

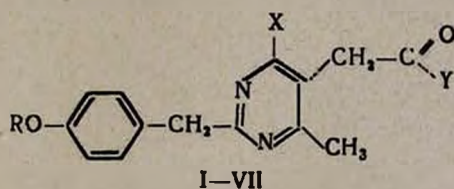
МАСС-СПЕКТРЫ 2-АЛКОКСИБЕНЗИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИМИДИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Р. Г. МИРЗОЯН, В. Э. ХАЧАТРЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН

Ереванский отдел органического синтеза ВНИИ ИРЕА
 Институт тонкой органической химии им. А. Л. Маджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 V 1977

В продолжение наших предыдущих исследований биологически активных алкоксибензилзамещенных пириимидинов [1—4] представляло интерес изучение закономерности распада при электронном ударе молекул 2-алкоксибензилзамещенных пириимидил-5-уксусных кислот I—VII. Следует отметить, что масс-спектрометрическое исследование пириимидилуксусных кислот до сих пор не проводилось. Синтез соединений I—VII описан в работе [5].



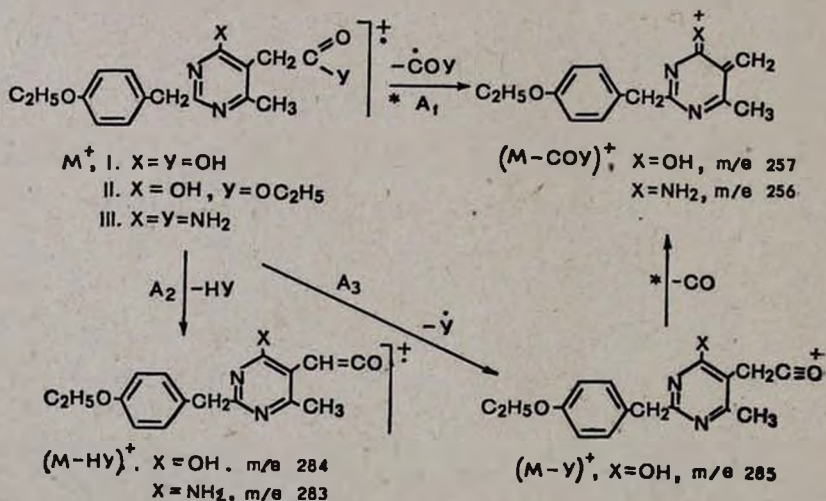
- I. $R=C_2H_5$, $X=Y=OH$; II. $R=C_2H_5$, $X=OH$, $Y=OC_2H_5$; III. $R=C_2H_5$, $X=Y=NH_2$;
 IV. $R=C_3H_7$, $X=Y=NH_2$; V. $R=изо-C_3H_7$, $X=Y=NH_2$;
 VI. $R=C_3H_7$, $X=Cl$, $Y=OC_2H_5$; VII. $R=изо-C_3H_7$, $X=Cl$, $Y=OC_2H_5$

Масс-спектры получены на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 30 эв, температуре напуска на 20—30° ниже температуры плавления изученных соединений.

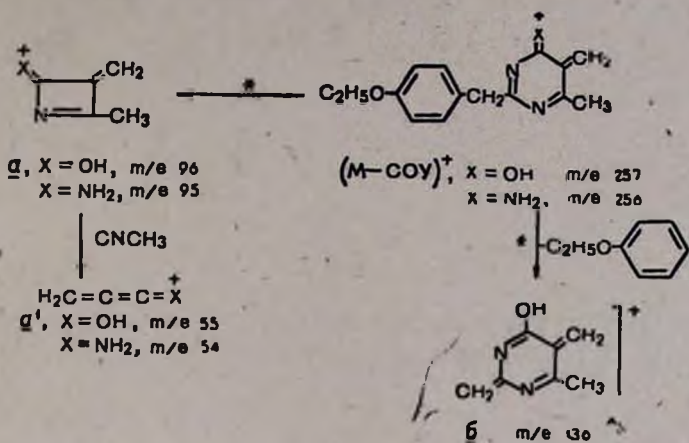
Соединения I—VII по характеру фрагментации сильно отличаются от ранее изученных пириимидинов [1—4]. Преобладающая часть фрагментов в масс-спектрах пириимидинов I—VII связана с наличием заместителя в 5-положении пириимидинового ядра. Распад на первой стадии диссоциативной ионизации протекает по трем основным направлениям (пути A_1 , A_2 и A_3).

