

1,2,4—三嗪类化合物的研究 XVIII.

1,2,4—三嗪类化合物的质谱研究*

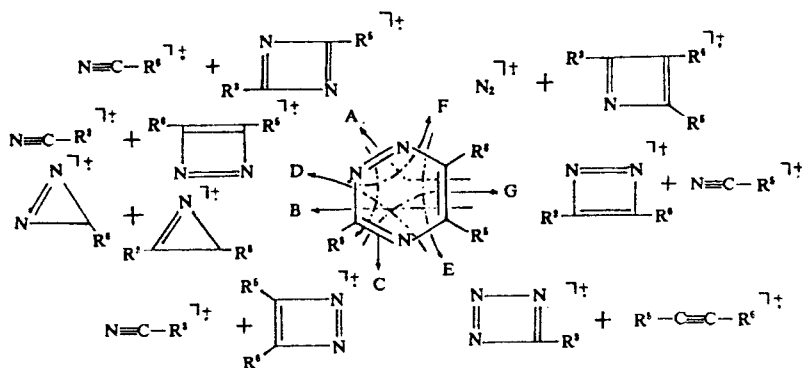
雷光清 程铁明 蔡孟深**

(北京医科大学药学院)

[摘要] 本文对合成的四种新类型 21 个 1,2,4—三嗪类化合物的质谱进行了研究。发现各种类型的 1,2,4—三嗪类化合物具有各自不同的裂解方式。

关键词: 1,2,4—三嗪类化合物 质谱

为了研究 1,2,4—三嗪类化合物对肿瘤细胞的作用,自六十年代初以来我们一直进行了 1,2,4—三嗪类化合物的合成研究工作^[1,2]。在鉴定其结构的过程中,质谱是一种非常重要的手段^[3]。人们^[4,5]曾研究过 1,2,4—三嗪类化合物的质谱裂解规律,发现它们共有七种独特的裂解方式(式 1)。



式(1)

本文对合成的四种新类型的 1,2,4—三嗪类化合物的质谱进行了研究,发现它们具有各自独特的裂解规律。

1989 年 9 月 30 日收

• 国家自然科学基金资助项目

** 通讯联系人

表 1 1,2,4-三嗪类化合物的主要碎片峰和相对丰度

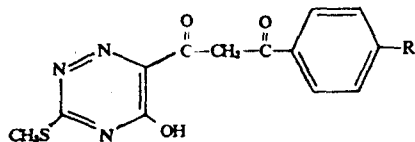
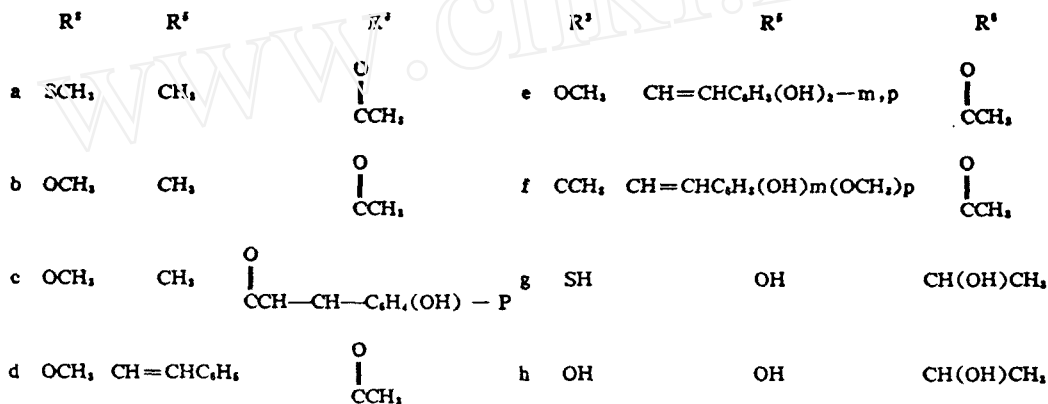
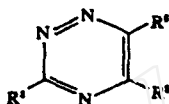
裂解 方式 编 号		m/z (相对丰度)									
		M ⁺	(M-CH ₃) ⁺	(M-OEt) ⁺	A	B	C(D)	E	F	G	
I _a		183(42.8)						110(7.9)	67(10)	155(3.6),140(10)	
I _b		167(100)						94(3.6)	67(73.6)	139(3.6)	
I _c		183(42.8)							186(31.6)	244(13.2),228(31.6)	
I _d		255(57.5)	241(100)		69(30)				84(26)	226(22.5),213(30)	
I _e		287(100)	272(74.2)						187(17.7)	256(16.1),244(8.1)	
I _f		301(77)	287(100)							273(41),258(33.3)	
I _g		173(100)	158(72.1)					113(6.4)	86(9.3)	130(95.7)	
I _h		155(100)	140(30.7)						73(51.4)	127(5),112(7)	
I _i		289(40)			174(10)	188(15)		214(7.5)	188(15)	246(17.5)	
I _j		368(30.8)			253(15.4)	268(10.2)		295(3.8)	268(10.2)	340(30.8)	
I _k		319(20.5)	305(25.6)		115(100)	219(69.2)		75(35.9)	219(69.2)		
I _l		395(20.0)	380(10)		280(10.0)	289(12.5)		322(5)	289(12.5)	367(12.5)	
I _m		271(100)	256(70)		172(52)	171(5)		200(37.5)	171(5)	243(15),228(47.5)	
I _n		350(100)	335(85)		251(37.5)	249(37.5)		217(45)	249(37.5)	322(20),307(65)	
I _o		301(100)	286(64.5)		202(53.2)	219(14.5)			219(14.5)	273(16),258(72.6)	
N _a		214(100)	199(64)	170(17)						143(5)	127(18.5),99(10.7)
N _b		185(50)								115(7.8)	142(18.5),115(7.8)
N _c		301(100)						229(83.9)		273(14.5)	126(29),83(40)
N _d		284(100)	269(23)	239(7.7)				211(7.7)		211(7.7)	111(64.1),128(15.4)
N _e		282(97)	267(20.5)					209(17.9)		239(20.5)	109(100)
N _f		290(100)	275(20.5)	261(12.8)				217(33.3)			117(100),174(40)

