

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+547.855.1

МАСС-СПЕКТРЫ АЛКОКСИБЕНЗИЛЗАМЕЩЕННЫХ
 ДИОКСИПИРИМИДИНОВ

Р. Г. МИРЗОЯН, Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН и А. А. АРОЯН

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

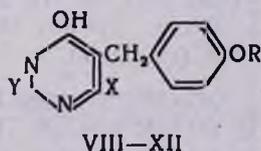
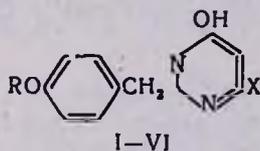
Поступило 22 XI 1973

Исследованы масс-спектры алкоксибензилзамещенных 4,6-диоксипиримидинов, 4-окси-6-метилпиримидинов и 6-метилурацилов.

Максимальной интенсивностью преимущественно обладают пики молекулярных ионов, основные пути распада которых при электронном ударе обусловлены наличием в пиримидиновом цикле алкоксибензильной группы. Характер распада пиримидинового ядра зависит от положения алкоксибензильной и оксигруппы в кольце, благодаря чему масс-спектры изомерных алкоксибензилзамещенных 4,6-диоксипиримидинов существенно отличаются.

Табл. 1, библиограф. ссылки 6.

Ранее [1] было описано поведение 2(*n*-алкоксибензил)-4,5-диоксипиримидинов при электронном ударе. В настоящей работе исследованы масс-спектры 2- и 5-алкоксибензилзамещенных 4,6- и 2,4-диоксипиримидинов (I—IV и VIII—IV) и 4-окси-6-метилпиримидинов (V—VII). Синтез I—XII описан в [2, 3].



| | R | X | R | X | Y |
|-----|---|-----------------|-------------------------------|-----------------|----|
| I | CH ₃ | OH | CH ₃ | OH | H |
| II | C ₂ H ₅ | OH | C ₂ H ₅ | OH | H |
| III | <i>нзо</i> -C ₃ H ₇ | OH | CH ₃ | CH ₃ | OH |
| IV | C ₄ H ₉ | OH | C ₂ H ₅ | CH ₃ | OH |
| V | CH ₃ | CH ₃ | C ₃ H ₇ | CH ₃ | OH |
| VI | C ₂ H ₅ | CH ₃ | | | |
| VII | CH ₃ | CH ₃ | | | |

Масс-спектры (табл.) сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при температуре напуска на 40—60° ниже

температуры плавления изученных соединений. Энергия ионизирующих электронов—50 эв.

