

有机磷化合物的质谱研究

V. 2-硫-1, 3, 2-氧氮磷杂环戊烷衍生物

曹 洁 刘淑莹* 林 林 张天岚

(南开大学中心实验室, 天津, 300071; 中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

杨华铮 张跃华

(南开大学元素有机化学研究所, 天津, 300071)

本文报道 15 种新合成的 2-硫-1, 3, 2-氧氮磷杂环戊烷衍生物的 EI 谱。在质量分析离子动能谱、碰撞诱导分解谱、B/E 联动扫描及高分辨精确质量测量的基础上, 讨论了这类化合物的质谱裂解机理及特征。着重讨论上述化合物的氧硫异构现象及几种重排反应。

2-硫-1, 3, 2-氧氮磷杂环戊烷衍生物是一类具有杀虫、杀螨、除草等生物活性的物质^[1], 关于对该类化合物的质谱研究未见报道。本工作在低分辨 EI 谱的基础上, 通过高分辨、亚稳离子测定, 特别是利用质量分析离子动能谱(MIKES)和碰撞诱导分解(OID)技术, 讨论了该类化合物质谱裂解机理和氧硫异构现象。

实 验

低分辨、高分辨 EI 谱及 B/E 联动扫描实验在英国 VG 公司 7070E 双聚焦质谱仪上完成。利用 VG ZAB-HS 质谱仪完成 MIKES/OID 谱的测量, 氦气做碰撞气, 采用质谱联机的 PDP 11/250 计算机数据处理系统。

质谱条件: 加速电压 6 kV; 离子源温度 200°C; 电子能量 70 eV; 收集电流 200 μ A; 仪器分辨率: 低分辨 RP=1000; 高分辨 RP>7000。采用固体直接进样。

样品由南开大学元素有机化学研究所合成, 经过 NMR, IR 谱及元素分析鉴定未发现杂质。

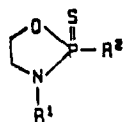
结 果 与 讨 论

所研究化合物的结构式和分子量列于表 1, 它们的质谱主要离子及其相对丰度见表 2。

从表 2 可以看出, 2-硫-1, 3, 2-氧氮磷杂环戊烷类化合物 (3, 4, 7 除外) 均具有较明显的分子离子峰, 它们的主要碎片离子来源于环外 P—R² 和 N—R¹ 键的断裂, 并且大部分离子的电荷优先保持在氧氮磷杂环一边。因为杂原子能使正电荷稳定, 氧氮磷杂环离子的出现电势较低, 该环具有一定的稳定性。由环断裂产生的碎片离子 (如 m/z 80, m/z 96 等) 的相对丰度较弱 (<10%)。

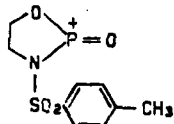
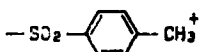
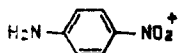
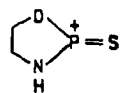
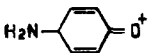
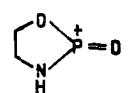

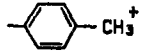
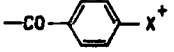
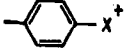
化合物 1—7 最显著的质谱特征是它们都发生氧硫异构反应, 而异构产物的离子裂解形

表1 2-硫-1, 3, 2-氧氮磷杂环戊烷衍生物的结构式和分子量



化合物	R ¹	R ²	MW
1	H		215
2	H		260
3	H		260
4	H		383
5			369
6			414
7			438
8	H		359
9	H		359
10			313
11			338
12			316
13			333
14			376
15			304

