

研究简报

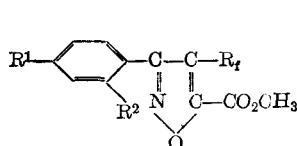
含氟异噁唑类化合物的质谱研究

傅桂香* 郑建华 沈延昌

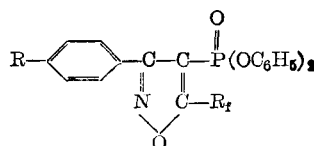
(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

异噁唑类化合物的质谱已有报道^[1~5], 该类化合物在电子轰击下易发生环内 N—O 键断裂, 同时发生由异噁唑转变为氮杂环丙烷或噁唑的重排。本文报道 19 个含氟异噁唑的 EI 质谱, 研究了它们在电子轰击下的碎裂机理, 观察到甲基、苯氧基和氟原子的重排。

19 个含氟异噁唑化合物的结构式如下:



1~13



14~19

- | | | | | | |
|---|--------------------------------|----|--------------------------------|----|------------------------------|
| 1 | $R^1=H, R^2=H, R_t=CF_3;$ | 7 | $R^1=Cl, R^2=H, R_t=CF_3;$ | 13 | $R^1=NO_2, R^2=H, R_t=CF_3;$ |
| 2 | $R^1=H, R^2=H, R_t=C_2F_5;$ | 8 | $R^1=Cl, R^2=H, R_t=C_2F_5;$ | 14 | $R=H, R_t=CF_3;$ |
| 3 | $R^1=H, R^2=H, R_t=n-C_3F_7;$ | 9 | $R^1=Cl, R^2=H, R_t=n-C_3F_7;$ | 15 | $R=H, R_t=C_2F_5;$ |
| 4 | $R^1=CH_3, R^2=H, R_t=CF_3;$ | 10 | $R^1=H, R^2=Cl, R_t=CF_3;$ | 16 | $R=H, R_t=n-C_3F_7;$ |
| 5 | $R^1=CH_3, R^2=H, R_t=C_2F_5;$ | 11 | $R^1=H, R^2=Cl, R_t=C_2F_5;$ | 17 | $R=Cl, R_t=CF_3;$ |
| 6 | $R^1=OH, R^2=H, R_t=n-C_3F_7;$ | 12 | $R^1=H, R^2=Cl, R_t=n-C_3F_7;$ | 18 | $R=Cl, R_t=C_2F_5;$ |
| | | | | 19 | $R=Cl, R_t=n-C_3F_7;$ |