Таблица

Масс-спектры пиримидинов I—XII

| Соединение | Масс-спектры |
|------------|--|
| I | 232 (100)* 231 (26); 217 (20) 201 (12) 189 (3) 161 (11) 149 (14) 147 (37) 146 (5) 132 (21) 122 (20) 121 (52) 111 (22) 108 (8) 91 (18) 86 (12) 78 (20) 77 (24) 69 (46) |
| II | 246 (100) 215 (17) 218 (22); 217 (40) 201 (3) 189 (4) 177 (6) 161 (23) 160 (8) 149 (19) 135 (18) 133 (46) 131 (20) 122 (8) 111 (26) 108 (15) 107 (48) 94 (12) 86 (20) 78 (20) 77 (23) 69 (56) 68 (18) |
| III | 260 (54) 259 (3) 218 (100) 217 (52) 175 (3) 149 (30) 133 (60) 132 (14) 111 (20) 108 (15) 107 (66) 94 (6) 86 (15) 77 (25) 69 (32) 43 (10) |
| IV | 274 (82) 273 (18) 218 (100) 217 (22) 190 (8) 189 (7) 163 (4) 161 (5) 149 (18) 133 (66) 132 (16) 111 (26) 108 (20) 107 (53) 94 (12) 78 (16) 77 (13) 69 (16) |
| V | 230 (100) 229 (50) 215 (51) 199 (20) 187 (12) 146 (6) 147 (30) 132 (14) 122 (8) 121 (35) 108 (4) 109 (37) 84 (29) 77 (5) 69 (10) |
| VI | 244 (100) 243 (27) 216 (28) 215 (62) 199 (10) 183 (3) 187 (3) 161 (6) 149 (6) 135 (16) 133 (10) 132 (3) 109 (16) 107 (16) 84 (22) 69 (7) |
| VII | 258 (100) 257 (17) 216 (33) 215 (75) 199 (11) 188 (10) 187 (6) 175 (7) 149 (12) 109 (16) 107 (57) 84 (52) 78 (6) 77 (9) 69 (6) |
| VIII | 232 (100) 231 (30) 217 (5) 201 (26) 189 (6) 173 (32) 161 (15) 160 (18) 131 (0) 132 (6) 133 (6) 126 (10) 125 (33) 121 (25) 108 (31) 91 (6) 77 (3) |
| IX | 246 (100) 245 (40) 218 (13) 217 (22) 201 (16) 190 (6) 189 (8) 175 (11) 174 (15) 173 (18) 160 (10) 147 (28) 146 (26) 145 (8) 135 (42) 122 (25) 108 (20) 107 (52) 94 (20) 78 (18) 77 (28) |
| X | 246 (100) 245 (14) 231 (25) 215 (37) 188 (12) 174 (10) 171 (4) 161 (10) 160 (6) 147 (5) 145 (3) 144 (3) 139 (6) 138 (2) 121 (12) 108 (38) 91 (12) 77 (5) |
| XI | 260 (100) 259 (14) 245 (12) 232 (20) 231 (34) 217 (14) 216 (10) 215 (22) 214 (10) 189 (12) 188 (26) 171 (10) 160 (26) 147 (26) 146 (12) 145 (14) 144 (10) 139 (20) 138 (10) 135 (3) 122 (20) 107 (30) 106 (12) 96 (12) 95 (8) 94 (24) 78 (10) 77 (15) |
| XII | 274 (100) 273 (15) 259 (10) 232 (82) 231 (28) 189 (12) 180 (23) 171 (10) 160 (21) 149 (12) 147 (18) 146 (8) 145 (9) 144 (8) 139 (26) 138 (20) 107 (43) 106 (26) 96 (16) 95 (10) 94 (30) 78 (5) 77 (7) |

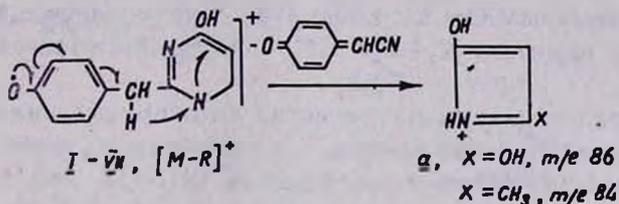
* Цифры перед скобками обозначают массу ионов, а в скобках — интенсивности пиков в % от интенсивности максимального пика.

Изученные соединения, за исключением III—IV, обладают максимальным пиком молекулярных ионов, диссоциативная ионизация которых

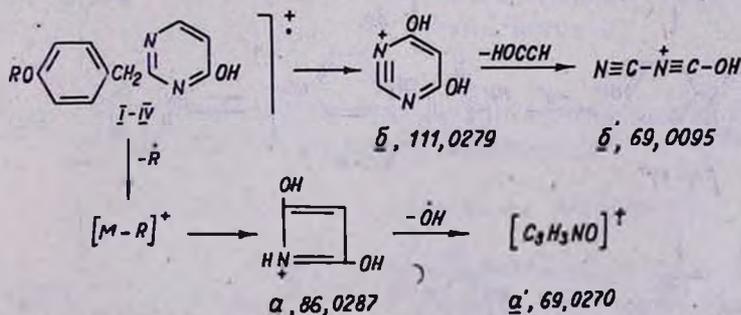
отражает конкуренцию в возможности локализации заряда на различных частях молекулы, а характер распада пириимидинового ядра зависит от положения алкоксибензильной и оксигруппы в цикле пириимидина.

Масс-спектры пириимидинов I—IV в значительной мере аналогичны масс-спектрам ранее изученных 2-алкоксибензилзамещенных 4,5-диоксиимидинов [1]. Отличие в основном проявляется в изменении относительной интенсивности пиков с массами 69 и 86 (ион типа α) и в присутствии в спектрах I—IV пиков ионов $(M-69)^+$ и $(M-CH_2-C_6H_4-OR)^+$.