实 验

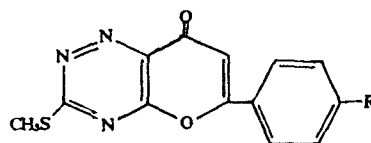
所有样品在 ZAB-HS 质谱仪上测定, 电离源为 EI, 电离电压 70eV, 直接进样, 探头温度随样品而异(150~240℃)。

结果与讨论

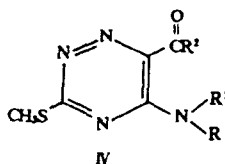
四种新类型的 1,2,4-三嗪类化合物的结构如下:



- I
a R=H, b R=Br,
c R=OCH₃, d R=OCH₂C₆H₅



- II
a R=H, b R=Br,
c R=OCH₃



- | | | | | | |
|-----|---|--------------------------------|---|-------------------------------|--------------------------------|
| R | R^1 | R^2 | R | R^1 | R^2 |
| a H | H | OC ₂ H ₅ | d -(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ - | | OC ₂ H ₅ |
| b H | H | NH ₂ | e -(CH ₂) ₆ - | | OC ₂ H ₅ |
| c H | $\begin{array}{c} O \\ \\ CH_2COC_2H_5 \end{array}$ | OC ₂ H ₅ | f H | C ₆ H ₅ | OC ₂ H ₅ |

6-酰基取代-1,2,4-三嗪类化合物(I)的质谱主要按照F和E方式进行裂解。分子离子峰和含有一N=N-单元的碎片都容易失去 N_2 。很少发现A-D和G方式的裂解碎片。当5位被芳乙烯基取代时(化合物(L)-(L₁)),6位才容易失去甲基和乙酰基。

在6- α,γ -二酮取代-1,2,4-三嗪类化合物(I)的质谱中,出现较强的分子离子峰。三嗪环的裂解按照A-F方式进行。由于三嗪的5位被OH取代,分子离子峰按照B和E方式裂解具有相同的 m/z 值。例如化合物(I₁),见式(2)。化合物(I)的基峰是 $Ar-CO^+$ 。

具有吡喃并1,2,4-三嗪环结构的氮杂黄酮类化合物(II),其质谱裂解规律不同于上述两类化合物。该类化合物以分子离子峰为基峰,容易失去3位的甲基,出现较强的 $(M-CH_3)^+$ 峰,同时具有A-F方式裂解的碎片峰,并以F方式裂解最为彻底。

