

文章编号: 1000-5013(2007)04-0390-04

2, 3-双芳亚氨基-1, 4-二硫杂环己烷 EIMS 谱特征

刘玮炜¹, 李娜¹, 唐丽娟¹, 赵跃强¹, 胡宏纹²

(1. 淮海工学院 化学工程系, 江苏 连云港 222005; 2. 南京大学 化学系, 江苏 南京 210093)

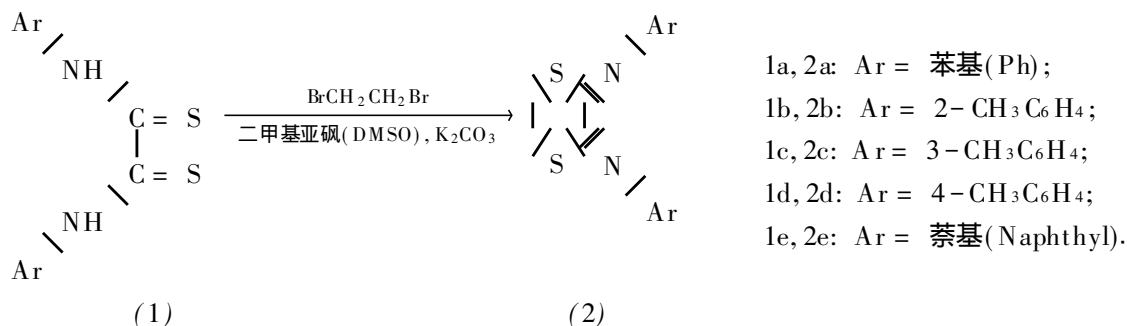
摘要: 利用硫原子上的烷基化反应, 合成出 5 个 2, 3-双芳基亚氨基-1, 4-二硫杂环己烷类化合物, 由元素分析、红外光谱分析 (IR)、 ^1H 核磁共振谱分析 (^1H NMR)、质谱分析 (MS) 初步确定化合物的结构, 并以单晶 X 射线衍射分析对其结构进一步确证. 研究这 5 个化合物的电子轰击质谱 (EIMS), 探讨并归纳其裂解规律, 总结该类化合物的 EIMS 谱特征.

关键词: 硫烷基化; 2,3-双芳基亚氨基-1,4-二硫杂环己烷; 电子轰击质谱; 裂解

中图分类号: O 621.15; S 482.3⁺ 6; T O 254

文献标识码: A

硫杂环烷是一类用途广泛的杂环化合物^[1-3], 苟绍华等^[4]合成了取代亚胍基-1, 3-二硫杂环戊烷类化合物, 并发现其中一些化合物具有良好的抑菌或杀菌作用^[4]. 重庆农药厂和四川省植保所已成功研制出该类化合物的第 1 个商品化的农药叶枯灵(2-苯甲酰亚胍基-1, 3-二硫杂环戊烷), 此药对水稻白叶枯病的防治效果较好^[5]. 我们在研究含硫杂环化合物时, 首次发现含硫杂环类化合物 2, 3-双芳基亚氨基-1, 4-二硫杂环己烷类化合物, 它是由 N, N'-二芳基取代二硫代草酰胺与 1, 2-二溴乙烷在碱存在下形成的, 具有 1, 4-二硫杂环己烷与双席夫碱拼合的结构. 其化学反应式为



据报道该特殊结构的化合物在具有生物活性化合物的合成中具有重要意义^[6], 可作为双烯体或亲双烯体用于含氮杂环的合成. 本文主要对上述 5 个 2, 3-双芳基亚氨基-1, 4-二硫杂环己烷类化合物的电子轰击质谱进行研究. 该类化合物集中了硫杂环、席夫碱和取代苯等多个官能团, 这些基团之间的相互影响, 使其电子轰击质谱有不少独特之处, 可用于该类化合物的分析和鉴定.

1 实验部分

以结构式 2a 为例, 在干燥的 100 mL 三口烧瓶中加入 0.6 g (约 2.2 mmol) 的 N,N'-二苯基二硫代草酰胺 (1a)、碳酸钾 0.61 g (约 4.4 mmol)、4 mL DMSO。加热, 温度控制在 30~40 °C。搅拌 1 h 后, 缓慢滴加 2.1 g (约 11 mmol) 1,2-二溴乙烷, 同时将温度升高到 60~65 °C。薄层色谱 (TLC) 跟踪 4 h 后, 原料基本消失。冷却至室温后, 加入冰水, 以石油醚抽提出有机物。加无水硫酸钠干燥后浓缩, 以石油醚 (沸

收稿日期: 2007-04-11

作者简介: 刘玮炜(1965),女,教授,博士,主要从事有机合成的研究. E-mail: liuw w323@hhit.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20072016); 江苏省教育厅自然科学基金资助项目(03KJB150009); 淮海工学院学科建设基金资助项目(XK010009);

点为 60~ 90 ℃)-乙酸酯作洗脱液, 氧化铝柱层析分离得结构式 2a 的化合物; 采用同样的方法, 可得结构式 2b~ 2e 的化合物.