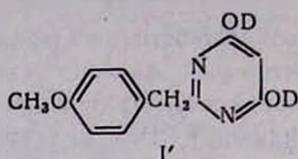
Последний ион с массой 111 (ион α) образуется при разрыве пириимидил-бензильной связи с сохранением заряда на пириимидиновой части молекулы. Строение и механизм образования иона типа α (m/e 86) приводятся в работе Ундгейма [4] на основании изучения масс-спектра 2-метил-4,5-диоксиимидина и его дейтероаналога. Ион типа α в случае пириимидинов I—VII образуется из иона $(M-R)^+$, что подтверждается наличием в спектре VII соответствующего пика метастабильного иона.



Дальнейший распад ионов α и β приводит к иону с массой 69. В спектре соединения I присутствует пик метастабильного иона, отвечающий переходу $\beta \xrightarrow{*} m/e 69$, а в спектре соединения VII—переходу $\alpha \xrightarrow{*} 69$. Пик иона с m/e 69 в спектрах V—VII имеет незначительную интенсивность и образуется только из иона α (m/e 84) с потерей метильного радикала:



Строение и механизм образования ионов α , β и β' , m/e 69 подтверждены данными масс-спектра высокого разрешения соединения I и его дейтероаналога I':

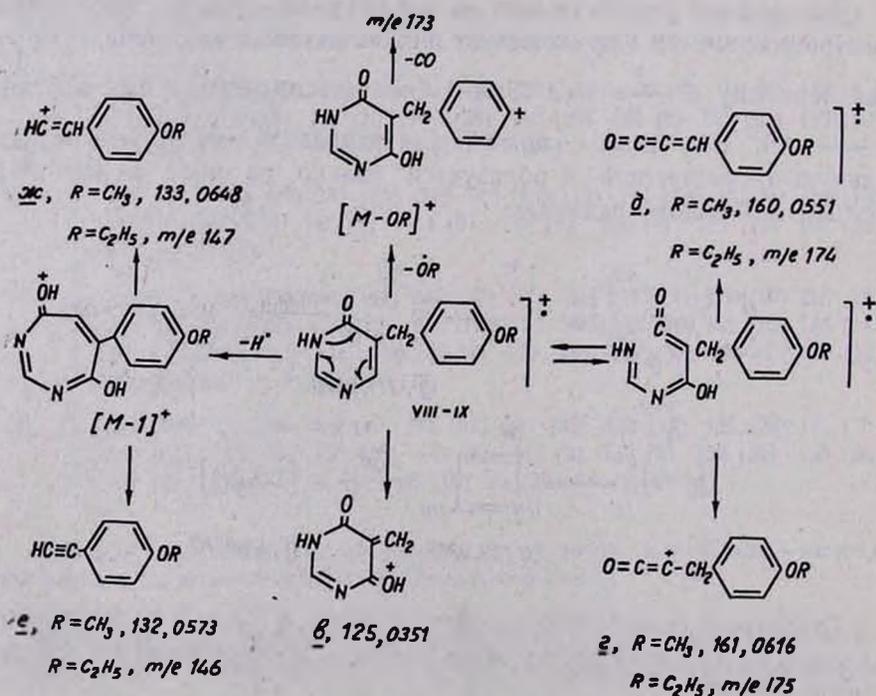


В спектре высокого разрешения пик иона с m/e 69 расщепляется на дублет с точными массами 69,0095 и 69,0270, что соответствует элементному составу ионов a и b , указанных на схеме ($\frac{J_{a'}}{J_{b'}} = 3$).

Сдвиг пика иона с m/e 69 в спектре дейтероаналога I' на одну массовую единицу (пик иона с m/e 70) также подтверждает строение ионов a' и b' .

Фрагментация 5-алкоксибензилзамещенных диоксипиримидинов VIII—XII резко отличается от фрагментации 2-алкоксибензилзамещенных пиримидинов I—VII. Для VIII—IX характерны разрыв фенильной связи с локализацией заряда на пиримидиновой части молекулы (ион θ) и элиминирование алкоксильной группы [ион $(M-OR)^+$] с последующим выбросом молекулы CO (ион с m/e 173). Пиримидиновое ядро распадается путем разрывов N_3-C_4 - и C_5-C_6 -связей с образованием ионов z , δ и κ , e .

