

N-1-取代1,2,4-三唑的质谱研究

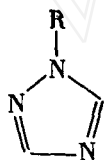
李玉桂 方 毅

(厦门大学)

〔摘要〕 本文报道十七个合成的N-1-取代1,2,4-三唑化合物的质谱, 讨论了它们的裂解方式。这些化合物包括: (1) 烷基 ($\geq C_4H_9$) 三唑; (2) 三唑基特已醇和特已酮衍生物; (3) 苄基三唑和三唑基乙酸乙酯。

许多1,2,4-三唑衍生物具有植物生长调节活性和杀菌活性。近年来该类化合物的合成方法和应用研究取得不少进展。但有关质谱资料迄今报道甚少, 尤其N-1-取代1,2,4-三唑, 过去文献仅讨论短链烷基 ($\leq C_3H_7$)、溴代^(1,2)和双三唑⁽³⁾等少数衍生物的裂解方式。本文报道的十七个合成的三唑化合物(1-17)大多属生物活性三唑。我们测定了这些化合物的质谱, 现就其裂解方式进行讨论。

一、1-烷基-1,2,4-三唑 (1-4)



1 R = n - C₁₄H₂₉

3 R = n - C₄H₉

2 R = n - C₈H₁₇

4 R = sec - C₄H₉

这类衍生物的烷基H原子易向N转移。文献^(1,2)报道了N-1-丙基-C-溴-1,2,4-三唑的质谱, 除生成 $(M - HCN)^+$ 外, 还出现N-2位的 β -H重排 α -裂解和 γ -H重排 β -裂解, 消除烯分子; N-2和N-1位还可同时接受 β -和 γ -H, 发生双H重排, 失去烯基自由基, 生成质子

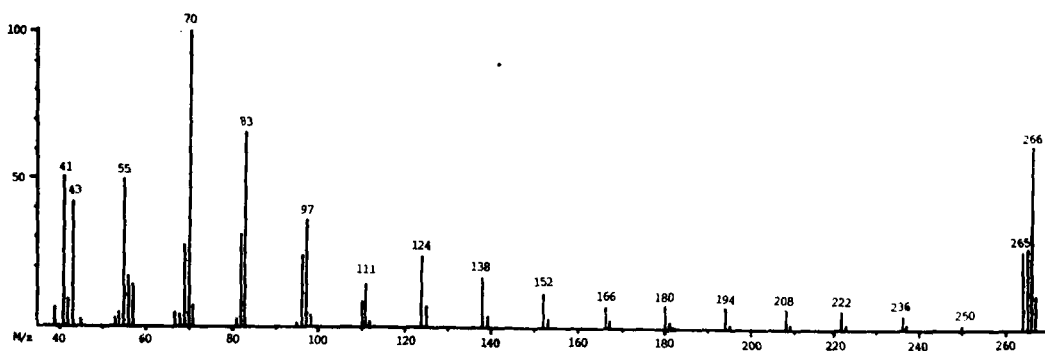


图1 1-十四烷基-1,2,4-三唑的质谱

1985年9月16日收

化三唑分子。

我们测得 1-4 的质谱都有显著的分子峰, 当进样量较大时还出现 $(M+H)^+$ 强峰, 除 4 外有明显的 $(M-H)^+$, 但均未显现 $(M-HCN)^+$ 。图 1 是 1 的质谱。1-4 主要数据列于表 1