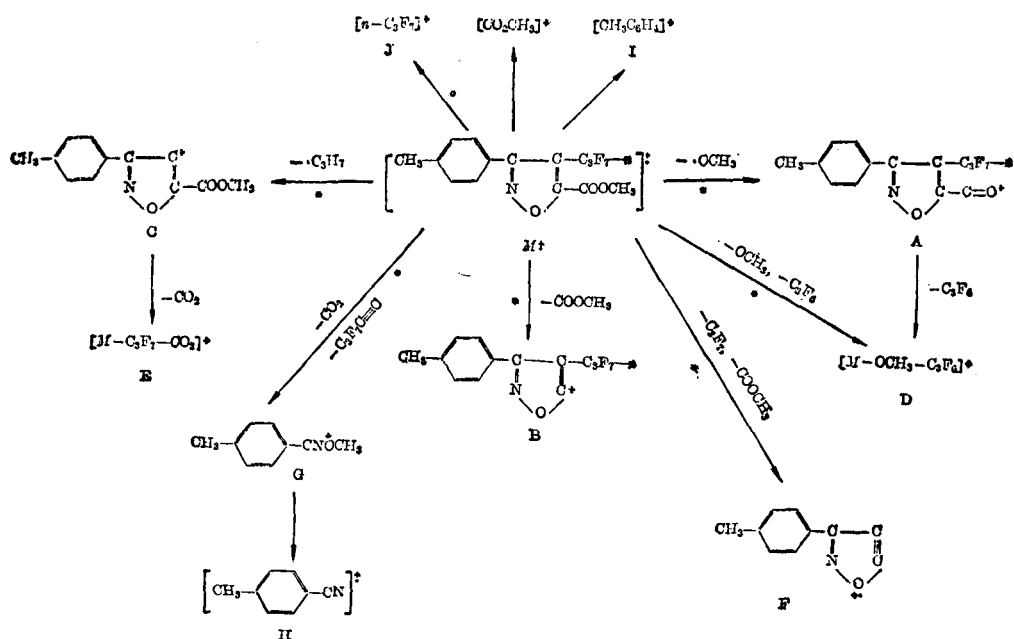
1~19 均为三取代异噁唑。在 1~13 中, 5-位为甲酯基, 4-位为含氟烷基, 3-位为苯基或取代苯基; 而 14~19 的 5-位为含氟烷基, 4-位为二苯氧基磷酰基, 3-位为苯基或取代苯基。化合物的质谱数据分别列于表 1 和表 2。从表 1 可以看到, 这类化合物都有特征的分子离子, 在高质量区观察到 $[M-F]^+$, $[M-OCH_3]^+$, $[M-CO_2CH_3]^+$ 和 $[M-R_t]^+$ 等离子。当 $R^2=Cl$ 时, 出现 $[M-Cl]^+$ 离子, 且为基峰离子; 而当 $R^1=Cl$ 时, 则不出现 $[M-Cl]^+$ 离子。这可能是由于氯原子位于邻位时与异噁唑环之间有一定的空间位阻, 使氯原子很容易丢失而生成稳定的基峰离子 $[M-Cl]^+$ 。另外, 1~9 的 $[M-R_t]^+$ 和 M^+ 离子的丰度都很强, 而当苯环邻位引入氯原子(10~12)后, 相应离子的丰度就明显下降。当 R^1 为 H 或甲基时, 生成的苯基或甲苯基离子为基峰或强峰; R^1 或 R^2 为氯时, 该离子的丰度显著降低。在 1~12 的 EI 谱上, 没有观察到由异噁唑转变为氮杂环丙烷的重排及其进一步断裂所形成的碎片离子, 而观察到由甲基和氟原子重排所生成的 $[M-R_t-CO_2]^+$, $[R^1R^2C_6H_4ONOC(=O)CH_3]^+$ 和 $[M-OCH_3-C_nF_{2n}]^+$ 离子。以 6 为例, 通过亚稳离子测试说明 1~13 的碎裂途径可能如图解 1 所示。当含氟基团邻近有羰基或磷酰基存在时, 氟原子很容易发生重排, 转移到羰基碳原子上或磷酰基的

