15) | 258 (11) | 257 (16) | 256 (50) | 255 (40) | 254 (84) | 253 (52) | 252 (6) | 239 (7) | 238 (6) | 237 (10) | 236 (5) | 227 (6) | 226 (5) | 225 (14) | 221 (10) | 220 (10) | 21 (18) | 218 (15) | 203 (5) | 202 (4) | 199 (4) | 192 (4) | 191 (4) | 189 (6) | 184 (8) | 183 (6) | 161 (3) | 235 (20) | 133 (10) | 122 (14) | 108 (10) | 107 (64) | 78 (4) | 77 (7) | |
| XII | 247 (100) | 246 (25) | 216 (30) | 173 (12) | 162 (8) | 161 (12) | 147 (6) | 140 (36) | 134 (13) | 128 (8) | 121 (50) | 109 (6) | 108 (44) | 97 (7) | 91 (16) | 86 (10) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| XIII | 289 (98) | 288 (4) | 233 (100) | 232 (40) | 216 (4) | 173 (3) | 163 (4) | 148 (17) | 147 (14) | 140 (32) | 107 (60) | 86 (30) | 57 (50) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| XIV | 286 (5) | 285 (70) | 284 (8) | 283 (100) | 270 (6) | 268 (10) | 254 (15) | 253 (4) | 252 (30) | 251 (5) | 250 (25) | 249 (6) | 248 (70) | 234 (10) | 238 (12) | 219 (5) | 218 (12) | 217 (22) | 216 (30) | 213 (4) | 212 (12) | 206 (4) | 205 (4) | 204 (8) | 196 (6) | 185 (8) | 180 (30) | 178 (22) | 177 (4) | 176 (40) | 170 (14) | 155 (10) | 142 (16) | 141 (8) | 140 (20) | 125 (8) | 122 (8) | 121 (94) | 91 (30) | 78 (5) | 77 (12) |
| XV | 315 (15) | 314 (20) | 313 (74) | 312 (26) | 311 (90) | 273 (14) | 272 (14) | 271 (62) | 270 (32) | 269 (77) | 268 (24) | 254 (4) | 252 (6) | 237 (10) | 236 (36) | 235 (13) | 234 (100) | 233 (20) | 232 (25) | 218 (3) | 217 (4) | 216 (8) | 204 (12) | 198 (22) | 196 (12) | 180 (8) | 178 (16) | 177 (4) | 176 (30) | 171 (14) | 165 (10) | 163 (14) | 156 (14) | 142 (7) | 141 (6) | 140 (16) | 107 (40) | 106 (80) | 94 (7) | 78 (27) | 77 (12) |

* Цифры перед скобками обозначают массу ионов, а в скобках — интенсивности пиков в % от интенсивности максимального пика.



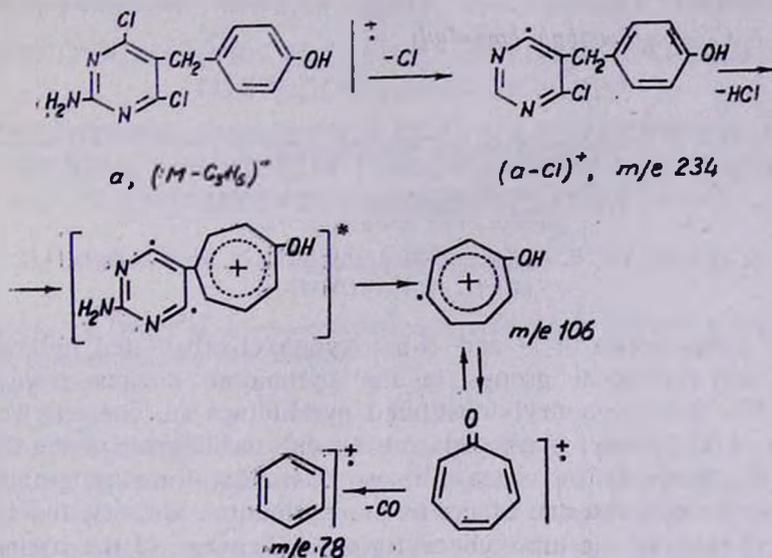
В случае VI—XI, в отличие от хлорпиримидинов, исследованных в [7], не наблюдается выброса атома хлора из молекулярного и осколочных ионов.

Фрагментация XII—XIII сходна с фрагментацией 5-алкоксибензилзамещенных 4,6-диоксипиримидинов [2]. Введение аминной группы в положение 2 пиримидинового ядра практически не меняет общую картину диссоциативной ионизации молекулярных ионов.

Введение двух атомов хлора в пиримидиновое ядро не оказывает значительного влияния на характер фрагментации 2-алкоксибензилзамещенных дихлорпиримидинов, но картина фрагментации существенно меняется в случае 5-алкоксибензилзамещенных дихлорпиримидинов XIV—XV. Атомы хлора в первую очередь подавляют распад пиримидинового ядра. В случае дихлорпиримидинов XIV—XV пиримидиновое ядро практически не распадается.