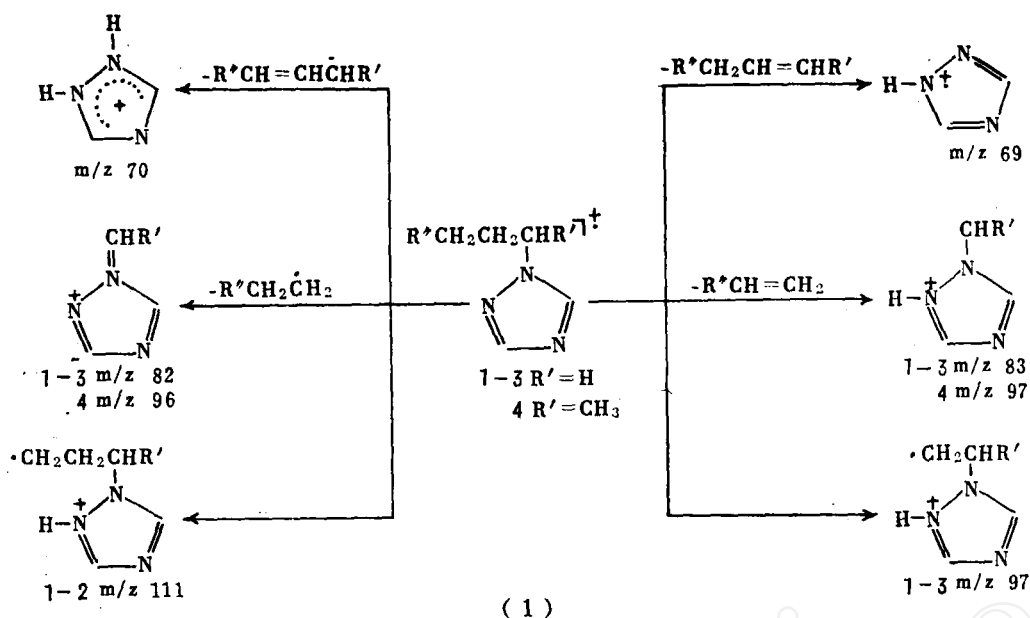
表 1 1-4 质谱离子相对丰度比较

m/z	138	126	125	124	111	110	97	96	83
1*	18		5	25	14	10	37	35	65
2*	18		4	29	12	10	44	22	90
3		8	16	8		1	8	6	100
4		11	22	1		4	36	57	4

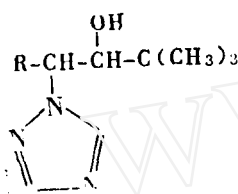
m/z	82	70	69	57	56	55	43	42	41
1	27	100	28	14	18	51	42	10	51
2	36	100	32	10	35	68	37	23	70
3	42	66	11	8	62	59	26	24	92
4	16	71	80	15	44	7	19	100	83

※ m/z138以上数据略

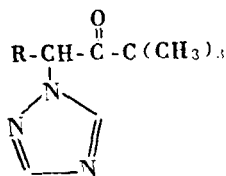
以作比较。可以看出, 这些化合物主要裂解过程有: (1) 按上述双H重排的机理生成 m/z 70 质子化三唑分子; (2) 单H重排裂解生成 $(68 + C_nH_{2n+1})^+$ ($n \geq 0$) 离子系列, 其中以 N-2 位的 γ -H 重排裂解的离子 (1-3 为 m/z 83, 4 为 m/z 97) 较强, 对于 1 和 2, 当 $n \geq 4$ 时, 该系列的强度远低于简单裂解的离子系列; (3) 简单裂解生成 $(68 + C_nH_{2n})^+$ ($n \neq 0$) 离子系列, 在 1 和 2 中的 m/z 110 离子比相邻同系离子更弱, 表明 N-1 位的 γ -裂解较难发生, 且有 $\alpha > \beta \approx \delta > \epsilon > \gamma$; (4) 上述某些产物离子继发裂解, 失去 HCN、 CH_2N 、 CHN_2 、 C_2H_3N 等^[2,3], 在低质量区生成 m/z 41、42、43、55、56 等离子与“烃型”离子相叠加, 而 $(68 + C_nH_{2n})^+$ 离子也可因消除 HCN 并与 $(68 + C_nH_{2n+1})^+$ 相叠加。另外, 4 由于较易失去 $\cdot C_2H_5$, 并相继消除 HCN, 故其 m/z 96、69、42 等离子的相对丰度均大于 3 的相应离子。这些化合物的主要裂解方式可能如式 (1)。



二、1,2,4-三唑-1-基-特己醇衍生物 (5—10) 和特己酮衍生物 (11—15)



- | | | | |
|---|---|----|---|
| 5 | R = n-C ₁₂ H ₂₅ | 8 | R = p-ClC ₆ H ₄ CH ₂ |
| 6 | R = n-C ₁₄ H ₂₉ | 9 | R = p-ClC ₆ H ₄ O |
| 7 | R = C ₆ H ₅ CH ₂ | 10 | R = p-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ O |



- | | | | |
|----|---|----|---|
| 11 | R = n-C ₁₄ H ₂₉ | 14 | R = p-ClC ₆ H ₄ O |
| 12 | R = C ₆ H ₅ CH ₂ | 15 | R = p-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ O |
| 13 | R = p-ClC ₆ H ₄ CH ₂ | | |