用元素分析确定了该类化合物的组成, 其实验值与计算值相符合, 如表 1 所示. 熔点以 Yabaco 显微镜熔点测定仪测定, 元素分析采用德国 Foss Heraeus CHN-O-Rapid 型元素分析仪测定, 红外光谱分

表 1 化合物 2a~ 2e 的元素分析及熔点数据

Tab. 1 The data of elemental analysis and melting point for compounds 2a~ 2e

化合物	<i>t</i> / (℃)	C	H	N
2a	134~ 136	64. 68(64. 43)	4. 53(4. 70)	9. 49(9. 40)
2b	146~ 148	66. 30(66. 26)	5. 35(5. 52)	8. 49(8. 59)
2c	106~ 108	66. 38(66. 26)	5. 34(5. 52)	8. 53(8. 59)
2d	140~ 142	66. 35(66. 26)	5. 47(5. 52)	8. 57(8. 59)
2e	96~ 98	72. 40(72. 36)	4. 41(4. 52)	6. 98(7. 04)

析采用美国 Nicolet 公司 Nexus 870 型 FT-IR 光谱仪测定(KBr 压片); ¹H NMR 采用 Bruker Avance-300 型核磁共振仪测定(CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标); 质谱分析(MS) 采用英国 VG 双聚焦 ZAB-HS 型质谱仪测定. 由元素分析、红外光谱分析(IR)、¹H 核磁共振谱分析(¹H NMR)、质谱分析(MS) 初步确定了化合物(2) 的结构, 2a~ 2e 分别为 2, 3-双(苯基氨基)-1, 4-二硫杂环己烷、2, 3-双(2-甲基苯基氨基)-1, 4-二硫杂环己烷、2, 3-双(3-甲基苯基氨基)-1, 4-二硫杂环己烷、2, 3-双(4-甲基苯基氨基)-1, 4-二硫杂环己烷、2, 3-双(萘基氨基)-1, 4-二硫杂环己烷. 为进一步确证化合物(2) 的结构, 培养出化合物 2b 的单晶, 进行了单晶 X 射线衍射分析. 图 1 为 2b 的分子结构透视图, 图 2 为 2b 晶胞堆积图.

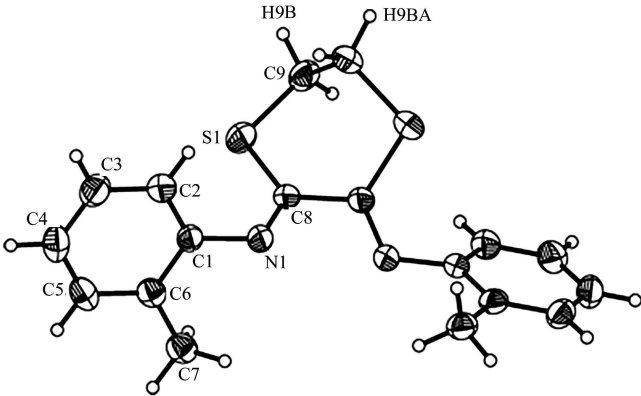


图 1 化合物 2b 的分子结构透视图

Fig. 1 X-ray crystal structure of compound 2b

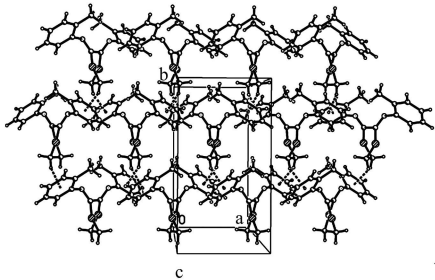


图 2 化合物 2b 的晶胞堆积图

Fig. 2 Crystal packing diagram of compound 2b

2 结果与讨论

使用英国 VG 双聚焦 ZAB-HS 型质谱仪, 测定了 5 个 2, 3-双芳基氨基-1, 4-二硫杂环己烷的电子轰击质谱(EIMS). 表 2 给出化合物 2a~ 2e 分子量(*M*) 及 EIMS 中相似离子的质荷比(*m* • *z*⁻¹), 表中括

