

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+547.853.3

МАСС-СПЕКТРЫ 5-АЛКОКСИБЕНЗИЛЗАМЕЩЕННЫХ 6-ЭТОКСИ-
 МЕТИЛПИРИМИДИНОВ

Р. Г. МИРЗОЯН, Л. А. ГРИГОРЯН и А. А. АРОЯН

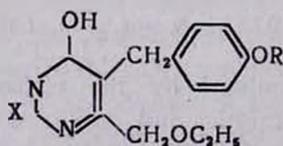
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 IX 1975

Исследованы масс-спектры 2-меркапто-, 2-амино-, 2,4-диокси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-этоксиметилпиримидинов. Благодаря проявлению *орто*-эффекта основные направления распада молекулярных ионов при электронном ударе являются общими для всех изученных соединений. Диссоциативная ионизация молекулярных ионов начинается с распада этоксиметиленовой группы с образованием ионов $[M-C_2H_5OH]^+$ и $[M-C_2H_5OH-N]^+$. Фрагментация последних идет по алкоксильному центру с последующим распадом пиримидинового ядра. Кроме того, молекулярные ионы 2-окси- и 2-меркаптопиримидинов распадаются путем разрыва бензольной связи с образованием ионов $[M-C_6H_5OR]^+$ и ионов, обусловленных распадом последних.

Табл. 1, библиографические ссылки 5.

Ранее нами были исследованы пути фрагментации 5-алкоксибензилзамещенных пиримидинов [1, 2]. С целью выяснения влияния этоксиметильной группы в *орто*-положении к алкоксибензильной на направление диссоциативной ионизации пиримидинов исследованы масс-спектры I—VII [3].



I—VII

| X | R | X | R |
|----------|---------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| I, OH, | CH ₃ , | IV, SH, | CH ₃ , |
| II, OH, | C ₂ H ₅ , | V, SH, | C ₂ H ₅ , |
| III, OH, | C ₃ H ₇ , | VI, NH ₂ , | CH ₃ , |
| | | VII, NH ₂ , | C ₂ H ₅ . |

Масс-спектры (табл.) сняты на приборе МХ—1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 50 эв. Спектры I—V сняты при 140—150°, а VI, VII—190—200°.