这两类衍生物的质谱未见报道。我们测得5—10的分子峰相对丰度约0—4%，11—14约2—8%，15约15%。进样量较大时都出现明显的 (M + H)⁺峰。5—10由羟基α-裂解生成 (M - 57)⁺和m/z 57离子为强峰或基峰，而 (M - 87)⁺和m/z 87离子较弱。11—15由羰基α-裂解生成m/z 57离子均为基峰，而 (M - 57)⁺不显著，m/z 85离子在11—13中比 (M - 85)⁺更强，在14中强度相近，15则相反。

烷基三唑基特己醇 (5, 6) 和特己酮 (11) 都易发生H重排。图2和图3是6和11的质谱。这些化合物都有N-2位的β-和γ-H，可发生双H重排，生成m/z 70质子化三唑分子。5和6由于羟基H原子转移伴随N-2位β-裂解，生成 (M - 86)⁺特征离子，而此离子还可发生碳链简单裂解和H重排裂解，所以在质量为69至 (M - 86) 区域出现 (68 + C_nH_{2n})⁺ (n ≥ 0) 和 (68 + C_nH_{2n+1})⁺ (n ≥ 0) 离子系列 (图2)。前一系列除m/z 82外，其余离子的强度均大于后一系列的比邻离子。11的质谱 (图3) 中，在质量为69至 (M - 84) 区域也出现这两个离子系列，但由于羰基α-裂解占优势，而且特己基氢原子转移几率较小，生成 (M - 84)⁺较困难，所以这两系列的离子较弱。图2中m/z 167离子是脱氢并发生麦氏重排的产物，(M

