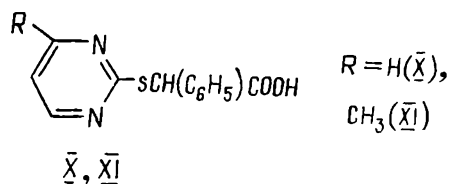
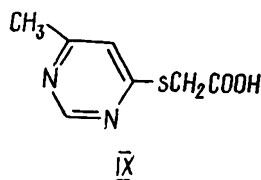
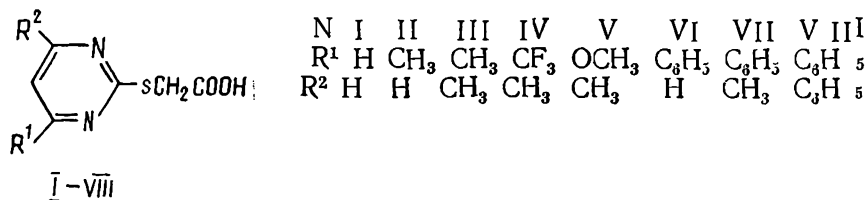


# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРИМИДИНИЛТИОУКСУСНЫХ КИСЛОТ

И. С. Шпилева, А. И. Толмачев, К. В. Федотов, Н. Н. Романов

Продолжая исследование превращений пириимидинилтиоуксусных кислот [1], интересно было провести масс-спектрометрическое изучение соединений такого типа. Хотя производные пириимидина довольно широко исследованы масс-спектрометрически [2, 3], данные изучения этим методом пириимидинилтиоуксусных кислот отсутствуют.

В настоящей работе исследованы масс-спектры пириимидинилтиоуксусных кислот строения I—XI:



Устойчивость исследованных соединений  $\omega_m$  к электронному удару (ЭУ) сравнительно невысока (табл. 1). Она заметно возрастает лишь у (2-пириимидинилтио)фенилуксусных кислот X, XI, становясь соизмеримой с  $\omega_m$  незамещенного пириимидина [2]. Соединения VII и VIII вообще не дают в спектре пика молекулярного иона ( $M^+$ ).

Таблица 1

Значения интенсивности (в % к полному ионному току) характеристических фрагментов в масс-спектрах соединений I—XI

Соединение	$M^+$	$[M-18]^+$	$[M-44]^+$	$[M-45]^+$	$P_{MS}^+$	$P_{MH}^+$	$P_M^+$
I	1,8	0,8	14,5	7,4	0,7	11,5	2,6
II	1,1	0,8	15,1	5,7	0,3	10,5	2,7
III	0,9	0,5	12,9	6,8	0,4	12,1	2,8
IV	0,9	0,9	19,0	5,7	—	8,8	0,8
V	0,8	—	11,9	4,4	2,8	9,2	2,4
VI	0,5	1,1	19,0	7,4	1,6	7,5	5,4
VII	—	0,8	11,7	4,5	1,2	5,0	4,8
VIII	—	—	13,4	4,4	1,0	5,9	5,6
IX	1,7	1,8	10,6	8,3	0,5	6,1	1,8
X	5,0	8,7	2,9	2,8	0,4	1,9	4,3
XI	4,3	6,6	3,7	2,7	0,4	3,1	0,9

У (2-пириимидинилтио)уксусных кислот I—IX максимальным пиком в спектре является пик, обусловленный элиминированием диоксида углерода из  $M^+$  — процесс, типичный для соединений, содержащих карбоксильную группу. В ряду же (2-пириимидинилтио)фенилуксусных кислот X, XI присутствие фенильного заместителя по соседству с карбоксильной группой снижает вероятность такого отрыва, по-видимому,