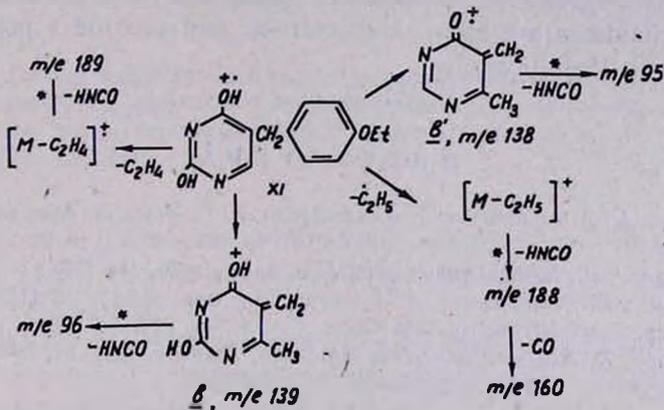
На основании данных масс-спектра высокого разрешения соединения VIII, соответствующих сдвигов и метастабильных переходов, распад 5-алкоксибензилзамещенных пиримидинов VIII—IX может быть представлен схемой



Ионы *д* и *ж* перегруппировочные. Первый образуется из открытой формы молекулярного иона миграцией атома водорода к нейтральному фрагменту, а второй—из иона (M-1)⁺ миграцией атома водорода к заряженному фрагменту.

Для 6-метилурацилов X—XII также характерно образование иона типа *в*. Соответствующий пик в спектрах сдвинут на 14 m/e (m/e 139). В спектре X—XII присутствует еще достаточно интенсивный пик перегруппировочного иона с m/e 138, также образующегося при разрыве фенильной связи но с миграцией атома водорода к нейтральному фрагменту.

Распад пиримидинового ядра соединений X—XII протекает после образования ионов (M-R)⁺, (M-олефин)⁺ и с m/e 139, 138 и в основном сходен с распадом замещенных урацилов [5, 6].



Таким образом, наряду со сходством масс-спектров пиримидинов I—XII, обусловленным наличием алкоксибензильной группы в пиримидиновом ядре, имеются и существенные различия, проявляющиеся главным образом в характере распада пиримидинового ядра. Поэтому масс-спектры изомерных алкоксибензилзамещенных 4,6-диоксипиримидинов (соединения I—II и VIII—IX) резко отличаются, что обеспечивает их полную идентификацию масс-спектрометрическим методом.

ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼՏԵՆԻԼԱՄԱՆԿԱԿԱԼՎԱՄ ԴԻՕՔՍԻՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

Ռ. Զ. ՄԻՐՁՈՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԻՔ-ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ և Զ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Յույճ է տրված, որ ալկոքսիբենզիլ տեղակալիչներ պարունակող պիրիմիդինների մոլեկուլային իոնների տրոհման գլխավոր ուղիները պայմանավորված են ալկոքսիբենզիլ խմբի դիրքով: Այդ մասին է վկայում այն հանգամանքը, որ տարբեր դիրքերում ալկոքսիբենզիլտեղակալված 4,6-դիօքսիպիրիմիդինների մասս-սպեկտրները էականորեն տարբերվում են միմյանցից:

MASS-SPECTRAL STUDIES OF ALKOXYBENZYL SUBSTITUTED
DIHYDROXYPYRIMIDINES

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

Mass-spectra of alkoxybenzyl derivatives of 4,6-dihydroxypyrimidines, 6-methyluracils and 6-methyl-4-hydroxypyrimidines have been studied.

The molecular-ions have mainly maximal intensities. The principal paths of the molecular-ion splitting are determined by the presence of alkoxybenzyl radicals in the pyrimidine cycle.

The character of splitting of the pyrimidine cycle depends on the position of the alkoxybenzyl group in the cycle.

The mass-spectra of the isomeric alkoxybenzyl derivatives of 4,6-dihydroxypyrimidines are quite characteristic and provide a possibility for their complete identification.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, С. А. Хуршудян, Р. Г. Мирзоян, Арм. хим. ж. 27, 963 (1974).
2. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1969).
3. М. А. Крамер, И. Г. Карапетян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 24, 191 (1971).
4. К. Undheim, G. Hvistendahl, Acta Chem. Scand., 25, 3227 (1971).
5. J. de Lanno, R. Nasielski-Hinkens, Bull. Soc. Chim. Belges, 81, 588 (1972).
6. C. Fenselan, S. J. Wang, Tetrahed. 25, 2853 (1969).