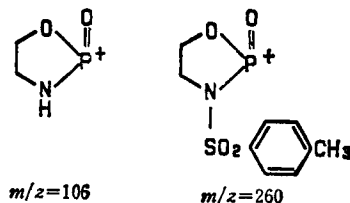
表 2 2-硫-1, 3, 2-氧氮杂环戊烷衍生物主要离子及其相对丰度

离子类型	m/z 及 相 对 丰 度 (%)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
M ⁺	215 (100)	260 (50)			369 (30)	414 (1)		259 (50)	259 (50)	312 (5)	328 (4)	316 (2)	332 (2)	376 (22)	304 (3)
[M-R'] ⁺ *			214 (100)	248 (100)			382 (50)								
[M-NO] ⁺		230 (20)				384 (10)		229 (7)	229 (20)						
[M-SO ₂] ⁺					305 (26)	350 (30)	364 (2)								
[M-HS] ⁺										279 (15)	295 (10)	283 (30)	299 (22)	343 (20)	271 (20)
[M-NEt ₂] ⁺										240 (3)	256 (5)	244 (3)	260 (5)	304 (4)	232 (4)
[M-S-NEt ₂] ⁺										208 (30)	224 (20)	212 (50)	228 (45)	272 (28)	200 (48)
					260 (30)	260 (60)	260 (8)								
					155 (40)	155 (35)	155 (30)								
								138 (35)	138 (32)						
	122 (55)	122 (100)	122 (35)	122 (70)				122 (100)	122 (100)						
								108 (12)	108 (30)						
	106 (74)	106 (75)	106 (20)	106 (23)											
	104 (15)	104 (22)	104 (10)	104 (20)				104 (12)	104 (17)						
					91 (100)	91 (100)	91 (100)								
										119 (100)	135 (100)	123 (100)	139 (90)	183 (40)	111 (100)
										91 (30)	107 (8)	95 (35)	111 (25)	155 (13)	83 (8)
NEt ₂ ⁺										72 (86)	72 (74)	72 (90)	72 (100)	72 (100)	72 (95)

* R'——苯环邻位取代基。

成这类化合物的主要裂解特征。

表 2 中化合物 1—4 的 $m/z=106$ 及化合物 5—7 的 $m/z=260$ 离子就是相应的分子离子在离子源中发生氧硫异构反应的产物,其相对丰度均大于 20%, 它们的结构分别是:



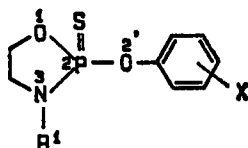
该结构已由高分辨及亚稳技术证实。

表 3 化合物 2, 5 高分辨数据

2				5			
m/z	组 成	实际质量	误 差 (ppm)	m/z	组 成	实际质量	误 差 (ppm)
260	$C_8H_9O_4N_2PS$	260.0003	-6.9	369	$C_{15}H_{16}O_4NPS_2$	369.0260	0.4
244	$C_8H_9O_3N_2PS$	244.0067	-1.8	305	$C_{15}H_{16}O_3NPS$	305.0643	1.2
230	$C_8H_9O_3NPS$	230.0052	4.8	260	$C_9H_{11}O_4NPS$	260.0145	-0.4
123	C_2H_5ONPS	121.8929	-0.7	196	$C_9H_{11}O_2NP$	196.0526	-0.7
106	$C_2H_5O_2NP$	106.0058	-0.4	155	$C_7H_7O_2S$	155.0172	3.1
104	C_2H_3NPS	103.9706	-16.9	104	C_2H_3NPS	103.9725	1.4
				91	C_7H_7	91.0547	-0.8

关于氧硫异构,目前有许多文献对此进行论述^[2-7],但其机理尚未完全弄清。

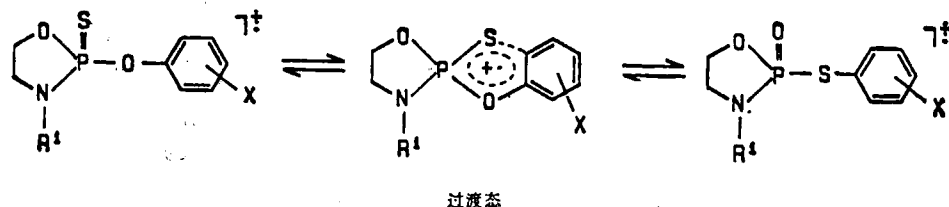
化合物 1—7 的结构通式为:



