

研究简报

## 第五、六族元素的有机化合物在有机合成中应用的研究

### XXXXI. 一些新的含氟磷叶立德衍生物的质谱研究

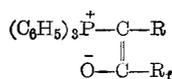
傅桂香\* 徐永珍 沈延昌

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

前文<sup>[1]</sup>已报道了一些含氟磷叶立德衍生物的电子轰击 (EI) 和化学电离正、负离子 (PCI、NCI) 质谱, 着重对化学电离的正、负离子的断裂机理进行了研究。在 CI 正离子谱中  $[M+H]^+$  为基峰, 而 CI 负离子谱中出现稳定的  $[M-C_6H_5]^-$  离子。

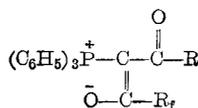
关于一般磷叶立德的 EI 质谱已有报道<sup>[2~6]</sup>, 在正离子谱中出现各种骨架重排离子。重排机理文献中也有详细讨论。本文继续报道一些新的含氟磷叶立德的 EI 质谱, 它们的断裂机理和一般磷叶立德相似, 本文仅就不同取代基对一些特征离子丰度的影响以及化学键能与质谱断裂之间的关系进行讨论。另外, 对氟原子和氧原子以及苯氧基的重排机理进行研究, 并通过亚稳离子测定加以证实。

22 个化合物的结构式如下:



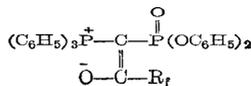
1~9

- |   |   |  |
|---|---|--|
| 1 R=H, R <sub>f</sub> =CF <sub>3</sub> ;                  | 4 R=CN, R <sub>f</sub> =CF <sub>3</sub> ;                 | 7 R=CN, R <sub>f</sub> =CF(CF <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> -n           |
| 2 R=H, R <sub>f</sub> =n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ;  | 5 R=CN, R <sub>f</sub> =C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ;   | 8 R=C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> , R <sub>f</sub> =C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ;    |
| 3 R=H, R <sub>f</sub> =n-C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> ; | 6 R=CN, R <sub>f</sub> =n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ; | 9 R=C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> , R <sub>f</sub> =(CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl |



10~19

- |   |   |  |
|---|---|--|
| 10 R=H, R <sub>f</sub> =CF <sub>3</sub> ;                 | 13 R=SCH <sub>3</sub> , R <sub>f</sub> =CF <sub>3</sub> ;                 | 16 R=R <sub>f</sub> =C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ;   |
| 11 R=H, R <sub>f</sub> =C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ;   | 14 R=SCH <sub>3</sub> , R <sub>f</sub> =C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ;   | 17 R=R <sub>f</sub> =n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ;   |
| 12 R=H, R <sub>f</sub> =n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ; | 15 R=SCH <sub>3</sub> , R <sub>f</sub> =n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ; | 18 R=CF <sub>3</sub> , R <sub>f</sub> =C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ;                         |
|   |   | 19 R=—N(OEt)(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N, R <sub>f</sub> =n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> |



20~22

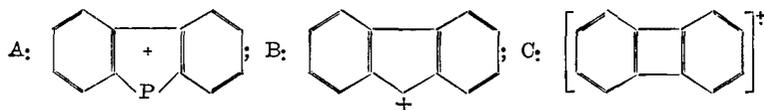
- |                                      |  |  |
|--------------------------------------|--|--|
| 20 R <sub>f</sub> =CF <sub>3</sub> ; | 21 R <sub>f</sub> =C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ; | 22 R <sub>f</sub> =n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> |
|--------------------------------------|--|--|

1985 年 6 月 22 日收到。前一报见 *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 6447.