Масс-спектры пиримидинов I—VII

Соединение	М а с с - с п е к т р ы								
I	302 (20)	285 (15)	284 (36)	259 (22)	258 (100)	257 (30)	256 (20)	255 (20)	
	230 (10)	229 (30)	228 (20)	227 (18)	200 (4)	199 (7)	136 (42)	135 (20)	
	133 (20)	132 (16)	122 (52)	107 (40)	96 (52)	95 (13)	94 (22)	77 (20)	55 (15)
II	330 (72)	329 (10)	285 (22)	284 (36)	258 (14)	257 (76)	229 (7)	228 (5)	
	227 (7)	136 (15)	135 (10)	133 (16)	107 (30)	96 (100)	55 (22)		
III	300 (100)	299 (34)	283 (26)	282 (24)	272 (24)	271 (40)	270 (15)	257 (12)	
	256 (44)	255 (22)	254 (56)	228 (22)	227 (16)	226 (24)	199 (7)	198 (15)	
	135 (26)	133 (13)	132 (10)	122 (6)	107 (50)	96 (20)	95 (65)	77 (20)	54 (40)
IV	314 (100)	313 (30)	297 (30)	296 (14)	272 (25)	271 (60)	270 (24)	255 (32)	
	254 (45)	228 (36)	227 (16)	133 (6)	107 (24)	95 (36)			
V	314 (34)	297 (38)	272 (37)	271 (33)	270 (10)	255 (100)	254 (64)	228 (44)	
	227 (36)	226 (30)	199 (6)	198 (14)	133 (15)	107 (46)	95 (54)	54 (20)	
VI	364 (40)	362 (100)	322 (34)	321 (30)	320 (90)	319 (34)	292 (17)	291 (16)	
	289 (27)	240 (20)	247 (50)	212 (12)	211 (30)	149 (20)	133 (6)	107 (64)	
VII	364 (64)	362 (40)	322 (40)	321 (26)	320 (100)	319 (30)	292 (7)	292 (6)	
	289 (12)	249 (18)	247 (42)	211 (27)	149 (24)	133 (56)	132 (20)	107 (98)	
	77 (24)								



Пиримидиновое ядро распадается после элиминирования радикала СОУ, т. е. только направление А₁ приводит к разрыву связей гетероцикла, причем по характеру распад коренным образом отличается от распада ранее изученных пиримидинов [1—4].



Вероятность распада пиримидинового ядра довольно сильно зависит от природы заместителя в 4-положении пиримидинового ядра. Так, в случае 4-аминопиримидинов III—V ион типа β образуется в незначительной степени, а в спектрах 4-хлорпиримидинов VI и VII пики ионов α и β отсутствуют, т. е. пиримидиновое ядро практически не распадается.

Следует отметить, что, как и в случае 5-незамещенных пиримидинов [3], при замене OH-группы на аминную группу или на атом хлора заметно увеличивается прочность пиримидинового ядра к электронному удару.

Таким образом, масс-спектры пиримидинов I—VII в основном определяются заместителем в 5-положении. Потенциальная возможность осуществления распада молекулярных ионов по другим направлениям, вызываемым остальными заместителями, практически не реализуется, поэтому масс-спектрометрическое поведение пиримидил-5-уксусных кислот резко отличается от ранее изученных пиримидинов [1—4].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ароян, М. А. Калдрикан, Р. Г. Мирзоян, С. А. Хуршудян, Арм. хим. ж., 27, 963 (1974).
2. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 195 (1975).
3. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджян, М. А. Калдрикан, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 395 (1975).
4. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджян, М. А. Калдрикан, Л. А. Григорян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 624 (1975).
5. Р. Г. Мелик-Оганджян, В. Э. Хачатрян, Р. Г. Мирзоян, Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, А. А. Ароян, Хим.-фарм. ж., 11, 16 (1977).