实验证明 1 位及 2' 位的氧原子均可能与 $P=S$ 键中的硫原子发生异构反应。

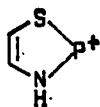
从表 2 可以看出, $m/z=106$ 及 $m/z=260$ 离子的相对丰度与苯环上取代基 X 的位置有关。如果 X 为邻位取代基,其相应的异构产物离子丰度就变弱。由此可以推断,该异构反应主要发生在硫与环外的氧原子之间。苯环上的邻位取代基某种程度上阻碍了氧硫异构反应的进行,但又不能完全抑制该反应。

氧硫异构反应可能经过如下过程:



此外,硫原子还可以与环内氧原子发生异构反应,同时伴随着失去水分子的过程。相应的

异构产物离子的结构为:



$$m/z=104$$

它的相对丰度为 20% 左右,基本不受苯环上取代基的影响。

除发生氧硫异构反应外,该类化合物还出现较多的重排反应,大致可以分为两类:一类是氢重排反应,另一类是骨架重排反应。

化合物 **10—15** 均出现 $(M-HS)^+$ 离子(也有少量的 $[M-S]^+$ 离子)。硫基氢来源是环外的 NEt_2 基团。这是硫代磷酸酯类化合物的质谱特征^[6]。失去 HS 的反应由两步完成:首先经过氢重排环过渡态,然后再发生诱导断裂反应^[8]。化合物 **8, 9** 也发生氢重排反应,氢原子由环上的氮原子转移到链上的氮原子上。

含有磺酰基和硝基化合物 **2, 5—9**(部分除外)都发生骨架重排反应,形成失去 SO_2 和 NO 分子的离子。失去中性小分子,从热力学角度来看,对反应是有利的。

苯环上带有邻位取代基的化合物 **3, 4, 7**, 由于邻位效应的影响^[9], 不易产生分子离子峰,最高质量峰为 $[M-X]^+$ 离子(其中 X 代表邻位基团)。

通过以上分析可以看出,2-硫-1, 3, 2-氧氮磷杂环戊烷类化合物具有较明显的质谱特征,尤其是其中一些化合物的氧硫异构反应。图 1 和 2 分别以化合物 **1, 10** 为例说明这类化合物的一般裂解机制。

