

МАСС-СПЕКТРЫ 4-АМИНО-5-(*n*-АЛКОКСИФЕНИЛ)- ПИРИМИДИНОВ

Р. Г. МИРЗОЯН, Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН, М. А. КАЛДРИҚЯН,
 Л. А. ГРИГОРЯН и А. А. АРОЯН

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

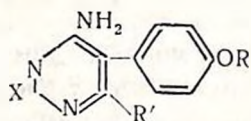
Поступило 3 XII 1974

Исследованы масс-спектры 2-окси-, 2-меркапто- и 2,4-диамино-5-(*n*-алкоксифенил)-пиримидинов. Диссоциативная ионизация молекулярных ионов протекает преимущественно в двух направлениях: распад алкоксильного центра с последующей деструкцией связей пиримидинового ядра и распад последнего с дальнейшим выбросом алкила и алкена.

Рис. 3, библиографические ссылки 10.

Настоящая работа является продолжением систематического исследования в области биологически активных соединений пиримидинового ряда. Ранее нами были изучены масс-спектры 5-(*n*-алкоксифенил)пиримидинов с различными функциональными группами в положениях 2, 4 и 6 [1,2]. Было показано, что алкоксифенильная группа существенно подавляет распад пиримидинового ядра при электронном ударе, что объясняется легкостью разрыва бензильной связи и распада алкоксильного центра. Можно было ожидать, что введение алкоксифенильной группы вместо алкоксифенильной увеличит вероятность распада пиримидинового ядра при электронном ударе.

С этой целью нами исследованы масс-спектры пиримидинов I—XVI, синтез которых описан в [3].



	X	R	R'		X	R	R'
I	H	CH ₃	H	IX	SH	CH ₃	H
II	H	C ₂ H ₅	H	X	SH	C ₂ H ₅	H
III	NH ₂	CH ₃	H	XI	SH	C ₃ H ₇	H
IV	NH ₂	C ₂ H ₅	H	XII	SH	C ₄ H ₉	H
V	NH ₂	C ₄ H ₉	H	XIII	NH ₂	CH ₃	COOH
VI	OH	CH ₃	H	XIV	NH ₂	C ₂ H ₅	COOH
VII	OH	C ₃ H ₇	H	XV	NH ₂	C ₃ H ₇	COOH
VIII	OH	C ₄ H ₉	H	XVI	NH ₂	C ₄ H ₉	COOH

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации, при энергии ионизирующих электронов 30—40 эв и температуре напуска на 40—60° ниже температуры плавления исследованных пиримидинов.

Масс-спектры всех изученных соединений характеризуются максимальным пиком молекулярных ионов. В спектре I (рис. 1) имеется заметный пик двухзарядного молекулярного иона с m/e 100,5. Значительной интенсивностью обладают пики ионов $(M-1)^+$. Так, в спектре I интенсивность последнего составляет около 75% от максимального пика. По-видимому, потеря водорода приводит к замыканию цикла через атом азота как в случае фенилзамещенного пиримидина [4], так и пиридина [5].

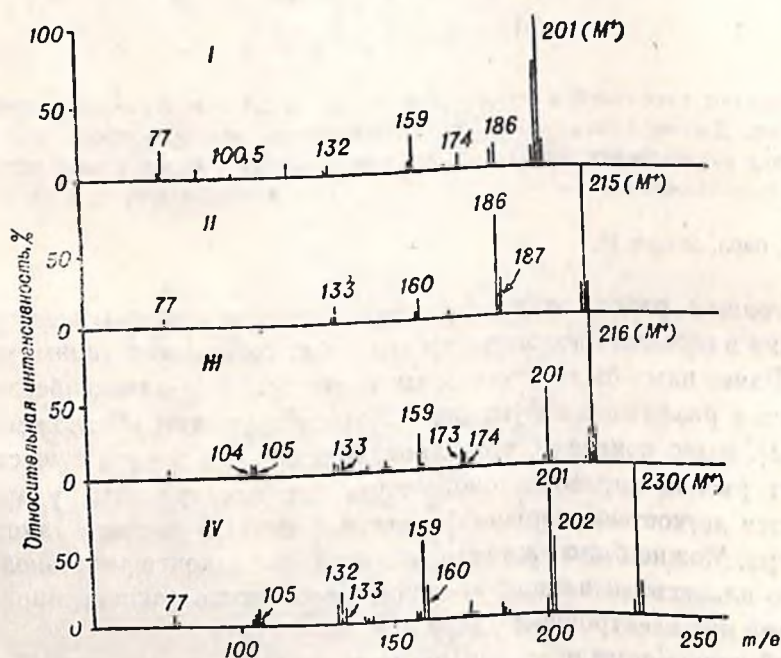
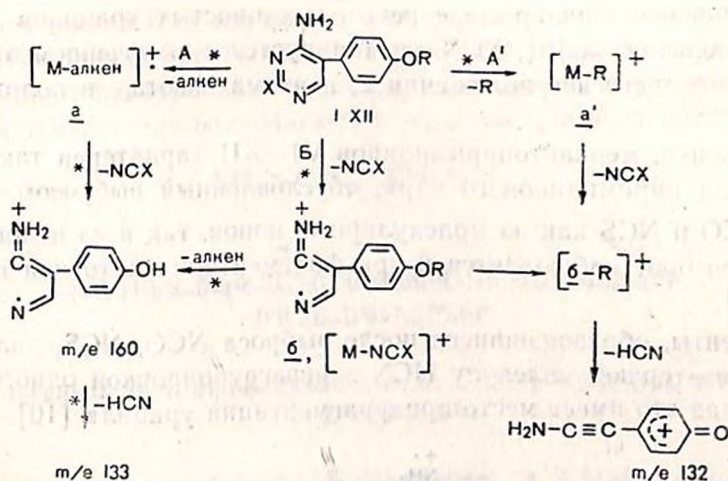


