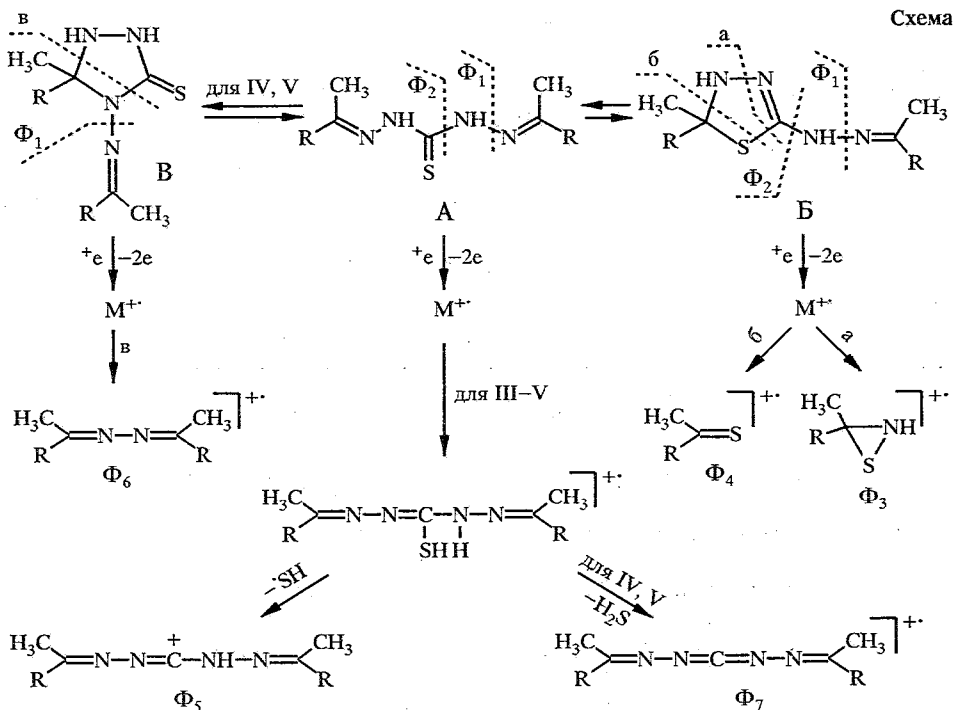


В. В. Лашин, П. Б. Терентьев, К. Н. Зеленин,
Г. А. Булахов, В. В. Алексеев

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ БИСТИОКАРБОНОГИДРАЗОНОВ КЕТОНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Методом масс-спектрометрии электронного удара идентифицированы 2-гидразино-1,3,4-тиадиазолидиновая и линейная таутомерные формы бистиокарбонгидразонов ацетона, пинаколиина и ацетофенона. Для производных *para*-нитро- и *para*-метоксиацетофенона в газовой фазе обнаружен, наряду с двумя другими, третий возможный 1,2,4-триазолидин-3-тионный таутомер. В масс-спектрах бистиокарбонгидразонов ацетофенонов найдены ионы, характеризующие каждую из таутомерных форм.

Ранее метод масс-спектрометрии электронного удара (ЭУ) был успешно применен нами для идентификации в газовой фазе линейной и двух циклических (2-амино-1,3,4-тиадиазолидиновой и 1,2,4-триазолидин-3-тионной) таутомерных форм тиосемикарбазонов карбонильных соединений [1—3]. Появление дополнительной группы NH в моноиокарбонгидразонах сделало возможным образование четвертой гексагидро-1,2,4,5-тетразин-3-тионной таутомерной формы. Однако несмотря на то, что линейный и тиадиазолидиновый таутомеры были нами зафиксированы масс-спектрометрически в газовой фазе [4, 5], для незамещенных по атомам азота моноиокарбонгидразонов различить пятичленный и шестичленный азотистые гетероциклические таутомеры по данным масс-спектров не



представлялось возможным, так как ионы $[M-NHCS]^+$ и $[M-CH_2N_2S]^+$ образуются при масс-спектральном распаде двух форм. Для бистиокарбонгидразонов исключается образование тетразинового таутомера, что позволяет различить масс-спектрометрически три возможные (исключая бициклические) таутомерные формы между собой. В связи с этим в качестве объектов настоящего исследования нами были выбраны бистиокарбонгидразоны I—V (см. схему).