表 1 化合物 1~9 的主要碎片离子及其相对丰度

化合物	$M^+$	$[M-F]^+$	$[M-F-CO]^+$	$[M-R_f]^+$	$(C_6H_5)_3P^+$	A	B	C	$C_6H_5P^+$
1	372 (13.4)		325 (1.0)	303 (100)	262 (1.0)	183 (22.9)	165 (13.1)	152 (7.1)	108 (5.8)
2	472 (17.1)	453 (2.9)	425 (1.6)	303 (100)	262 (1.6)	183 (22.5)	165 (16.3)	152 (7.0)	108 (7.0)
3	672 (3.7)	653 (1.8)	625 (0.4)	303 (100)	262 (1.6)	183 (12.7)	165 (7.7)	152 (3.7)	108 (4.1)
4	397 (11.3)			328 (100)	262 (1.4)	183 (15.0)	165 (3.5)	152 (3.4)	108 (2.7)
5	447 (4.7)	428 (0.5)	400 (0.6)	328 (100)	262 (1.8)	183 (14.5)	165 (3.8)	152 (2.8)	108 (2.6)
6	497 (4.5)	478 (1.8)	450 (1.2)	328 (100)	262 (2.4)	183 (15.0)	165 (3.6)	152 (2.4)	108 (2.4)
7	613 (14.7)	594 (6.7)	566 (0.4)	328 (100)	262 (2.2)	183 (10.1)	165 (3.3)	152 (1.2)	108 (2.6)
8	588 (16.0)	569 (2.0)	541 (0.6)	469 (100)	262 (2.8)	183 (9.4)	165 (1.0)	152 (1.1)	108 (3.3)
9*	654 (9.2)	635 (1.4)	607 (0.6)	469 (100)	262 (4.7)	183 (12.5)	165 (1.2)	152 (1.4)	108 (3.9)

\*  $m/z$  619 (6.5%),  $[M-Cl]^+$ .



1~9, 10~19 和 20~22 的质谱数据列于表 1, 2 和 3. 1~9 的 EI 谱均出现  $M^+$ , 在高质量区大多数化合物出现低丰度的  $[M-F]^+$  和  $[M-F-CO]^+$  离子. 由分子离子失去全氟烷基生成的碎片离子  $[M-R_f]^+$  为基峰, 在这些化合物的 EI 谱中还出现三苯基膦及一系列骨架重排离子, 但没有观察到  $[M-R]^+$  离子. 这可能是由于该类化合物的全氟烷基连在羰基上, 容易断裂, 而 R 连在碳上不易断裂, 因此未见有  $[M-R]^+$  离子.

10~19 为含双羰基的磷叶立德衍生物, 它们的 EI 谱上均出现  $M^+$  或  $[M+1]^+$ ,  $[M-R]^+$ ,  $[M-R_f]^+$ ,  $[M-R-CO]^+$  和  $[M-R_f-CO]^+$ . 从表 2 可以看出,  $[M-R]^+$  和  $[M-R_f]^+$  的丰度与取代基同羰基碳原子之间形成化学键的键能有关. 键能低的容易断裂, 形成的  $[M-R]^+$  或  $[M-R_f]^+$  的丰度较高; 相反, 键能高的形成的离子丰度相对较低. 在前文<sup>[1]</sup>中亦看到同样的情况, C—O 键能相对高些,  $[M-R]^+$  亦小. 有时键能成为最重要的因素, 支配着分子在质谱中的断裂过程. 如 10~12, 已知 C—H 键能比 C—O 键高, 因此,  $[M-R_f]^+$  的丰度应比  $[M-R]^+$  高. 13~15 的 C—S 键能低于 C—O 键,  $[M-R]^+$  应比  $[M-R_f]^+$  的丰度高. 16 和 17 的 R—R<sub>f</sub>, 所以  $[M-R]^+$  和  $[M-R_f]^+$  的丰度相同. 18 的 R 和 R<sub>f</sub> 均为含氟烷基, 碳链长的容易断裂, 因此,  $[M-R_f]^+$  比  $[M-R]^+$  的丰度高. 19 的 R 为咪唑基, C—N 比 C—O 键能低, 故  $[M-R]^+$  为基峰, 而没有出现  $[M-R_f]^+$  离子. 表 2 的数据证实了质谱的断裂和化学键能之间有着密切的关系.