Рис. 1. Масс-спектры 4-амино-5-(*n*-алкоксифенил)пиримидинов I—II и 2,4-диамино-5-(*n*-алкоксифенил)пиримидинов III—IV.

Диссоциативная ионизация молекулярных ионов I—XII протекает преимущественно по двум направлениям: распад алкоксильного центра с последующей деструкцией связей пиримидинового ядра и распад последнего с дальнейшим выбросом алкила и алкена. Образовавшиеся при этом фрагменты далее теряют молекулу HCN.

Основные пути распада подтверждены наличием в масс-спектрах пиков соответствующих метастабильных ионов. Распад по пути А имеет место, когда R содержит более одного атома углерода. Распад по пути Б в случае моно- и диаминопиримидинов I—V резко подавляется при увеличении длины алкильного радикала.



Весьма вероятно, что распад пиримидинового ядра 2-аминопиримидинов I, II протекает по механизму, выдвинутому Нишиваки [6] и Хмельницким [7], согласно которому, HCN элиминируется с включением атома углерода, находящегося в положении 4. Это возможно, когда молекулярный ион и ионы *a* и *a'* существуют в иминной форме. Поэтому, можно допустить, что в случае соединений I, II ион $(M-HCN)^+$ и ионы с *m/e* 160 и 159 имеют структуру замещенного имидазола.

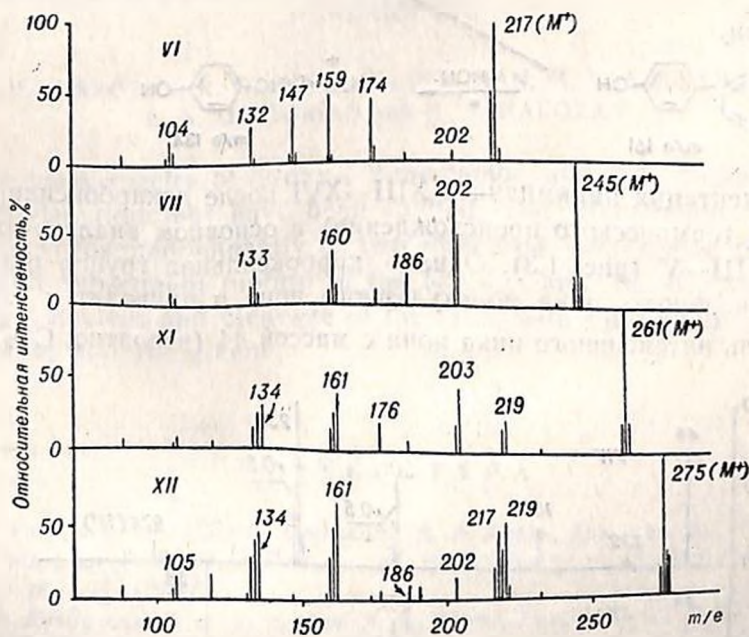


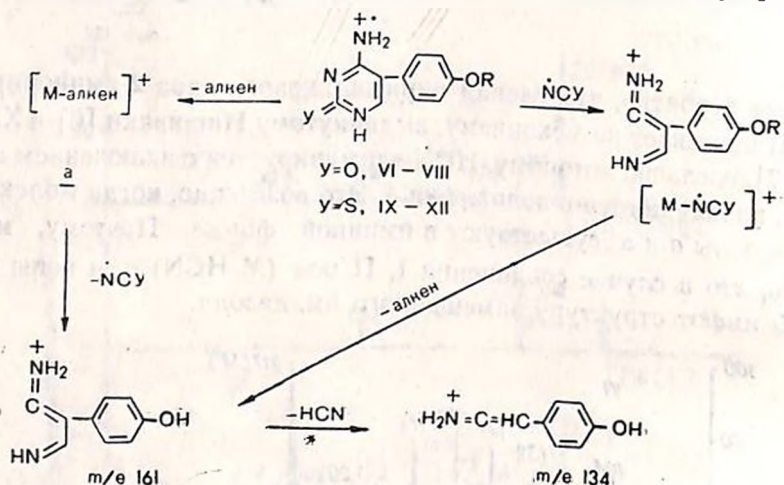
Рис. 2. Масс-спектры 2-окси-4-амино-5-(*n*-алкоксифенил)пиримидинов VI-VII и 2-меркапто-4-амино-5-(*n*-алкоксифенил)пиримидинов XI-XII.