По данным спектров ЯМР 1H и ^{13}C (табл. 1), эти вещества в растворе ДМСО существуют нацело в канонической линейной форме А (схема), не проявляя никаких признаков перехода в какую-либо из циклических таутомерных форм.

Как видно из сравнения данных таблиц 2 и 3, пики характеристических ионов в масс-спектрах этих соединений (табл. 3) имели невысокую интенсивность. Это связано с тем, что высокоинтенсивные пики ионов $(M-Ф_1)^+$, $(M-Ф_2)^+$, их протонированные аналоги, $(M-R)^+$ (для производных ацетона I и пинаколина II) и $C_6H_5^+$ (для производных ацетофенона III, *пара*-нитро- IV и *пара*-метоксиацетофенона V) не информативны для различия таутомерных форм. В то же время пики ионов Ф₃—Ф₇, несмотря на их низкую интенсивность, позволили четко идентифицировать различные таутомеры.

Таблица 1

Параметры спектров ПМР соединений I—V в ДМСО-D₆*

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д.		
	CH ₃ , с	R	NH ₂ , с
I	2,01	2,08 с	9,95
II	1,94	1,12 с	9,82
III	2,42	7,4...8,1 м	10,80
IV	2,40	8,0...8,3 м	11,05
V	2,34	3,72 с, 7,04 д и 7,90 д	10,71

* Спектры ЯМР ^{13}C (ДМСО-D₆): III 14,1 (CH₃), 126,5, 128,5, 129,6, 137,8 (C_{аром}), 150,0 (C=N), 175,6 (C=S); V 13,8 (CH₃), 55,2 (CH₃O), 113,8, 127,9, 130,1, 160,5 (C_{аром}), 151,0 (C=N), 175,2 (C=S).

Таблица 2

Масс-спектры соединений I—V*

Соединение	m/z (относительная интенсивность, %)
I	186(100) M, 171(27), 115(28), 98(8), 89(12), 72(24), 71(21), 58(39), 57(28), 56(69), 42(45)
II	270(6) M, 213(67), 116(17), 100(6), 84(5), 83(5), 69(11), 57(100), 55(9), 43(7), 42(41)
III	310(57) M, 295(20), 134(28), 133(32), 120(40), 119(35), 118(46), 104(50), 103(23), 77(100), 51(33)
IV	400(1) M, 221(63), 179(90), 164(34), 163(70), 118(45), 117(100), 77(26), 76(67), 75(22), 50(29)
V	370(13) M, 206(81), 164(92), 149(100), 148(54), 134(20), 133(35), 108(22), 107(36), 92(30), 77(57)

* Приводятся пик молекулярного иона и 10 наиболее интенсивных пиков.

Интенсивности пиков некоторых характеристических ионов (% Σ_{40}) соединений I—V

Соединение	W _M	Ф ₁	Ф ₂	Ф ₃	Ф ₄	Ф ₅	Ф ₆	Ф ₇
I	19,9	2,3	5,4	2,3	0,8	—	—	—
II	2,6	0,2	0,4	7,8	0,3	—	—	—
III	8,8	1,5	2,6	1,1	1,1	0,2	—	—
IV	0,3	0,1	1,0	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1
V	2,0	0,2	1,6	0,1	0,5	0,1	0,5	0,4

В масс-спектрах ЭУ (табл. 2 и 3, схема) бистиокарбонгидразонов ацетона I и пинаколина II присутствовали пики ионов Ф₁—Ф₄, указывающие на наличие в газовой фазе всего лишь двух таутомерных форм А и Б. Поскольку фрагменты Ф₃ и Ф₄ могли образоваться только из таутомера Б после распада его молекулярного иона по путям *a* и *b* соответственно (схема), то наличие этого таутомера в газовой фазе не вызывало сомнений. Однако фрагменты Ф₁ и Ф₂ могли произойти как из линейной таутомерной формы А, так и из гетероцикла Б после разрыва простых связей С—N и N—N (схема), т. е. ионы Ф₁ и Ф₂ не могут быть характеристическими для таутомера А и, следовательно, для соединений I и II мы не могли различить линейную А и тиадиазолидиновую В таутомерные формы.