5位胺基-6位酯(或酰胺)取代-1,2,4-三嗪类化合物(N)的质谱以分子离子峰为基峰。其碎片峰主要是以G方式裂解,同时存在C(D)和F方式裂解,很少发现以其它方式裂解的碎片峰。化合物(N)也容易失去5位的甲基得 $(M-CH_3)^+$ 峰,失去6位的乙氧基得到 $(M-OEt)^+$ 峰。

所有化合物经IR, ^1H-NMR 和 $^{13}C-NMR$ 测定,结构无误。其主要碎片峰和相对丰度见表1。化合物(I₁),(I₂),(II₁)和(N₁)的裂解见图1,2,3和4。

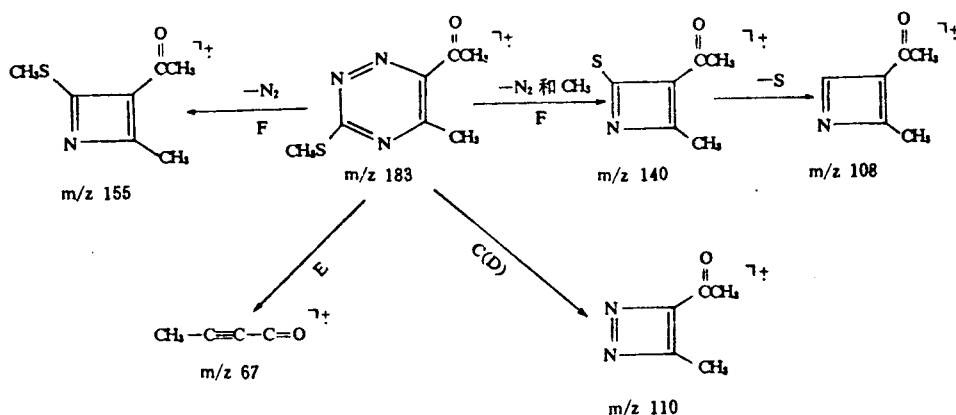
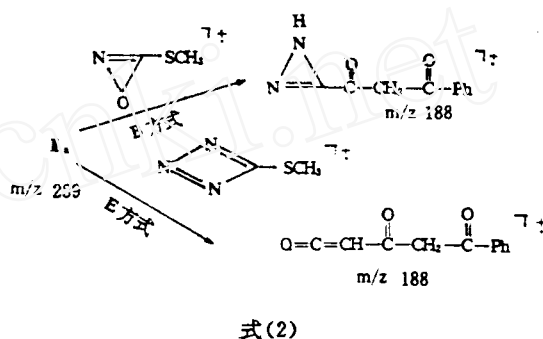