-2)⁺的出现可说明其脱氢。

6除了羟基 α -裂解外,其余主要裂解方式可能如式(2)。

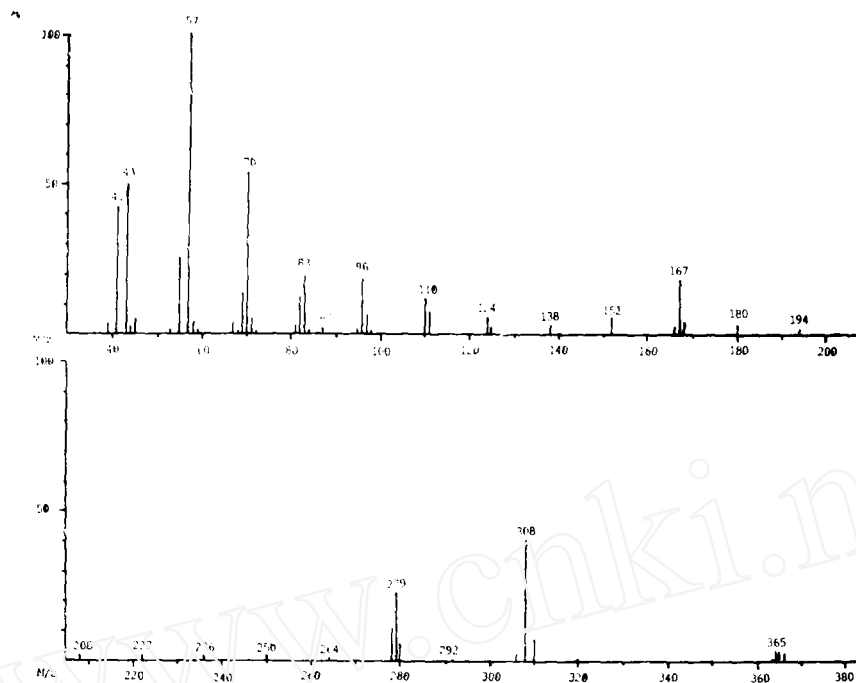


图2 1-十四烷基-1-(1,2,4-三唑-1-基)-特已醇的质谱

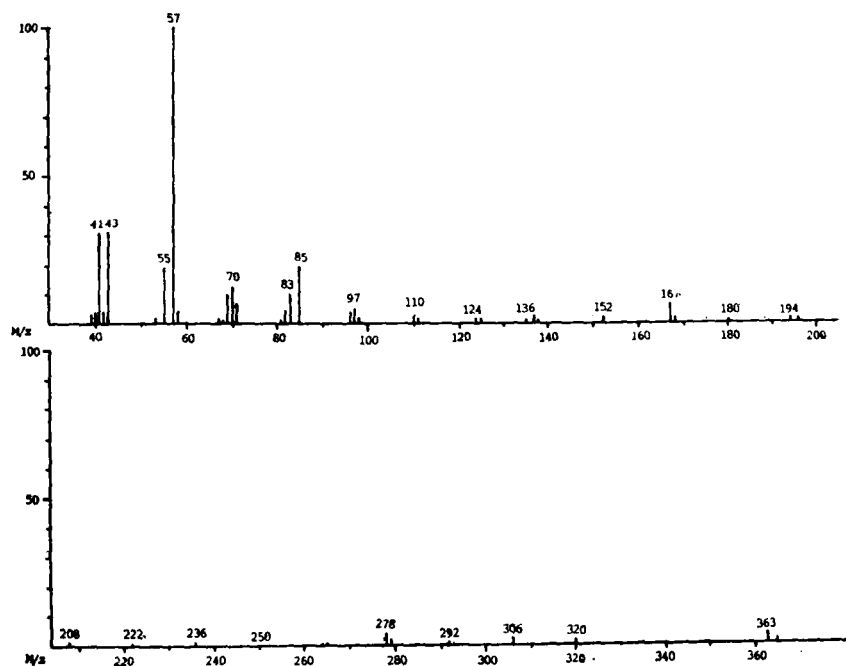
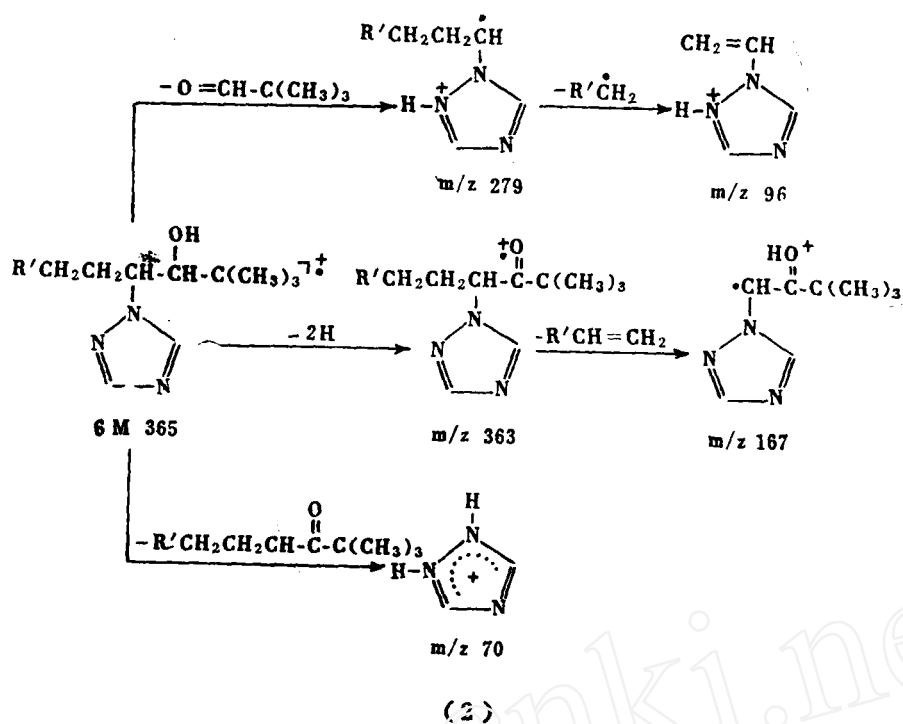


图8 1-十四烷基-1-(1,2,4-三唑-1-基)-特已酮的质谱



苄基和对氯苄基取代衍生物 (7, 8, 12, 13) 可失脱三唑分子, 生成 $(M-69)^+$ 和 $XC_6H_4CH=CHY^+$ ($X=H$ 或 Cl , $Y=CHOH$ 或 $C=O$), 而羟基或羰基的 α -裂解还可能同时失去三唑基, 生成 $XC_6H_4C_2H_3^+$ 。对于 7 和 8, 其 $(M-57)^+$ 还可脱水, 生成 $(M-75)^+$ 。这些离子的相对丰度见表 2。图 4 和图 5 是 8 和 13 的质谱。其裂解方式可能如式 (3)。