Интересно, что ион (M-Cl)⁺ образуется только в случае дихлорпиримидина XIV, в то время как известно, что пик этого иона в спектре 2-амино-4,6-дихлорпиримидина [8] имеет максимальную интенсивность. По-видимому, выброс атома хлора из молекулярных ионов XI и XV подавляется конкурирующим выбросом молекулы этилена и атом хлора элиминируется из образующегося при этом иона α (M-C₂H₄)⁺. Иону (α-Cl)⁺ в спектре XI соответствует пик с m/e 219, а в спектре XV—234, причем относительная интенсивность последнего намного выше, чем первого. Возможно, орто-расположение алкоксибензильной группы по отношению к атомам хлора способствует отрыву последних как в свободном виде, так и в виде молекулы хлористого водорода. Элиминирование HCl имеет место только в случае 5-алкоксибензилзамещенных дихлорпиримидинов XIV—XV и только после выброса атома хлора. Достаточно интенсивный пик иона с m/e 198 в спектре XV своим происхождением обязан отрыву молекулы хлористого водорода из иона (α-Cl)⁺. Так как водород, входящий в состав HCl, вероятнее всего, уходит из метиленовой группы, то не исключено, что образование иона с m/e 198 сопровождается расширением бензольного кольца, как это имеет место при фрагментации 3-бензилпиридина [9]. Это предположение косвенно подтверж-

дается появлением пиков ионов с m/e 106 и 78 в спектре XV. Ион с m/e 106 образуется из иона с m/e 198 и, по-видимому, имеет структуру замещенного дегидротропилия [10]. Ион с m/e 78 возникает из иона с m/e 106 потерей окиси углерода.



Процесс последовательного элиминирования атома хлора и молекулы HCl протекает и по пути $(M-R)^+ - Cl - HCl$. Однако пики соответствующих ионов в спектре XV (пики с m/e 233, 197) имеют низкую интенсивность.

Таким образом, характер диссоциативной ионизации молекулярных ионов алкоксибензилзамещенных дихлорпиримидинов, как и в случае пиримидинов с функциональными группами OH, NH₂, CH₃, зависит от положения алкоксибензильной группы в ядре пиримидина.

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԱՅԻՆ ՕՂԱԿՈՒՄ ՏԱՐՔԵՐ ՖՈՆԿՑԻՈՆԱԿ ԽՄՔԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ 2- և 5-ԱԼԿՈՔՍԻՐԵՆՁԻԼ ՏԵՂԱԿԱԿԱԿԱԾ ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

Ռ. Հ. ՄԻՐՁՈՅԱՆ, Ռ. Դ. ՄԵԼԻՔ-ՕՉԱՆՋԱՆՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԿՐԻԿՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված են պիրիմիդինային օղակում տարբեր ֆունկցիոնալ խմբեր պարունակող 2- և 5-ալկօքսիբենզիլ տեղակալված պիրիմիդինների մասս-սպեկտրները:

2-Ալկօքսիբենզիլտեղակալված պիրիմիդինների համար հատկանշական է բենզիլ կապի խզումը դրական լիցքի լոկալացումով երկու մասնիկների վրա: Սակայն, 4-ամինա-6-մեթիլպիրիմիդինների և պիրիմիդինի օղակում ըլորի մեկ կամ երկու ատոմների առկայության դեպքում դրական լիցքը պահ-

* Возможно, что ппримидиновое ядро имеет открытую форму [8].

պանվում է միայն ալկօքսիբենզիլ խմբի մոտ: Պիրիմիդինային օղակի ճեղքման դեպքում խզվում են N_1-C_2 - և N_3-C_4 - կապերը:

5-Ալկօքսիբենզիլտեղակալված պիրիմիդինների համար հատկանշանական է ֆենիլ կապի խզում և դրական լիցքի լոկալացում մոլեկուլի պիրիմիդինային մասում: Պիրիմիդինային օղակի ճեղքումը պայմանավորված է N_3-C_4 - և C_5-C_6 -կապերի խզումով:

MASS-SPECTRA OF 2-AND 5-ALKOXYBENZYL-SUBSTITUTED PYRIMIDINES WITH DIFFERENT FUNCTIONAL GROUPS IN THE PYRIMIDINE NUCLEUS

R. H. MIRZOYAN, R. G. MELIK-OHANJANIAN, M. H. KALDRIKIAN
and H. A. HAROYAN

The mass-spectra of 2- and 5-alkoxybenzyl-substituted pyrimidines with different functional groups in the pyrimidine nucleus have been studied. The 2-alkoxybenzyl-substituted pyrimidines are characterized by a rupture of the benzyl bond and subsequent localization of the charge on both fragments. However, in the case of 4-amino-6-methylpyrimidines having one or two chlorine atoms in the pyrimidine nucleus, the charge is retained only on the alkoxybenzyl group. Cleavage of the pyrimidine nucleus involves rupture of the N_1-C_2 - and N_3-C_4 -bonds. The 5-alkoxybenzyl-substituted pyrimidines are characterized by a fission of the phenyl bond and localization of the charge upon the pyrimidine part of the molecule. Cleavage of the pyrimidine nucleus involves rupture of the N_3-C_4 - and C_5-C_6 -bonds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджанян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 195 (1975). 963 (1974).
2. А. А. Ароян, М. А. Калдрикиян, С. А. Хуршудян, Р. Г. Мирзоян, Арм. хим., ж., 27, 963 (1974).
3. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджанян, Арм. хим. ж., 22, 57 (1969).
4. А. А. Ароян, М. А. Калдрикиян, Л. А. Григорян, Арм. хим. ж., 24, 721 (1971).
5. K. Undheim, G. Hvilstendahl, Acta Chem. Scand., 25, 3227 (1971).
6. C. S. Barnes, J. L. Occolowitz, Austral. J. Chem., 16, 219 (1963).
7. T. Kato, H. Jamanaka, H. Ichikawa, T. Chiba, Org. Mass. Spectrom., 4, 181 (1970).
8. T. Nishiwaki, Tetrah., 23, 1153 (1967).
9. А. П. Краснощек, Р. А. Хмельницкий, А. А. Поляков, ЖорХ, 4, 1690 (1968).
10. В. И. Высоцкий, Р. А. Хмельницкий, И. И. Грандберг, Изв. ТСХА, 1970, 217.