

由于化合物(4)及其生成的反应均未见报道,因而对这一新化合物有必要进行系统的鉴定。作者用高分辨质谱确证其结构,为今后对这类化合物的性质以及上述反应历程的研究提供了必要的基础。

实验及讨论

低分辨质谱、质量色谱及高分辨质谱用 VG 公司 ZAB-HS 型 GC/MS/DS 联用仪测定。实验结果讨论:作者对从“不正常对甲苯磺酰化”反应中分离出的二产物进行如下鉴定:

1. 高熔点化合物(4)(mp. 261~262℃分解):

不溶于常用的有机溶剂,微溶于乙醇,部分溶于冷水,但在热水中溶解度明显增大(可用水重结晶),溶于 DMSO(热)及 DMF; $R_f = 0.39$ (甲醇:乙酸乙酯=5:2)。由此可见(4)为一极性较大的物质;元素分析有硫存在。

EI-MS(70eV, T=150℃)显示高质量峰有 220 及 344,但质量色谱分析表明 220 为分子离子峰,而 344 为微量高熔点杂质(见图 1,2)。

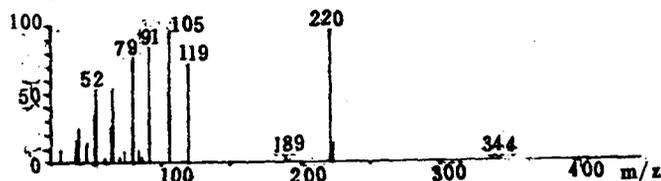


图 1 化合物 4 的 EIMS 图

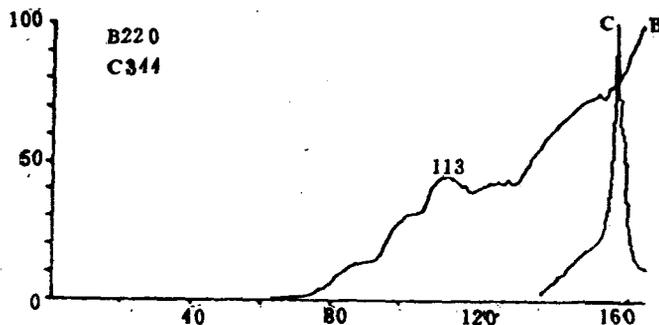
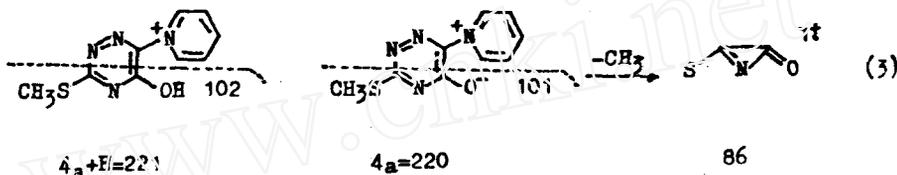


图 2 化合物 4 的质量色谱图(B:220, C:344)

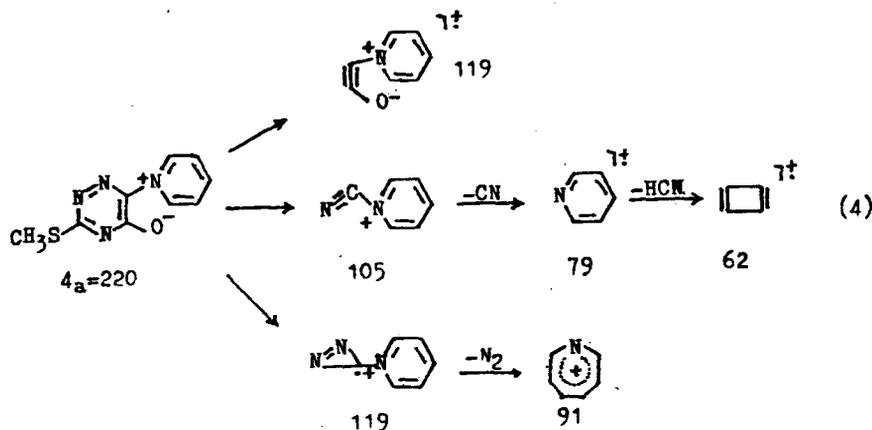
重结晶后元素定量分析结果计算出分子量为 220 的 C、H、N 组成为 $C_6H_4N_4$, 因已知分子中有硫,故推测分子式为 $C_6H_4N_4SO$; 又据 ^1H-NMR 指示具有与原料相同的 CH_2S -峰,并在 $\delta=8.3\sim 9.5$ 处出现一组吡啶环的质子峰,从化学位移值说明吡啶环为 N-取代的吡啶鎓离子(未取代的吡啶环的质子 $\delta=7\sim 8.5$),而谱图中 $\delta=7\sim 8$ 处无质子峰又说明三嗪环的 C-H 已被取代(见图 3)。所推测的分子中含有氧,但红外光谱只显示骨架振动而无羰基吸收(见图 4)。综上所述,作者推出化合物(4)的分子结构为(4a)或(4b),它们互为异构体。

表 1 6-(3-甲硫基-5-负氧基-1,2,4-三嗪基)吡啶内盐高分辨 EI-MS 数据

序号	MS	元素组成					误差 mmu	高分辨 MS	INT%
		C	H	O	S	N			
1	221	9	9	1	1	4	5.0	221.0446777	16.13
	220	9	8	1	1	4	1.3	220.0405884	100.00
2	102	3	4	1	1	1	1.8	101.9995117	0.86
	101	3	3	1	1	1	-3.5	100.9970398	1.72
3	86	2	0	1	1	1	-1.1	85.971191	19.38



同时(4a)也可解释低分辨质谱中的碎片离子峰及其裂解途径(式 4):



2. 低熔点化合物(3)(mp. 68~69°C)

经元素分析、MS、¹H-NMR 及 IR 等系统鉴定,推定为对甲苯磺酸对甲苯硫酚酯(3),与标准图谱(文献)对照完全吻合^[4]。

关于化合物(4)生成的反应历程正在进行研究。

参 考 文 献

[1] 李钧、张礼和等,中国科学,ⅪⅢ, 231(1964)
 [2] 蔡孟深、程铁明等,科学通报, 29, 1183(1984)
 [3] 程铁明、朱文君、蔡孟深等,质谱学报,9(3),43(1988)

[4] H. S. Hertz, B. Coxon et al. , J. Org Chem. , 42, 2508(1977)

Chemistry of 1,2,4-Triazines XVII
Study on Mass Spectrometry and Structures of Products from an
Anomalous Tosylation of 3-Methylthio-5-hydroxy-1,2,4-triazine

Cheng Tieming* , Han Mei, Hu Changfeng, Cai Mengshen

(School of Pharmacy, Beijing Medical University)

Received 2, June 1989

Abstract

A systematic studies on determination of the structure of products in tosylation of 3-methylthio-5-hydroxy-1,2,4-triazine by MS were reported. One of products is N-3-methylthio-5-oxy-1,2,4-triazin-6-yl pyridinium betaine by high resolution mass spectrometry.

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