表 2 7、8、12、13 的部分质谱离子*

离 子	$(M-69)^+$	$(M-75)^+$	$XC_6H_4CH=CHY^+$	$XC_6H_4C_2H_3^+$
7 ($X=H, Y=CHOH$)	190 (1)	184 (7)	133 (21)	104 (14)
8 ($X=Cl, Y=CHOH$)	224 (2)	218 (2)	167 (28)	138 (9)
12 ($X=H, Y=C=O$)	188 (3)		131 (5)	104 (9)
13 ($X=Cl, Y=C=O$)	222 (4)		165 (5)	138 (5)

* 括弧内数字为相对丰度

9、10、14、15 的部分数据列于表 3。图 6 是 14 的质谱。这些化合物不仅按芳醚的裂解方式生成 $XC_6H_4OH^+$ ($X=Cl$ 或 C_6H_5)、 $XC_6H_4O^+$ 、 $XC_6H_4^+$ 、 XC_5H_4 、 $XC_3H_2^+$ 等离子, 而且还可失去 $XC_6H_4O\cdot$, 并相继发生特丁基的一个 H 原子转移, 伴随 N-1 位 β -裂解, 生成

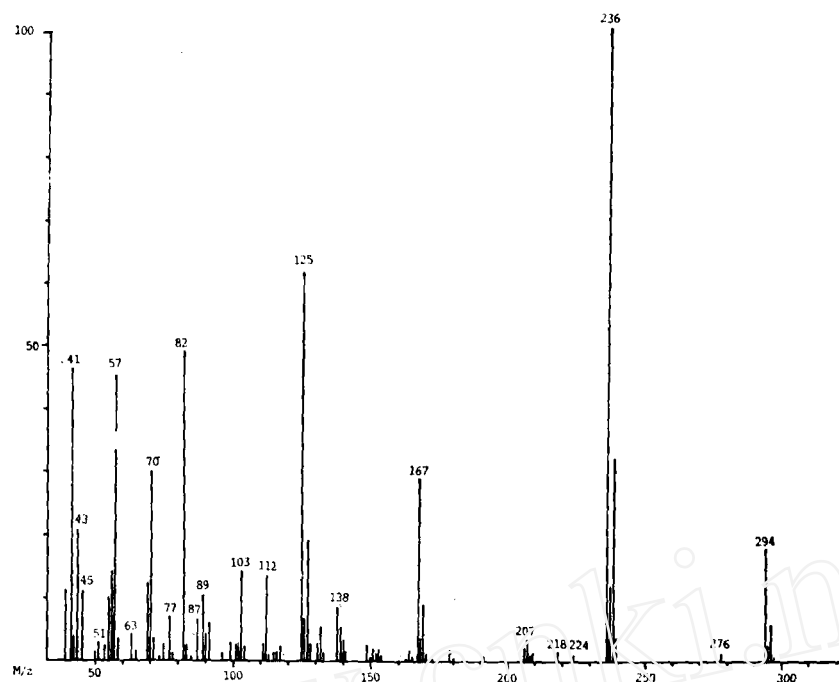


图 4 1-对氯苯基-1-(1,2,4-三唑-1-基)-
特己醇的质谱

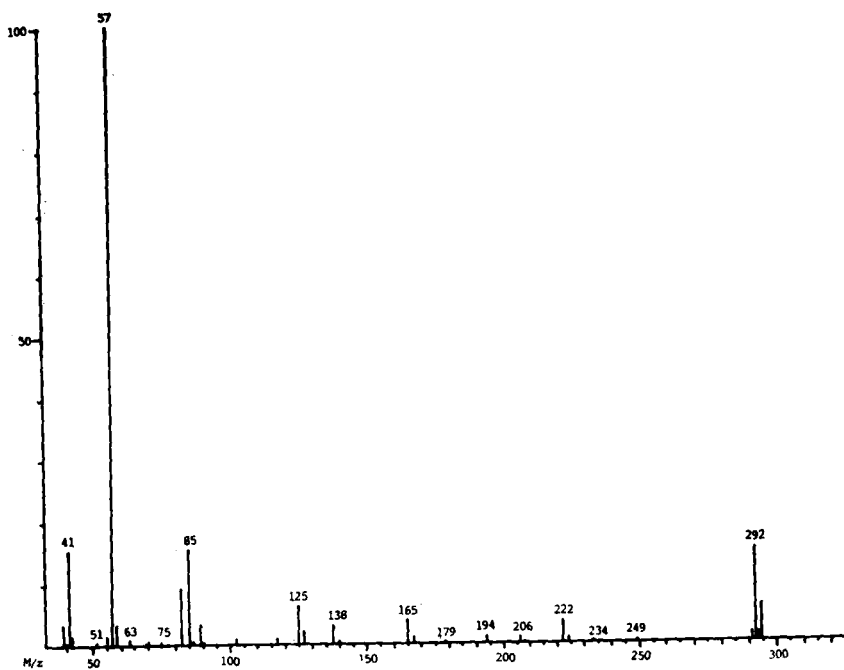


图 5 1-对氯苯基-1-(1,2,4-三唑-1-基)-