В масс-спектре производного ацетофенона III наряду с пиками ионов Ф₁—Ф₄ наблюдался фрагмент Ф₅ (табл. 3, схема), который мог образоваться только из линейного таутомера А за счет потери его иминтиольной формой сульфгидрильного радикала. Поскольку в случае соединения III мы смогли различить оба присутствующих в газовой фазе таутомера, то следующими объектами наших исследований стали бистиокарбонгидразоны замещенных ацетофенонов IV и V. Исследование масс-спектров этих соединений позволило нам сделать вывод о присутствии в газовой фазе еще и третьей таутомерной формы В, доказательством чего служит пик иона Ф₆ (табл. 3, схема), образующегося из молекулярного иона по пути *в*. В то же время фрагмент Ф₅ в данном случае уже не может быть характеристическим для линейного таутомера А, поскольку мог образоваться и из гетероцикла В также после переноса атома водорода на тиокарбонильную группу. Однако наряду с потерей молекулярными ионами соединений IV и V сульфгидрильного радикала мы наблюдали образование фрагмента Ф₇ (табл. 3, схема). Данный ион мог образоваться только из линейного таутомера А в результате потери молекулы сероводорода.

Таким образом, тщательное исследование масс-спектров ЭУ бистиокарбонгидразонов *para*-нитро- и *para*-метоксиацетофенонов позволило доказать присутствие в газовой фазе трех возможных таутомерных форм — А, Б и В этих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H сняты на приборе Tesla BS-497 (100 МГц), ¹³C — на приборе Gemini-200 (50,29 МГц). Химические сдвиги измерены относительно ТМС как внутреннего стандарта.

Масс-спектры соединений I—V записаны с использованием прямого ввода вещества в ионный источник на приборе МХ-1321А при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре ионизационной камеры 200 °С.

Бистиокарбонгидразоны I—V получены по методике, описанной в работе [6]: соединение I — кипячением тиокарбонгидразида в ацетоне, а соединения II—V — взаимодействием тиокарбонгидразида (0,05 моль) с соответствующим кетоном (0,11 моль) в 75% водном этаноле. Соединение I: выход 60%, $T_{пл}$ 185 °С [6]; II: выход 72%, $T_{пл}$ 142 °С; III: выход 82%, $T_{пл}$ 184...185 °С [6]; IV: выход 60%, $T_{пл}$ 210...212 °С; V: выход 65%, $T_{пл}$ 205...206 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленин К. Н., Кузнецова О. Б., Терентьев П. Б., Торочешников В. Н., Овчаренко В. В., Лащин В. В., Алексеев В. В. // ХГС. — 1992. — № 12. — С. 1589.
2. Zelenin K. N., Kuznetsova O. B., Alekseyev V. V., Terentyev P. B., Torocheshnikov V. N., Ovcharenko V. V. // Tetrahedron. — 1993. — Vol. 49. — P. 1257.
3. Терентьев П. Б., Лащин В. В., Овчаренко В. В., Булахов Г. А., Клюев Н. А., Коротков М. Г., Зеленин К. Н., Кузнецова О. Б. // ХГС. — 1993. — № 11. — С. 1554.
4. Алексеев В. В., Зеленин К. Н., Терентьев П. Б., Лащин В. В., Хорсеева Л. А., Булахов Г. А. // ЖОрХ. — 1993. — № 3. — С. 588.
5. Овчаренко В. В., Лащин В. В., Терентьев П. Б. // ХГС. — 1993. — № 7. — С. 991.
6. Rajendran G., Jain Sampat R. // Indian J. Chem. — 1985. — Vol. 24B. — P. 680.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899

Поступило в редакцию 07.04.94

Военно-медицинская академия
им. С. М. Кирова, Санкт-Петербург 194175