## Масс-спектры соединений I—XI

Соединение	Значения m/z (относительные интенсивности пиков в % к максимальному)*
I	170(13), 152(6), 127(9), 126(100), 125(51), 124(28), 98(26), 97(19), 85(6), 84(11), 83(6), 81(24), 80(80), 79(18), 72(8), 71(7), 69(8), 68(12), 67(6), 66(7), 58(23), 57(11), 56(6), 55(9), 54(8), 53(47), 52(18)
ИД	171(11), 152(9), 129(6), 128(21), 127(100), 126(56), 125(49), 124(36), 99(6), 98(38), 97(8), 85(7), 84(15), 82(10), 81(56), 80(79), 79(24), 72(10), 71(7), 70(6), 69(16), 68(6), 67(6), 66(8), 60(6), 59(6), 58(11), 57(20), 55(10), 54(26), 53(76), 52(35), 51(8), 47(12), 46(47), 45(39), 44(6), 43(13), 42(24), 41(8)
II	184(8), 141(10), 140(100), 139(38), 138(17), 111(9), 95(12), 94(70), 93(18), 84(6), 81(9), 80(14), 79(11), 72(8), 68(9), 67(22), 66(17), 57(7), 56(6), 53(14), 52(6), 46(9), 45(11), 42(22), 41(12), 40(7)
III	198(7), 156(8), 155(17), 154(100), 153(53), 152(22), 125(8), 109(13), 108(94), 107(22), 94(17), 93(33), 82(7), 81(16), 80(8), 72(11), 68(6), 67(55), 66(18), 65(6), 53(12), 46(6), 45(9), 43(6), 42(26), 41(8), 40(7)
IV	209(11), 208(100), 207(30), 203(15), 173(9), 163(7), 162(47), 148(9), 147(8), 128(9), 93(17), 72(6), 69(13), 66(14), 46(17), 45(20)
V	214(7), 172(7), 171(16), 170(100), 169(37), 138(21), 155(23), 141(8), 140(7), 125(10), 124(77), 123(20), 109(18), 93(9), 95(9), 94(7), 93(14), 86(6), 84(7), 83(31), 82(7), 81(7), 71(7), 63(7), 63(9), 67(30), 66(13), 57(11), 55(10), 54(8), 46(6), 45(7), 43(8), 42(20), 41(7)
VI	228(8), 204(7), 203(18), 202(100), 201(39), 200(14), 187(13), 173(10), 157(11), 155(63), 155(45), 130(7), 129(28), 128(13), 115(13), 104(11), 103(28), 102(25), 101(10), 91(11), 77(40), 76(11), 75(6), 63(12), 53(7), 52(7), 51(19), 45(7)
VII	242(7), 217(16), 216(100), 215(38), 214(12), 202(8), 201(10), 171(8), 170(42), 169(40), 155(9), 143(6), 129(19), 128(13), 116(6), 115(8), 104(8), 103(8), 102(16), 97(7), 85(6), 83(7), 77(25), 76(17), 71(12), 69(11), 67(42), 57(22), 55(13), 51(13), 45(6)
VIII	279(21), 278(100), 277(33), 276(8), 268(9), 266(27), 263(8), 233(8), 232(44), 231(42), 216(7), 205(6), 204(13), 194(7), 191(8), 129(39), 128(14), 116(8), 104(11), 103(9), 102(27), 91(6), 77(39), 76(8), 51(10), 45(13), 43(10)
IX	184(18), 166(19), 141(12), 140(100), 139(78), 138(52), 111(10), 98(9), 97(8), 95(13), 94(70), 93(21), 85(7), 83(9), 81(7), 72(7), 71(21), 69(9), 68(7), 67(70), 66(60), 65(8), 64(6), 57(19), 55(10), 52(15), 46(10), 45(25), 43(14), 42(10), 41(21), 40(11)
X	247(9), 246(58), 230(7), 229(18), 228(100), 203(6), 202(33), 201(32), 200(25), 199(17), 170(7), 169(49), 168(22), 143(11), 135(7), 124(6), 123(12), 122(12), 121(86), 115(9), 112(17), 107(16), 93(18), 97(17), 91(31), 90(15), 89(18), 84(7), 80(22), 79(49), 78(11), 77(51), 72(5), 63(11), 67(12), 65(8), 63(9), 57(7), 53(20), 52(10), 51(9), 45(11), 43(9), 42(7)
Хд	248(10), 247(27), 230(7), 229(18), 228(100), 204(6), 203(17), 202(23), 201(17), 200(31), 199(20), 170(29), 169(37), 168(19), 144(7), 143(7), 124(7), 123(12), 122(17), 121(100), 116(6), 115(7), 112(9), 108(12), 107(9), 99(11), 98(18), 97(9), 92(13), 91(20), 90(18), 89(14), 84(8), 81(18), 80(43), 79(39), 78(29), 77(57), 71(7), 69(6), 65(7), 64(9), 63(17), 57(12), 55(9), 54(8), 53(26), 52(19), 51(23), 46(7), 45(15), 43(9), 41(7)
XI	261(11), 260(66), 244(8), 243(20), 242(100), 217(10), 216(56), 215(41), 214(41), 213(30), 184(10), 183(75), 182(24), 181(12), 157(8), 156(20), 139(7), 138(8), 135(7), 126(21), 125(6), 123(11), 122(15), 121(99), 118(6), 111(29), 107(19), 104(10), 95(11), 94(48), 93(14), 91(37), 90(20), 89(23), 84(9), 79(56), 78(17), 77(56), 72(10), 71(6), 68(21), 67(17), 66(17), 65(9), 63(8), 57(10), 53(14), 52(6), 51(10), 45(13), 44(6), 43(7), 42(15), 41(16), 40(6)