Таблица

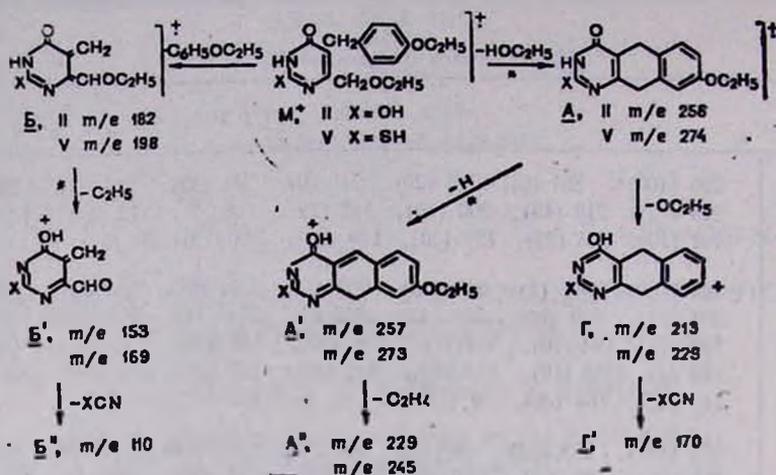
Масс-спектры пиримидинов I—VII

| Соединения | М а с с-с п е к т р ы |
|------------|--|
| I | 290 (100)*, 261 (6), 246 (20), 215 (6), 244 (32), 243 (90), 231 (5), 229 (12), 213 (45), 200 (10), 182 (22), 186 (3), 172 (10), 170 (15), 161 (10), 153 (25), 121 (30), 110 (20), 108 (10), 91 (5). |
| II | 304 (100), 275 (3), 260 (35), 259 (14), 258 (31), 257 (83), 246 (5), 231 (17), 230 (14), 229 (43), 215 (7), 214 (17), 213 (58), 201 (5), 194 (7), 192 (10), 187 (7), 186 (22), 182 (39), 170 (17), 160 (8), 159 (4), 158 (10), 153 (32), 135 (48), 123 (7), 122 (20), 121 (14), 110 (26), 107 (39), 94 (17). |
| III | 332 (100), 288 (22), 287 (3), 286 (13), 285 (20), 247 (6), 232 (5), 231 (16), 230 (50), 229 (96), 222 (30), 213 (60), 186 (7), 182 (36), 170 (20), 166 (20), 163 (40), 153 (30), 133 (12), 110 (20), 107 (95), 94 (30), 73 (8), 57 (30). |
| IV | 306 (100), 277 (3), 262 (10), 261 (6), 260 (20), 259 (53), 247 (6), 245 (7), 242 (7), 231 (8), 230 (20), 229 (50), 216 (4), 215 (3), 212 (3), 200 (20), 198 (4), 186 (18), 185 (8), 169 (20), 170 (30), 159 (7), 158 (7), 121 (45), 110 (18), 108 (6), 91 (13). |
| V | 320 (100), 291 (7), 276 (23), 275 (14), 274 (37), 273 (60), 260 (6), 247 (11), 246 (8), 245 (28), 230 (14), 229 (43), 217 (3), 214 (7), 202 (11), 198 (14), 188 (7), 187 (6), 186 (22), 170 (17), 169 (16), 135 (43), 131 (8), 122 (10), 110 (17), 115 (12), 107 (35), 103 (5), 94 (7), 77 (12). |
| VI | 289 (56), 260 (2), 245 (46), 244 (24), 243 (47), 242 (80), 230 (20), 228 (12), 225 (8), 214 (18), 213 (24), 212 (100), 199 (10), 195 (8), 185 (6), 170 (2), 152 (3), 138 (5), 137 (4), 121 (6), 91 (2), 77 (2). |
| VII | 303 (44), 274 (2), 259 (25), 258 (19), 257 (50), 256 (69), 230 (19), 229 (6), 228 (44), 214 (6), 213 (31), 212 (100), 200 (8), 195 (6), 185 (7), 152 (10), 135 (25), 107 (38), 94 (6), 77 (6). |

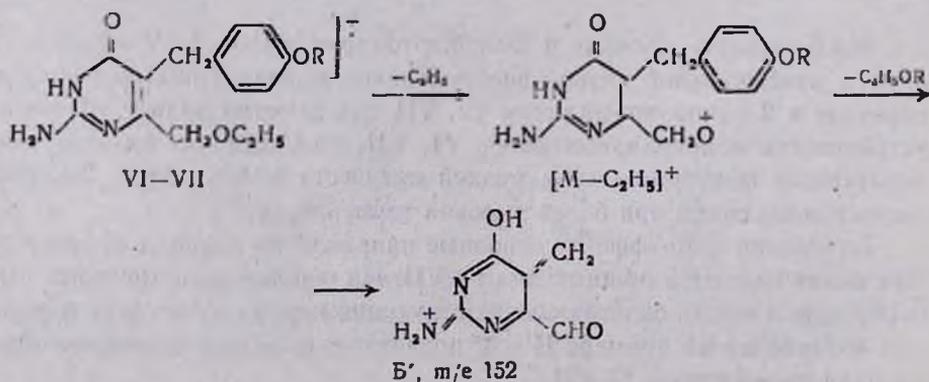
* Цифры перед скобками обозначают массу ионов, а в скобках — интенсивности пиков в %, от интенсивности максимального пика.

Масс-спектры 2-окси- и 2-меркаптопиримидинов I—V характеризуются максимальной интенсивностью пиков молекулярных ионов. При переходе к 2-аминопиримидинам VI, VII она заметно падает. Меньшая устойчивость молекулярных ионов VI, VII, по-видимому, вызвана температурным фактором — из-за низкой летучести масс-спектры 2-аминопиримидинов сняты при более высокой температуре.

Благодаря орто-эффекту основные направления распада молекулярных ионов являются общими для I—VII. На основании метастабильных переходов, а также сдвигов соответствующих пиков в спектрах изученных соединений на примере II и V представлена принципиальная схема распада пиримидинов I—VII.