特己酮的质谱

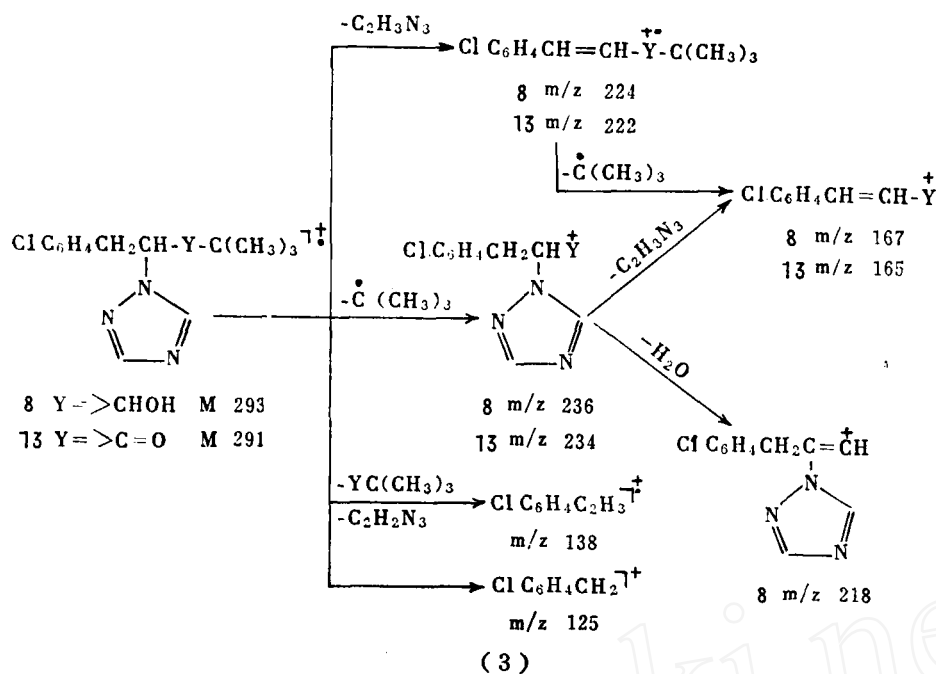


表 3

9、10、14、15的部分质谱离子

离子	$\text{XC}_6\text{H}_4\text{OH}^+$	$\text{XC}_6\text{H}_4\text{O}^+$	XC_6H_4^+	XC_5H_4^+	XC_3H_2^+
9(X = Cl)	128(34)	127(16)	111(41)	99(2)	73(4)
10(X = C ₆ H ₅)	170(100)	169(37)	153(7)	141(15)	115(13)
14(X = Cl)	128(7)	127(3)	111(4)	99(3)	73(2)
15(X = C ₆ H ₅)	170(23)	169(23)	153(8)	141(12)	115(11)

(续表 3)

离子	$(\text{M} - \text{XC}_6\text{H}_4\text{O})^+$	$(\text{M} - \text{XC}_6\text{H}_4\text{O} - 56)^+$	$(\text{M} - 57 - 69)^+$	82 ⁺	70 ⁺
9	168(63)	112(100)	169(8)	(14)	(90)
10	168(50)	112(18)	211(2)	(10)	(24)
14	166(<1)	110(8)		(5)	(8)
15	166(<1)	110(5)		(3)	(7)