1985 年 6 月 22 日收到。

表 1 化合物 1~13 的特征离子及其相对丰度

化合物	M^+	$[M-F]^+$	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	$[CO_2CH_3]^+$	$[M-R^2]^+$
1	271 (33.6)	252 (0.5)	240 (9.9)	212 (23.4)	202 (60.1)	190 (14.8)	158 (3.7)	143 (32.8)	134 (10.0)	103 (8.6)	77 (100)	69 (22.9)	59 (30.3)	
2	321 (38.8)	302 (3.0)	290 (13.4)	262 (9.0)	202 (59.6)	190 (2.6)	158 (7.1)	143 (34.0)	134 (12.9)	103 (7.0)	77 (100)	119 (7.3)	59 (40.4)	
3	371 (35.4)	352 (3.9)	340 (13.2)	312 (9.6)	202 (59.4)	190 (2.1)	158 (8.4)	143 (39.6)	134 (15.1)	103 (7.4)	77 (100)	169 (1.5)	59 (43.5)	
4	285 (80.8)	266 (2.3)	254 (21.1)	226 (4.0)	216 (100)	204 (18.4)	172 (4.0)	157 (49.1)	148 (12.4)		91 (93.5)	69 (29.8)	59 (36.1)	
5	335 (26.7)	316 (1.3)	304 (8.2)	276 (4.8)	216 (60.3)	204 (2.8)	172 (3.2)	157 (54.8)	148 (14.9)		91 (100)	119 (8.5)	59 (41.0)	
6	385 (42.4)		354 (7.1)	326 (10.9)	216 (39.8)	204 (1.9)	172 (0.9)	157 (31.8)	148 (11.2)		91 (99.7)	169 (2.7)	59 (100)	
7	305 (86.5)	286 (2.8)	274 (20.7)	246 (1.3)	236 (91.2)	224 (22.9)	192 (8.7)	177 (66.6)	168 (14.5)	137 (6.1)	111 (53.2)	69 (52.2)	59 (100)	
8	355 (17.4)	336 (0.8)	324 (6.1)	296 (0.5)	236 (31.3)	224 (1.3)	192 (3.0)	177 (29.2)	168 (5.5)	137 (5.1)	111 (35.5)	119 (7.2)	59 (100)	
9	405* (38.3)	386 (2.5)	374* (8.6)	346 (0.7)	236* (76.7)	224* (2.1)	192 (11.1)	177 (67.7)	168 (17.8)	137 (6.8)	111 (46.1)	169 (4.0)	59 (100)	
10	305 (9.4)		274 (6.2)	246 (32.8)	236 (2.6)	224 (7.4)	192 (1.0)	177 (16.7)	168 (3.1)	137 (6.0)	111 (32.5)	69 (18.7)	59 (30.4)	270 (100)
11	355 (2.0)	336 (3.6)	324 (10.9)	296 (2.6)	236 (4.1)	224 (4.3)	192 (2.7)	177 (34.9)	168 (4.9)	137 (3.4)	111 (15.1)	119 (5.1)	59 (37.2)	320 (100)
12	405 (6.1)	386 (1.9)	374 (8.2)	346 (28.8)	236 (3.4)	224 (0.7)	192 (3.1)	177 (29.2)	168 (6.4)	137 (8.3)	111 (42.5)	169 (2.4)	59 (35.9)	370 (100)
13	316 (0.5)		285 (0.1)	257 (0.1)	247 (0.6)	235 (0.1)	118 ^a (6.0)	90 ^b (22.7)	63 ^c (8.2)	148 (44.3)	102 ^d (100)	75 ^e (42.8)		

* 高分辨质谱数据: 405.00074, $C_{14}H_7ClF_7NO_3$; 373.98159, $C_{13}H_4ClF_7NO_3$; 236.01188, $C_{11}H_7ClNO_3$; 223.99187, $C_{10}H_4ClFNO_2$; 176.99822, C_9H_4ClNO .a: $[148-NO]^+$; b: $[118-CO]^+$; c: $[90-HCN]^+$; d: $[148-NO_2]^+$; e: $[102-HCN]^+$.



图解 1 化合物 6 的可能断裂途径

磷原子上。文献[6]报道的含氟炔酮类化合物的质谱中也有类似现象。随着含氟烷基碳链的增长,氟重排离子的丰度明显下降(见表1)。其原因有待进一步探讨。

13($R^1 = \text{NO}_2$, $R^2 = \text{H}$)的分子离子峰很弱,正电荷可能位于硝基氮原子上,因此,容易生成特征的对硝基苯甲腈离子,再进一步失去 NO_2 生成苯甲腈离子(基峰);也可由对硝基苯甲腈离子丢失 NO ,继而失 CO 及 HCN ,生成一系列特征碎片离子。直接由分子离子失去其他取代基的碎片离子峰都很弱(见表1)。

14~19的特征离子及其相对丰度见表2。分子离子很特征,其他碎片离子有 $[M - \text{F}]^+$, $[M - \text{R}_f]^+$, $[M - \text{OC}_6\text{H}_5]^+$, $[M - \text{R}_f - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]^+$, C_6H_5^+ 及重排离子 $[M - \text{OC}_6\text{H}_5 - \text{C}_n\text{F}_{2n}]^+$, $[M - \text{R}_f - \text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5]^+$ 和 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]^+$ 等。在这些化合物的 EI 谱上,同样观察到氟原子的重排,特别是当 $\text{R}_f = \text{CF}_3$ 时,生成的磷酰氟离子(即碎片离子 $[M - \text{OC}_6\text{H}_5 - \text{C}_n\text{F}_{2n}]^+$)的丰度分别为 34.1% (**14**)和 61.2% (**17**)。当全氟烷基碳链增长时,该离子的丰度急速下降,如 $\text{R}_f = n\text{-C}_8\text{F}_7$ 时,其丰度仅为 0.5~0.6%。这种现象同 **1~12** 相似。另外,还观察到由苯氧基重排而生成的 $[M - \text{R}_f - \text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5]^+$ 离子。