表 2 化合物 2a~ 2e 的电子轰击质谱数据

Tab. 2 EIMS data of compounds 2a~ 2e

化合物	<i>M</i>	<i>m</i> • <i>z</i> ⁻¹ (<i>R</i> / (%))							
		分子离子	碎片离子 I	碎片离子 II	碎片离子 III	碎片离子 IV	碎片离子 V	碎片离子 VI	碎片离子 VII
2a	298	298(35)	195(18)	168(9)	135(100)	92(66)	91(3)	77(58)	65(1)
2b	326	326(22)	209(10)	181(31)	149(100)	92(89)	91(31)	77(3)	65(17)
2c	326	326(48)	209(29)	181(2)	149(100)	92(93)	91(39)	77(1)	65(15)
2d	326	—	—	—	149(2)	92(2)	91(12)	77(16)	65(5)
2e	398	398(88)	245(13)	—	185(100)	—	141(20)	127(64)	115(14)

号内数据为相对丰度(*R*). 2, 3-双芳基氨基-1, 4-二硫杂环己烷的质谱裂解有如下 8 种方式. (1) 1, 2-二硫杂六环开裂, 脱去 1 个氰基和 1 个芳基形成碎片离子 I. (2) 碎片离子 I 脱去 1 个乙烯基或 1 个乙

烯形成碎片离子 II. (3) 碎片离子 II 脱去 1 个硫原子或 1 个巯基形成碎片离子 III (4) 碎片离子 II 脱去 1 个硫羰基形成碎片离子 V. (5) 碎片离子 IV 脱去 1 个氢氰酸形成碎片离子 VII (6) 碎片离子 II 脱去 1 个二硫化碳形成碎片离子 IV 或碎片离子 V. (7) 图 3 中还可见到碎片离子 IV-15(- NH) 的峰, 为碎片离子 VI (8) 芳环上取代基 R 的裂解.

图 3 为 2, 3-二(2-甲基苯亚氨基)-1, 4-二硫杂环己烷 (化合物 2b) 的质谱图及裂解途径. 从图 3 中可以看出, 此化合物分子离子峰较强, 1 个苯环上甲基的裂解形成的碎片离子峰($m \cdot z^{-1} = 311$) 很强, 碎片离子 II 的离子峰为基峰. 从分子结构上看, 1, 4-二硫六环通过两个相邻的碳氮双键分别与两个苯环相连, 硫原子、碳氮双键及含有共轭 π 键的苯环形成共轭体系, 使其分子不易断裂, 加之杂原子的未成对电子和 π 键的电子电离能都较低, 容易失去电子形成分子离子, 所以其分子离子峰较强. 其他 4 个 2, 3-双芳基亚氨基-1, 4-二硫杂环己烷的反应方式基本与上述分析相同(质谱数据见表 2), 因芳基不同,