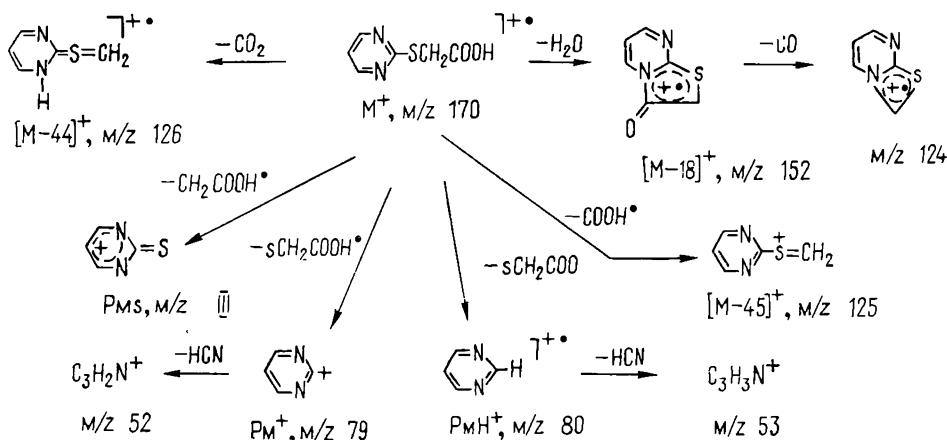
\* Приведены пики с интенсивностью более 5 %.

за счет кросс-сопряжения между карбоксильной группой и фенильным ядром. В этом случае, хотя отрыв  $\text{CO}_2$  протекает достаточно интенсивно, на первый план выступает элиминирование из  $\text{M}^+$  молекулы воды. Можно полагать, что процесс отрыва молекулы воды из  $\text{M}^+$  должен быть общим в ряду гетарилокси- и гетарилтиоуксусных кислот, хотя подтверждения этому в литературе мы не нашли. Например, в работе

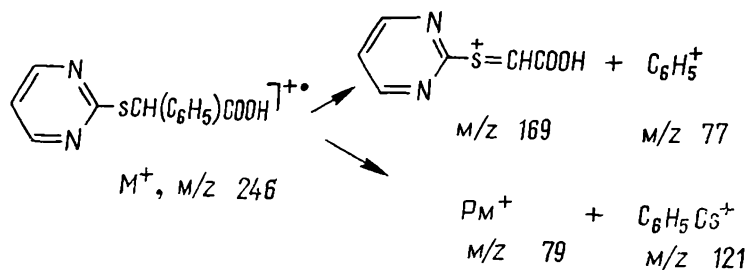
[4] приведены неполные масс-спектрометрические данные для S-триазолилтиофенилуксусных кислот без указания на этот процесс.

В соединениях I и X был произведен частичный обмен атомов водорода гидроксильной и, соответственно, метиленовой и метиновой групп на дейтерий (процент удержания метки в монодейтероаналогах составил 69 и 46, а в дидейтероаналогах — 13 и 17 соответственно). Как показало сопоставление масс-спектров немеченых и меченых соединений I и X, при элиминировании молекулы воды из  $M^+$  один из атомов водорода уходит из соответственно метиленовой или метиновой группы. Таким образом, выброс молекулы воды из молекулярного иона исследованных соединений — сложный процесс, приводящий к образованию достаточно стабильного иона, которому, по-видимому, можно приписать строение конденсированного тиазолопиримидина (см. схему).

