

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 浩 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(CID)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/CID 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。

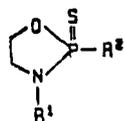
结 果 与 讨 论

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%)。

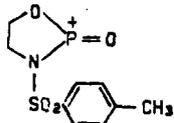
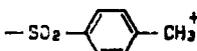
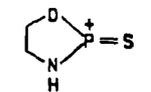
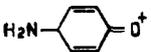
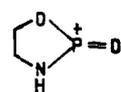
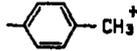
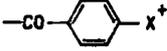
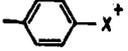
化合物 1-7 最显著的质谱特征是它们都发生氧硫异构反应, 进而异构产物的离子裂解形

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 | | 353 |
| 5 | | | 369 |
| 6 | | | 414 |
| 7 | | | 438 |
| 8 | H | | 259 |
| 9 | H | | 259 |
| 10 | | | 313 |
| 11 | | | 338 |
| 12 | | | 316 |
| 13 | | | 333 |
| 14 | | | 376 |
| 15 | | | 304 |

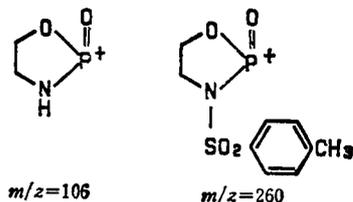
表 2 2-硫-1, 3, 2-氧氮磷杂环戊烷衍生物主要离子及其相对丰度

| 离子类型 | <i>m/z</i> 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 (80) | 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:



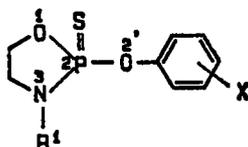
该结构已由高分辨及亚稳技术证实。

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 | $C_{15}H_{16}O_2NPS$ | 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。

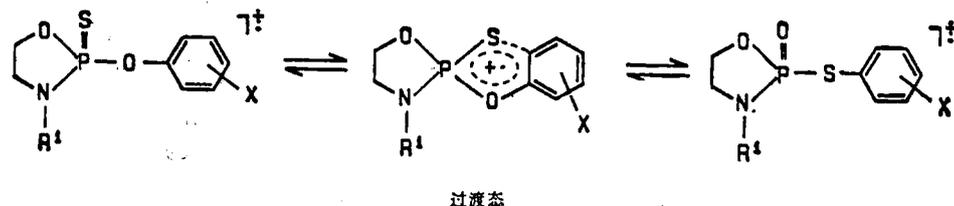
化合物 1—7 的结构通式为:



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。

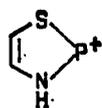
从表 2 可以看出, $m/z=106$ 及 $m/z=260$ 离子的相对丰度与苯环上取代基 X 的位置有关。如果 X 为邻位取代基,其相应的异构产物离子丰度就变弱。由此可以推断,该异构反应主要发生在硫与环外的氧原子之间。苯环上的邻位取代基某种程度上阻碍了氧硫异构反应的进行,但又不能完全抑制该反应。

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. 这是硫代磷酰胺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^[6]. 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^[6], 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.

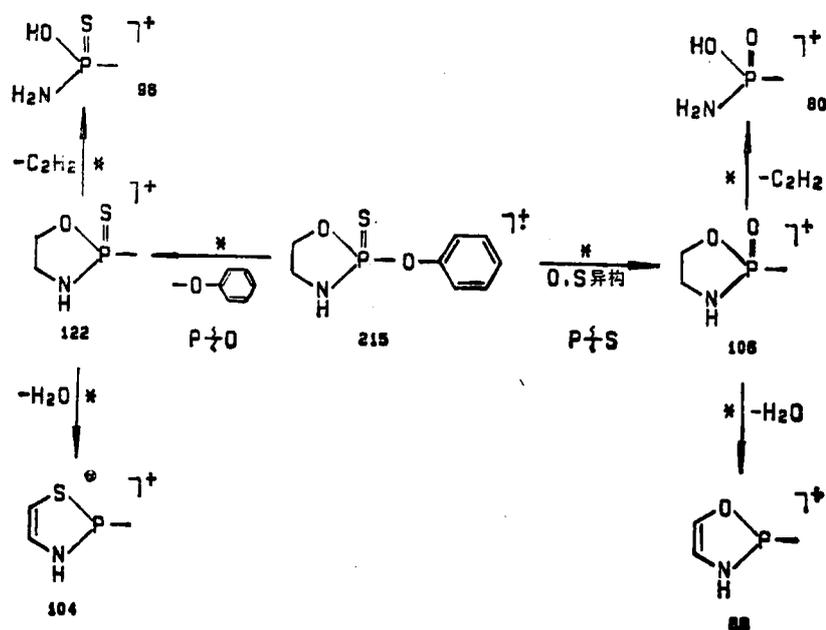


图 1 化合物 1 的质谱裂解途径

• 表示经亚稳证实

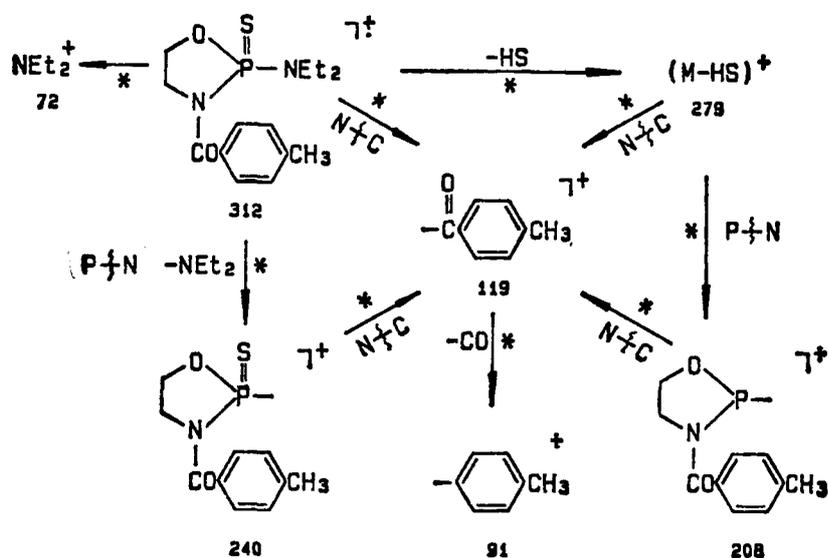


图2 化合物10的质谱裂解途径

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.; Dejonckheerc, 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.