Наиболее интенсивные пики в спектрах I—VII отвечают ионам *A* и *B* и продуктам их дальнейшего распада (ионы *A'*, *B'*, *Г'* и *A''*, *B''*, и *Г''*). Ионы *A* и *B* перегруппировочные и образуются из молекулярных ионов: первый при элиминировании молекулы этанола, второй—алкоксибензола. Ион *A* далее «метастабильно» теряет атом водорода и этоксильный радикал. Образующиеся при этом пики ионов *A'* и *Г'* являются самыми интенсивными фрагментарными пиками в спектрах I—V, а в спектрах VI, VII пик иона *Г'* является максимальным. Элиминирование молекулы этилена из иона *A'* и C_2H_5 -радикала из иона *B* приводят соответственно к ионам *A''* и *B'*, пики которых в спектрах I—V имеют достаточно высокую интенсивность. Дальнейший распад ионов *A''*, *B* и *Г'* включает деструкцию связей пиримидинового ядра и протекает аналогично распаду замещенных урацилов [4], цитозинов и тирозинонов [5]. Ионы, образующиеся при распаде пиримидинового ядра, обладают достаточно высокой интенсивностью (пики ионов с m/e 186, 170 и 110). В случае 2-аминопиримидинов VI, VII распад молекулярных ионов по пути $B \rightarrow B' \rightarrow B''$ не протекает. Имсющийся же в спектре VI, VII малоинтенсивный пик *B'* (m/e 152), как указывает соответствующий пик метастабильного иона в спектре VII, образуется из иона $[M-C_2H_5]^+$ при элиминировании молекулы C_6H_5OR .



Следует отметить, что пики ионов $[M-OC_2H_5]^+$ и $[M-OC_2H_5]^+$ в спектрах I—VII имеют заметную интенсивность. Однако дальнейший распад этих ионов по путям, включающим распад алкоксильного центра и пиримидинового ядра, протекает слабо и интенсивности пиков соответствующих ионов в несколько раз ниже интенсивностей пиков ионов A' , A'' , G и G' .

Таким образом, основные пути диссоциативной ионизации молекулярных ионов I—VII преимущественно определяются орто-эффектом, благодаря чему их масс-спектры существенно отличаются от таковых ранее изученных 5-алкоксибензилзамещенных пиримидинов [1,2].

5-ԱԼԿՕՔՍԻԲՆՆԶԻԼՏԵՂԱԿԱԿԱԿԱՆ 6-ԷԹՕՔՄԻԼՄԵԹԻԼՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

Ռ. Հ. ՄԻՐԶՅԱՆ, Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 2-մերկապտո-, 2-ամինո-, 2,4-դիօքսի-5-(պ-ալկօքսի-բենզիլ)-6-էթօքսիմեթիլպիրիմիդինների մասս-սպեկտրները: Այս միացությունների համար, շնորհիվ օրթո-էֆեկտի, մոլեկուլային իոնների տրոհման գլխավոր ուղիներն ընդհանուր են: Մոլեկուլային իոնների դիսոցիատիվ իոնիզացիան սկսվում է էթօքսիմեթիլենային խմբի քայքայումով, որը հանգեցնում է $(M-C_2H_5OH)^+$ և $(M-C_2H_5OH-H)^+$ իոնների առաջացմանը: Վերջիններիս տրոհումը շարունակվում է ալկօքսիխմբով և պիրիմիդինի օղակի հետագա ճեղքումով:

MASS-SPECTRA OF 5-ALKOXYBENZYL SUBSTITUTED 6-ETHOXYMETHYLPYRIMIDINES

R. H. MIRZOYAN, L. A. GRIGORIAN and H. A. HAROYAN

The mass-spectra of 2-mercapto-, 2-amino- and 2,4-dioxy-5-(*p*-alkoxybenzyl)-6-ethoxymethylpyrimidines have been studied. Owing to the *ortho*-effect, the main directions of cleavage of the ionised molecules by electron impact are common for all these compounds. The dissociation of the ionised molecules starts with the rupture of the ethoxymethylene group and the formation of $[M-C_2H_5OH]^+$ and $[M-C_2H_5OH-H]^+$ ions. Fragmentation of the latter involves the elimination of the alkoxy centre and the subsequent fission of the pyrimidine ring.

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).
2. Л. А. Григорян, Р. Г. Мирзоян, М. А. Калдрикян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 155 (1975).
3. Л. А. Григорян, М. А. Калдрикян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 27, 969 (1974).
4. J. Rice, G. Duden, M. Borber, J. Am. Chem. Soc., 87, 4569 (1965).
5. S. de Lonncy, R. Nastelset-Htvens, Bull. Soc. Chim. Belges., 81, 538 (1972).