$(\text{M} - \text{XC}_6\text{H}_4\text{O} - 56)^+$ 。9和10由于N-2位具有β-H，故其 $(\text{M} - 57)^+$ 可失脱三唑分子，生成 $(\text{M} - 57 - 69)^+$ 离子。从图6和表3还可看出，14和15的N-2位虽然不具有β-和γ-H，但特丁基的H原子仍有可能向N转移，伴随N-2位α-和β-裂解，生成m/z70和82离子。

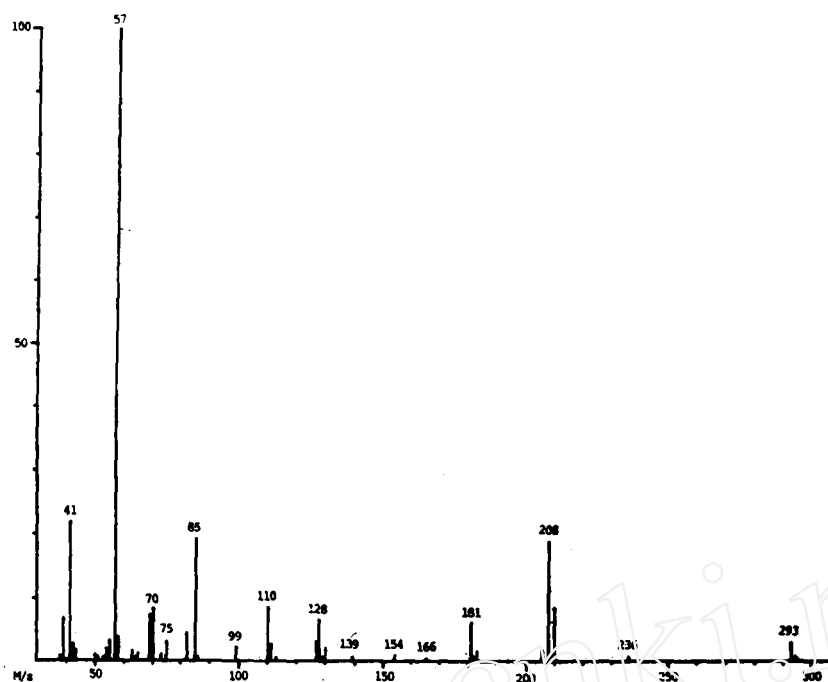
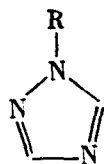


图6 1-对叔苯基-1-(1,2,4-三唑-1-基)-
特己/酮的质谱

三、1-苄基-1,2,4-三唑 (16) 和1,2,4-三唑-1-基-乙酸乙酯 (17)



16 $R = C_6H_5CH_2$

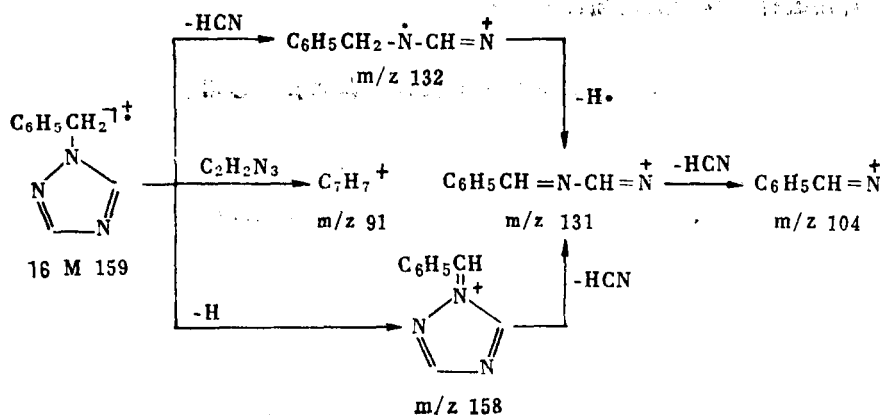
17 $R = CH_2COOC_2H_5$

16的质谱较简单(见表4), 其分子峰较强, 基峰为 $C_7H_7^+$ 。由于苄基上的氢同时又是氮原子的邻位氢, 而三唑环比苯环易破碎, 故易失 $H\cdot$ 和消除 HCN , 生成 m/z 158、132、131、104等重要碎片离子。从表4还可看出, 该化合物不生成 $(M - C_6H_5)^+$ 或 $(M - C_6H_5CH_2)^+$ 。主要裂解方式可能如式(4)。