Однако для соединений III-XII распад пиримидинового цикла обусловлен выбросом нейтральной частицы XCN ($X=NH_2, OH, SH$) и,

как было показано на примере некоторых простых урацилов [8], цитозина и тиюцитозина [9], XCN элиминируется с включением атома углерода, находящегося в положении 2, и атома азота в положении 3. (рис. 2).

Для окси- и меркаптопиримидинов VI–XII характерен также процесс распада пиримидинового ядра, обусловленный выбросом соответственно $\dot{\text{NCO}}$ и $\dot{\text{NCS}}$ как из молекулярных ионов, так и из ионов a и a' . Подобный выброс наблюдается и при фрагментации цитозина и тиюцитозина [10].

Фрагменты, образовавшиеся после выброса $\dot{\text{NCO}}$, $\dot{\text{NCS}}$, далее «метастабильно» теряют молекулу HCN с перегруппировкой одного атома водорода, как это имеет место при фрагментации урацила [10].



Фрагментация пиримидинов XIII–XVI после декарбоксилирования (вероятно, термического происхождения) в основном аналогична фрагментации III–V (рис. 1,3). Однако карбоксильная группа резко снижает интенсивность пика молекулярного иона и приводит к возникновению очень интенсивного пика иона с массой 44 (вероятно, CO_2^+).

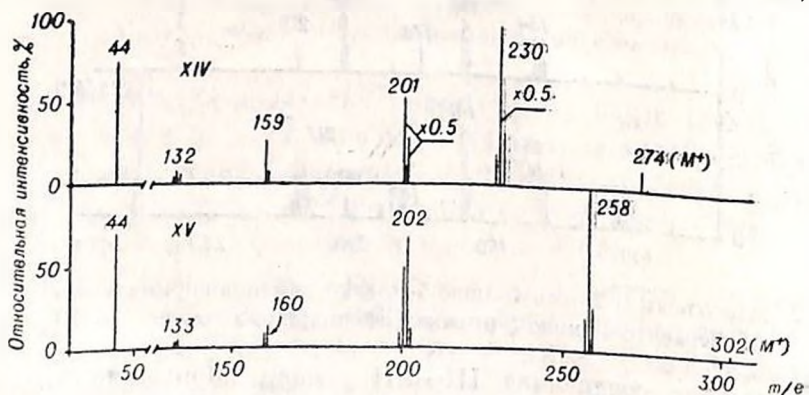


Рис. 3. Масс-спектры 2,4-димино-5-(*n*-алкоксифенил)пиримидин-6-карбоновых кислот XIV–XV.

Сопоставление всех изученных нами спектров показывает, что интенсивность распада пиримидинового ядра при электронном ударе зависит от природы функциональной группы в положении 2. По силе влияния на распад заместители располагаются в следующей последовательности:



4-ԱՄԻՆԱ-5-(Պ-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ
ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՆԵՐ

Ռ. Հ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆԺԱՆՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ, Լ. Ա. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ
և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Յույց է արված, որ 2-օքսի-, 2-մերկապտա- և 2,4-դիամինա-5-(պ-ալկօքսիֆենիլ)պիրիմիդինների մոլեկուլյար իոնների տրոհումը ընթանում է հիմնականում 2 ուղղությամբ՝ 1. նախ տրոհվում է ալկօքսի խումբը և ապա ճեղքվում են պիրիմիդինային օղակի N_1-C_2 և N_3-C_4 կապերը. 2. տրոհվում է պիրիմիդինային օղակը և հետո տեղի է ունենում ալկիլ և ալկենիլ խումբերի պոկում:

MASS SPECTRA OF 4-AMINO-5-(*p*-ALKOXYPHENYL)-
PYRIMIDINES

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

The mass spectra of 2-oxy-, 2-mercapto- and 2,4-diamino-5-(*p*-alkoxyphenyl)pyrimidines have been studied. The dissociation of the molecules proceeds predominantly in two directions: cleavage of the alkoxy centre with subsequent rupture of the N_1-C_2 - and N_3-C_4 bonds of the pyrimidine nucleus and cleavage of the latter with subsequent elimination of the alkyl and the alkene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 195 (1975).
2. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджян, М. А. Калдрикан, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 395 (1975).
3. М. А. Калдрикан, С. А. Хуршудян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 24, 513 (1971).
4. Т. Nishiwaki, Tetrahed., 22, 3117 (1966).
5. Р. А. Хмельницкий, Н. А. Ключев, П. Б. Терентьев, ЖОрХ, 7, 387 (1871).
6. Т. Nishiwaki, Tetrahed., 23, 1153 (1967).
7. Р. А. Хмельницкий, Н. А. Ключев, Е. А. Кунина, А. А. Кропачева, ХГС, 1973, 1688.
8. E. Falch, Acta Chem. Scand., 24, 137 (1970).
9. J. de Lannoy, R. Naelelski-Hinkens, Bull. Soc. Chim. Belges., 81, 587 (1972).
10. J. M. Rice, G. O. Dudek, M. Barber, J. Am. Chem. Soc., 87, 4569 (1965).