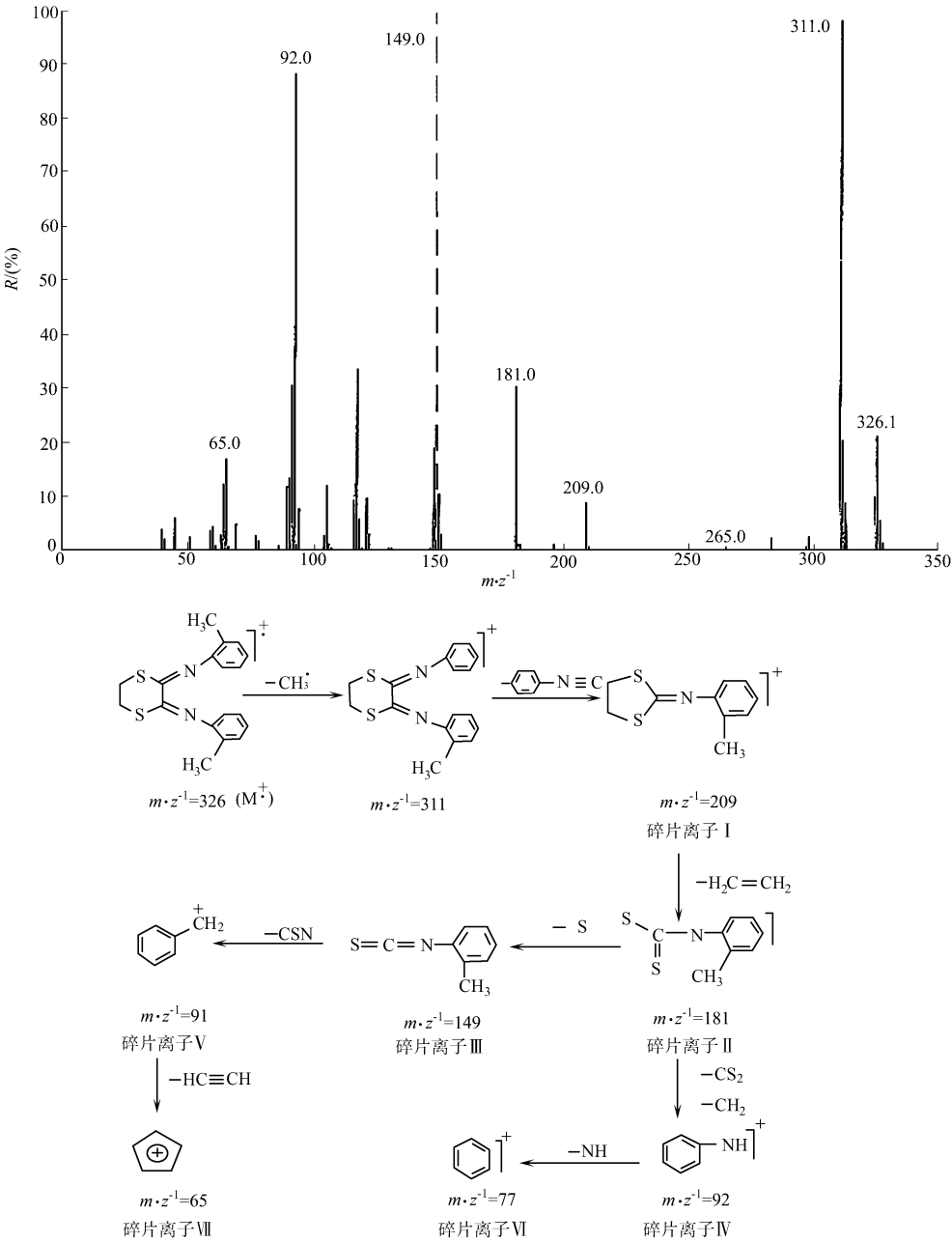


图 3 化合物 2b 的质谱图及裂解途径

Fig. 3 The MS diagram and fragmentation mechanism of compound 2b

各种裂解反应的强度有所变化. 首先, 其分子离子峰的强度随共轭体系的增大而增强, 其中萘环取代的

最强. 化合物 2a 的苯环上无甲基取代, 其碎片离子 I 脱去乙烯基形成碎片离子 II, 与化合物 2b~2d 的情形略有不同, 其碎片离子 II 的氮原子上连有 1 个氢, 失去 1 个二硫化碳, 形成碎片离子 IV, 其余部分同其他 4 个化合物.

3 结束语

由质谱分析可以看出, 此类 2,3-双芳基亚氨基-1,4-二硫杂环己烷化合物大多具有较强的分子离子峰, 经过简单或复杂开裂后, 都会产生一系列相同的碎片离子, 如碎片离子 I、碎片离子 III、碎片离子 V、苯(或萘)离子峰, 以及环戊二烯离子峰等. 裂解规律的重现性显著, 为鉴定该类化合物提供了一个简捷可靠的依据.

参考文献:

- [1] FERRARIS J P, COWAN D O, WALATKA V, et al. Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex[J]. J Am Chem Soc, 1973, 95: 948-949.
- [2] BENHAMOU Y. Treatment algorithm for chronic hepatitis B in HIV-infected patients[J]. J Hepatol, 2006, 44(1): 90-94.
- [3] 朱再明, 梅泽民, 王 寅, 等. α -氧代烯酮环二硫代缩酮化学[J]. 合成化学, 2000, 8(2): 164-166.
- [4] 苟绍华, 陈洪超, 方治平, 等. 2-取代亚胍基-1,3-二硫杂环戊烷类化合物的合成及其生物活性研究[J]. 有机化学, 2004, 24(2): 234-238.
- [5] 何 明, 张成琬. 新杀菌剂叶枯灵防治水稻白叶枯病研究[J]. 植物保护学报, 1990, 17(1): 83-87.
- [6] JORGENSEN K A. Catalytic asymmetric hetero-diels-alder reactions of carbonyl compounds and imines[J]. Angew Chem Int Ed, 2000, 39: 3558-3588.

The Spectroscopy Characteristics of EIMS of

2,3-Biarylimino-1,4-Dithiacyclohexane

LIU Wei-wei¹, LI Na¹, TANG Li-juan¹,

ZHAO Yue-qiang¹, HU Hong-wen²

(1. Department of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China;

2. Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Five compounds of 2,3-biarylimino-1,4-dithiacyclohexane were prepared by S-alkylation, the structure of them were analyzed by elemental analysis, IR (infrared), ¹H NMR (nuclear magnetic resonance) and MS (mass spectrometry) preliminarily, and further confirmed by X-ray diffraction. The ¹H NMR, EIMS (electron impact mass spectrometry) spectra of 2,3-biarylimino-1,4-dithiacyclohexane were studied in detail. The possible fragmentation mechanism for these compounds was proposed, and the EIMS characteristics of the title compounds have been summarized systematically.

Keywords: S-alkylation; 2,3-biarylimino-1,4-dithiacyclohexane; EIMS; fragmentation

(责任编辑: 黄仲一)