从 19 个含氟异噁唑的质谱分析,可以总结出如下几点规律: (1) 含氟异噁唑类化合物比较稳定,有特征的分子离子峰; (2) 该类化合物容易发生氟原子、甲基和苯氧基的重排; (3) 苯环上取代基的不同,对一些离子的丰度,甚至对断裂机理有影响; (4) 异噁唑环上取代基位置的不同,对其断裂机理影响不大。

实验条件 质谱仪为 Finnigan 4021 GC/MS/DS 型。离子源温度 250°C , 电子流能量 70 eV , 直接进样探头温度 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 。亚稳离子数据在 Finnigan-MAT 8230 型仪上测试,测第一无场区碰撞活化(碰撞气体为空气)子离子扫描谱。高分辨质谱数据在 Finnigan-MAT 212 型仪上测试。

表 2 化合物 14~19 的特征离子及其相对丰度

化合物	M^+	$[M-F]^+$	$[M-R_f]^+$	$[M-OC_6H_5]^+$	$[M-OC_6H_5-C_nF_{2n}]^+$
14	445 (63.6)	426 (1.5)	376 (21.8)	352 (8.5)	302 (34.1)
15	495 (100)	476 (1.9)	376 (23.6)	402 (12.6)	302 (1.6)
16	545 (22.4)	526 (0.9)	376 (12.3)	452 (4.9)	302 (0.5)
17	479 (95.4)	460 (2.1)	410 (41.4)	386 (14.0)	336 (61.2)
18	529 (10.1)	510 (0.6)	410 (11.3)	436 (6.2)	336 (1.4)
19	579 (11.7)	560 (1.2)	410 (12.8)	486 (6.4)	336 (0.6)

化合物	$[M-R_f-C_6H_5OH]^+$	$[M-R_f-P(O)OC_6H_5]^+$	$[M-P(O)(OC_6H_5)_2-O]^+$	$[(C_6H_5)_2O]^+$	$[C_6H_5]^+$
14	282 (17.9)	236 (8.7)	196 (20.6)	170 (30.7)	77 (100)
15	282 (10.0)	236 (6.6)	246 (24.5)	170 (20.1)	77 (95.1)
16	282 (9.4)	236 (4.8)	296 (6.7)	170 (12.3)	77 (100)
17	316 (23.7)	270 (10.8)	230 (53.5)	170 (46.7)	77 (100)
18	316 (7.7)	270 (3.7)	280 (16.1)	170 (13.3)	77 (100)
19	316 (7.8)	270 (3.3)	330 (14.9)	170 (12.3)	77 (100)

参 考 文 献

- [1] Auhagnac, J. L.; Bourgeon, D., *Organic Mass Spectrom.*, **1977**, 12, 65.
 [2] Nishiwaki, T.; *Organic Mass Spectrom.*, **1971**, 5, 123.
 [3] Kallury, R. K. M. R.; Hemalatha, J., *Organic Mass Spectrom.*, **1980**, 15, 659.
 [4] Simons, B. K.; Kallury, R. K. M. R.; Bowie, J. H., *Organic Mass Spectrom.*, **1969**, 2, 739.
 [5] Ohashi, M.; Kamachi, H.; Kakisawa, H.; Tatematsu, A.; Yoshizumi, H.; Kano, H.; Nakata, H., *Organic Mass Spectrom.*, **1969**, 2, 195.
 [6] 沈延昌, 岑文表, 傅桂香, 忻元康, 邱伟明, 徐永珍, *化学学报*, **1985**, 43, 767.

Mass Spectra of Fluoroalkyl Isoxazoles

Fu Gui-Xiang* Zhen Jian-Hua Shen Yan-Chang

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract

The EI mass spectra of nineteen fluoroalkyl isoxazoles have been analyzed and the fragmentation patterns have been studied. The fragmentation mechanisms are discussed and emphasis is made on the two fragmentation pathways which are recognized as rearrangement. In principle each may result in the formation of two typical ions, $[M - OCH_3 - C_nF_{2n}]^+$, $[M - OC_6H_5 - C_nF_{2n}]^+$ and $[M - R_f - CO_2]^+$, $[M - R_f - P(O)OC_6H_5]^+$ which can be interpreted by rearrangement of fluorine atom, methyl group and phenoxy group.