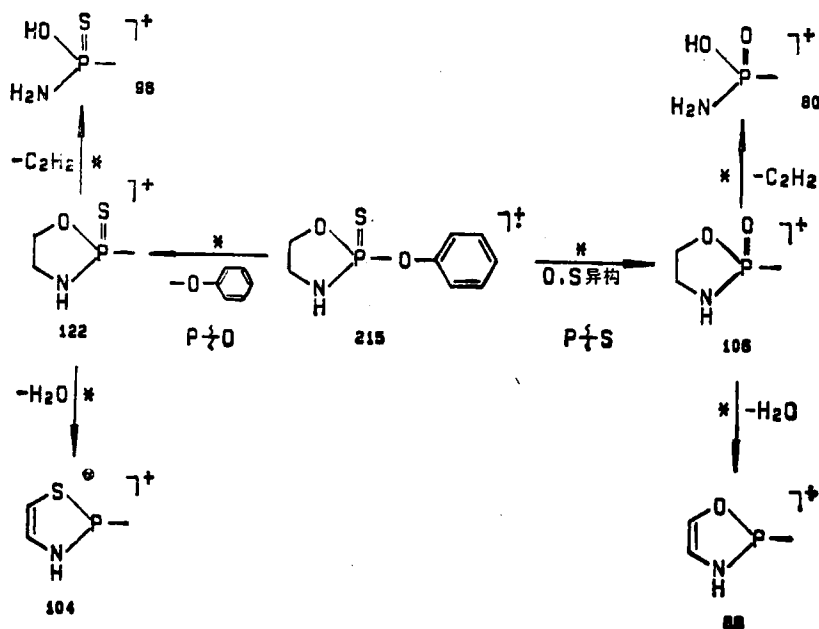


图 1 化合物 **1** 的质谱裂解途径

• 表示经亚稳证实

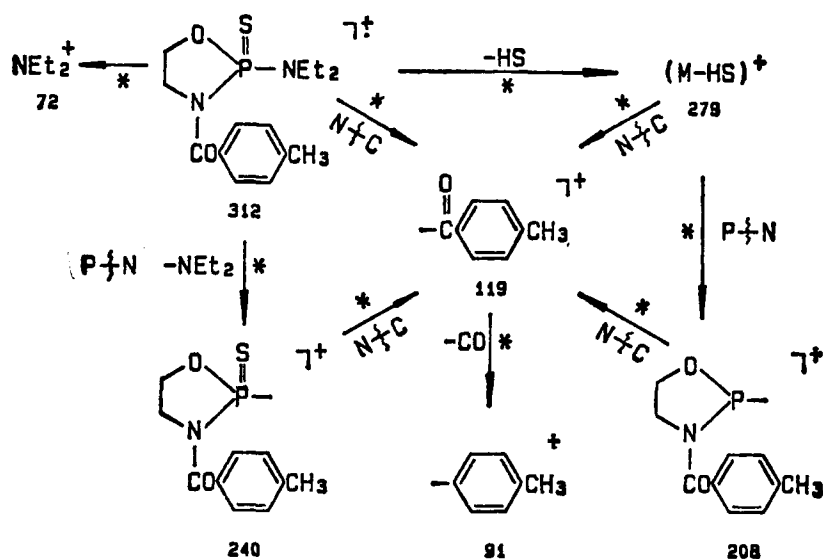


图2 化合物10的质谱裂解途径

参 考 文 献

- [1] Eto, M.; Tawata, S.; Sakamoto, K.; Oshima, K., *J. Pesticide Sci.*, **1978**, 3(2), 161.
- [2] Cooks, R. G.; Gerrard, A. F., *J. Chem. Soc. (B)*, **1968**, 1327.
- [3] Kaminski, R.; Paneth, P.; Reimschuessel, W., *Org. Mass Spectrom.*, **1986**, 21, 419.
- [4] Steaurbaut, W.; De Kimpe, N.; Schreyen, L.; Dejonckheere, W., *Bull. Soc. Chim. belges*, **1977**, 86, 65.
Jones, T. R. B.; Miller, J. M.; Fild, M., *Org. Mass Spectrom.*, **1977**, 12, 317.
- [5] Guo, H.-Z.; Tsao, K.-H.; Li, Y.-G.; Wang, J., *Org. Mass Spectrom.*, **1986**, 21, 283.
- [6] 郭杭州, 曹金鸿, 质谱学报, **1987**, 8(3), 22.
- [7] 庞新文, 唐学军, 质谱学报, **1987**, 8(1), 73.
- [8] Edmundson, R. S., *Org. Mass Spectrom.*, **1982**, 17, 558.
- [9] Wils, E. R. J.; Hulst, A. G., *Org. Mass Spectrom.*, **1986**, 21, 164.

A Mass Spectrometric Study of Organic Phosphorus Compounds

V. EI Spectra of 1, 3, 2-Oxazaphospholidine 2-Sulfides Derivates

Cao, Jie Liu, Shu-Ying* Lin, Chui Zhang, Tian-Lan

(Central Laboratory of Nankai University, Tianjin, 300071;

Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

Yang, Hua-Zheng Zhang, Yue-Hua

(Institute of Elemental Organic Chemistry of Nankai University, Tianjin, 300071)

Abstract

The mass spectral behaviour of 15 new type of organic phosphorus compounds with a considerable insecticidal activity, 1, 3,2-oxazaphospholidine 2-sulfides derivates, under 70 eV electron impact has been studied by means of high and low resolution mass spectrometry as well as by B/E linked scan and MIKES/OID analysis. Discussion is focused into the isomerization between oxygen and sulphur in molecules and some rearrangement reactions.