Тот факт, что при распаде  $M^+$  соединений X и XI этот процесс становится преобладающим, связан, по-видимому, с повышенной подвижностью протона метиновой группы. Косвенно об этом свидетельствует большая легкость введения дейтерометки в соединение X по сравнению с I. Кроме того, фрагментации в указанном направлении производных фенилуксусных кислот X и XI должна дополнительно способствовать стабилизация образующихся при этом циклических ионов вследствие сопряжения с фенильным заместителем, расположенным в положении 2 кольца тиазолопиримидина. Другие процессы распада, приводящие к появлению интенсивных пиков в масс-спектре, связаны с отщеплением радикалов  $COOH^\bullet$ ,  $CH_2COOH^\bullet$ ,  $SCH_2COO^\bullet$  и  $\dot{S}CH_2COOH$ . Соответствующие им ионы обозначены в табл. 1 как  $[M-45]^+$ ,  $PmS^+$ ,  $PmH^+$ ,  $Pm^+$ . Таким образом, распад  $M^+$  соединения I — простейшего представителя исследованного ряда кислот — можно изобразить следующей схемой:



Для соединений X и XI характерна высокая интенсивность пика фенильного иона (табл. 2). Кроме того, в спектрах этих соединений имеется группа интенсивных пиков ионов с массами 121—123 (86 и 99 % соответственно). На наш взгляд, эти особенности спектров указанных соединений обусловлены, в частности, и перегруппировочными процессами, что для кислоты X можно отразить схемой



Интересно также отметить, что увеличение числа метильных (соединения I—III) либо фенильных (VI—VIII) заместителей в ядре пиримидина приводит к уменьшению интенсивности пиков  $M^+$  и  $[M-18]^+$ . Последнее, по-видимому, можно объяснить стерическими помехами, которые оказывают заместители в положениях 4,6 ядра пиримидина на взаимодействие реакционных центров — атома азота ядра и атома углерода карбоксильной группы заместителя в положении 2 при образовании циклической структуры тиазолопиримидина.

Масс-спектры получены на приборе «Varian MAT-311A» в условиях прямого ввода образцов в источник ионов при стандартном режиме работы прибора: энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ток эмиссии катода 300 мкА. Дейтерированные производные получены трехкратной кристаллизацией соответствующих кислот из  $D_2O$ .

1. Романов Н. Н., Федотов К. В., Толмачев А. И. Исследование циклизации (2-пиримидинилтио) уксусных кислот.— Докл. АН УССР, Сер. Б, 1980, № 11, с. 61—64.
2. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии.— Л.: Химия, 1972.—342 с.
3. Атлас масс-спектров органических соединений. Вып. 2: Масс-спектры производных пиримидина / Под ред. В. А. Коптога.— Новосибирск: Новосиб. ин-т орган. химии СО АН СССР, 1978.—399 с.
4. Potts K., Kanemasa S. Ring annulation with heterocyclic ylides annulation of pyridinones to the imidazole and 1,2,4-triazole systems.— J. Org. Chem., 1979, 44, N 22, p. 3803—3808.

Институт органической химии  
АН УССР, Киев

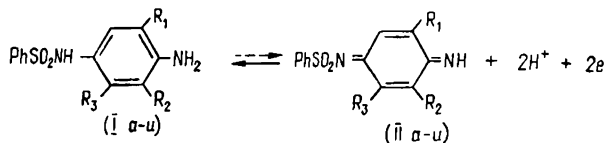
Поступила  
26.01.83

УДК 547.565.5

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ N-БЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛ-1,4-БЕНЗО(НАФТО)ХИНОНДИИМИНОВ

К. С. Бурмистров, Н. В. Торопин, С. И. Бурмистров

Ранее нами были измерены окислительно-восстановительные потенциалы хинонмоноиминов различного строения и установлена их зависимость от природы заместителей при атоме азота и в хиноидном цикле [1, 2]. Цель настоящей работы — исследование зависимости окислительно-восстановительных потенциалов систем N-бензолсульфонил-1,4-фенилен(нафтилен)диамин (I а—и) — N-бензолсульфонил-1,4-бензо(нафто)хинондиимин (II а—и) от природы заместителей в хиноидном цикле.



Потенциалы систем I—II определяли методом потенциометрического титрования растворов соединений I а—и в 0,5 М растворе ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте. Титрантом служил раствор тетраацетата свинца в ледяной уксусной кислоте [2]. Индикаторный электрод — платиновый, электрод сравнения — хлорсеребряный в насыщенном растворе хлорида калия. Стационарную э. д. с. считали установившейся, когда дрейф показаний вольтметра становился менее 1 мВ/мин.

Значения окислительно-восстановительных потенциалов  $E_1$ , измеренные относительно нормального водородного электрода, приведены в таблице. Для сравнения там же приведены потенциалы  $E_2$  соответст-