表4 16 的 质 谱 离 子*

m/z	159	158	132	131	104	91	78
相对丰度	32	30	28	11	8	100	2
m/z	77	65	63	52	51	50	41
相对丰度	9	23	6	2	18	8	6

* 同位素峰数据略



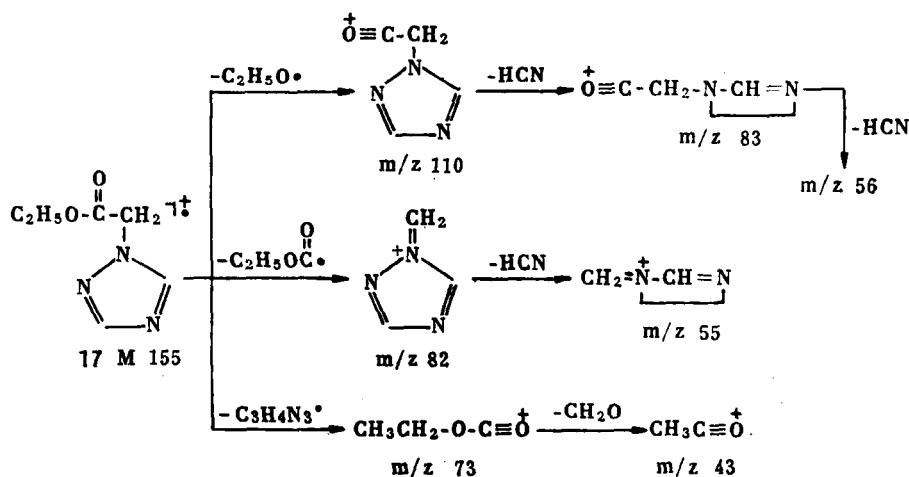
(4)

17的质谱见表5。其分子峰也较强,但(M-HCN)⁺峰极微弱。该化合物最初裂解过程以羰基α-裂解占优势,继而可消除HCN。m/z43强峰可能是消除CH₂O的乙酰基离子。主要裂解方式可能如式(5)。

表5 17 的主要质谱离子

m/z	156	155	154	128	110	95	37	83	82	73
相对丰度	8	23	4	<1	16	4	3	36	97	3

m/z	70	69	59	58	56	55	45	43	42	41
相对丰度	6	4	8	18	38	100	15	77	34	7



(5)

实 验

质谱仪器为Finnigan 4510 GC-MS-DS系统。电子能量70电子伏,电离室温度200℃。液态化合物3和4通过GC进样。难挥发化合物9和10采用直接暴露探头(DEP)在束电离。

其余化合物为直接进样, 探头温度随样品而异。

本工作所有样品由我校化学系廖联安等同志提供, 在此表示感谢。

参 考 文 献

1. Maquestiau, A. et al., *Org. Mass Spectrom.*, 12, 205(1977)
2. Maquestiau, A. et al., *ibid.*, 12, 209(1977)
3. Aoi, M. et al., *ibid.*, 13, 74(1978)

Mass Spectra of N-1-Substituted 1,2,4-Triazoles

Li Yugui Fang Yi

(Xiamen University)

Received 16, Sep. 1985

Abstract

The mass spectra of seventeen synthetic N-1-substituted 1, 2, 4-triazoles have been reported. The fragmentation patterns of them have also been discussed. These compounds involve alkyl ($\geq C_4H_9$) triazoles, triazolyl pinacolone and triazolylpinacolyl alcohol derivatives, benzyl triazole, and triazoleethyl acetate.



第二届BCEIA将于1987年举行

由我会与电镜、光谱、波谱、能谱等学会共同组织多国参加的第二届北京分析测试学术报告会及展览会(BCEIA)将于1987年10月在京举行, 10月20日至23日在北京科学会堂进行学术报告会, 10月19日至25日在北京展览馆举办展览会。我会理事长梁晓天教授为此届BCEIA学术委员会副主席, 张青莲教授、朱良漪总工程师为学术委员会委员。学会委派刘琦同志参加BCEIA组织工作, 为质谱专业学术秘书。1986年9月已向国内外发出第一轮通知。

(吴福祥)