图1 化合物(I₁)的质谱裂解图

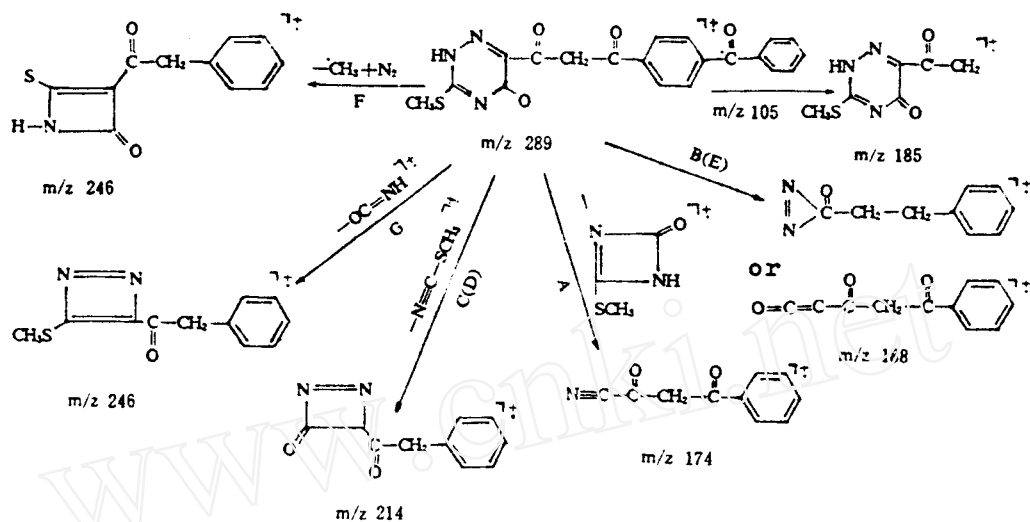


图 2 化合物(I.)的质谱裂解图

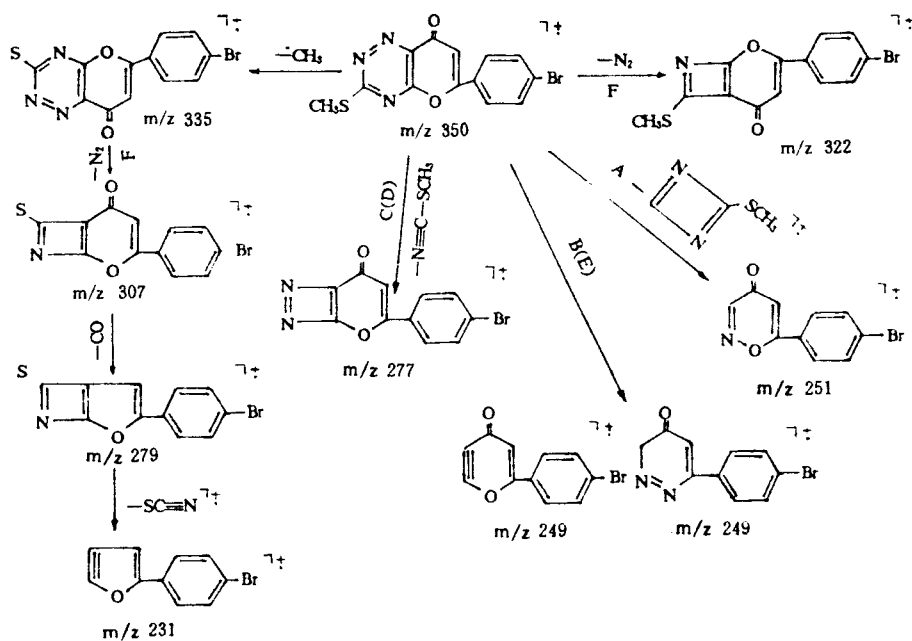
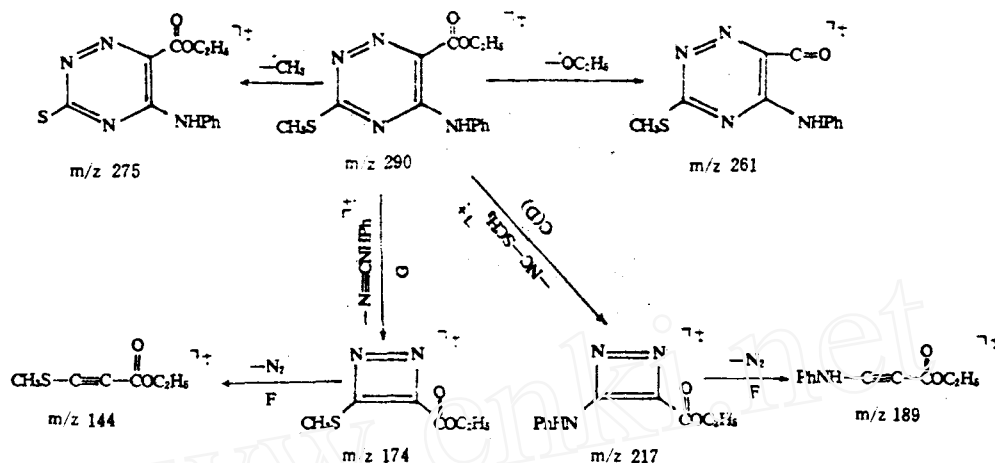


图 3 化合物(II.)的质谱裂解图

图4 化合物(N₁)的质谱裂解图

参 考 文 献

- [1] 李均等, 化学学报, 28(3), 167(1962)
- [2] 蔡孟深等, *ibid*, 43, 354(1985)
- [3] 胡长风等, 质谱学报, 9(3), 34(1988)
- [4] Becker, H. G. O., et al., J. Prakt. Chem., 312, 669(1970)
- [5] Lavergne, J. P., et al., Org. Mass. Spectrum, 11, 1002(1976)

Chemistry on 1,2,4—Triazines XVIII.

Mass Spectra of 1,2,4—Triazines

Lei Guangqing Cheng Tieming and Cai Mengshen*

(Beijing Medical University, Beijing 100083, China)

Received 30, Sep. 1989

Abstract

Mass spectra of four new kinds of 21 1,2,4—triazines were reported and analysed. It was discovered that every kind of 1,2,4—triazines showed fragmentation patterns by itself with electron impact.

Keywords: 1,2,4-Triazines, Mass Spectra