表 2 化合物 10~19 的主要碎片离子及其相对丰度

化合物	$M^+$	$[M+1]^+$	$[M-2]^+$	$[M-R_f]^+$	$[M-C(O)-R]^+$	$[M-C(O)-R_f]^+$	$(C_6H_5)_3P^+OH$	D	$(C_6H_5)_3P^+$	$(C_6H_5)_2P^+O$	A	B	$R-C(O)-C\equiv C^+$	$R_f-C\equiv C-C\equiv O^+$
10	400 (3.1)	401 (3.6)	399 (10.4)	331 (4.8)	371 (89.4)	303 (70.6)	279 (32.2)	277 (100)	262 (65.6)	201 (24.8)	183 (48.7)	165 (16.4)	53 (23.2)	121 (4.2)
11	450 (-)	451 (57.7)	449 (20.7)	331 (32.3)	421 (63.8)	303 (77.4)	279 (100)	277 (71.0)	262 (69.6)	201 (27.4)	183 (45.6)	165 (16.8)	53 (53.2)	171 (5.4)
12	500 (-)	501 (28.2)	499 (9.6)	331 (34.5)	471 (19.7)	303 (100)	279 (90.1)	277 (66.7)	262 (94.4)	201 (25.0)	183 (53.1)	165 (22.9)	53 (18.9)	221 (1.2)
13	446 (-)	447 (3.4)	399 (100)	377 (1.2)	371 (2.6)	349 (8.7)	279 (0.9)	277 (2.7)	262 (5.1)	201 (6.2)	183 (12.3)	165 (5.1)	99 (1.3)	121 (1.8)
14	496 (-)	497 (3.5)	449 (100)	377 (0.8)	421 (1.6)	349 (0.2)	279 (6.6)	277 (50.2)	262 (6.1)	201 (11.7)	183 (14.2)	165 (2.5)	99 (1.3)	171 (8.3)
15	546 (-)	547 (8.7)	499 (73.3)	377 (0.6)	471 (2.0)	349 (-)	279 (64.1)	277 (100)	262 (8.0)	201 (22.0)	183 (18.5)	165 (1.3)	99 (2.5)	221 (22.4)
16	568 (0.5)	569 (-)	449 (19.6)	419 (19.6)	421 (0.7)	421 (0.7)	279 (7.9)	277 (100)	262 (1.2)	201 (11.7)	183 (9.9)	165 (0.2)	171 (18.5)	171 (18.5)
17	668 (0.2)	669 (-)	499 (30.3)	499 (30.3)	471 (0.5)	471 (0.5)	279 (10.6)	277 (100)	262 (1.6)	201 (17.6)	183 (15.3)	165 (0.3)	221 (40.9)	221 (40.9)
18	518 (4.9)	519 (4.2)	449 (32.0)	399 (100)	421 (1.0)	371 (0.9)	279 (2.0)	277 (9.9)	262 (22.9)	201 (15.6)	183 (50.7)	165 (16.8)	121 (7.0)	171 (7.0)
19	566 (-)	567 (1.3)	499 (100)	397 (-)	471 (1.4)	369 (-)	279 (19.3)	277 (84.4)	262 (5.9)	201 (19.1)	183 (22.6)	165 (3.3)	119 (3.5)	221 (20.7)

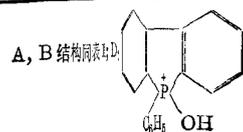


表 3 化合物 20~22 的特征碎片离子及其相对丰度

特征碎片离子	20	21	22
$[M+1]^+$	605(34.1)	655(5.2)	705(34.5)
$M^+$	604(21.3)	654(2.8)	704(13.5)
$[M-C_nF_{2n+1}]^+$	535(54.7)	535(49.2)	535(98.8)
$[M-OC_6H_5]^+$	511(18.9)	561(2.3)	611(27.3)
$[M-OC_6H_5-C_nF_{2n}]$	461(10.0)	461(0.5)	461(2.5)
$[M-OC_6H_5-P(O)_2OC_6H_5]^+$	355(40.8)	405(10.1)	455(21.4)
$\left[ \begin{array}{c} C-P(O)OC_6H_5 \\    \\ C-C_nF_{2n+1} \end{array} \right]^+$	326(11.4)	376(12.4)	426(42.2)
$[C\equiv C-P(O)(OC_6H_5)_2]^+$	257(7.3)	257(9.1)	257(12.8)
$(C_6H_5)_3P^+OH$	279(47.5)	279(13.9)	279(79.6)
D	277(45.9)	277(52.8)	277(100)
$(C_6H_5)_3P^+$	262(12.1)	262(4.3)	262(8.5)
$[C_6H_5O-C\equiv C-C_nF_{2n+1}]^+$	186(5.9)	236(15.2)	286(16.3)
$(C_6H_5)_2P^+O$	201(15.0)	201(17.4)	201(17.8)
A	183(21.0)	183(22.8)	183(18.6)
C	152(12.7)	152(9.6)	152(10.1)
$C_6H_5OP^+(O)$	140(9.0)	140(14.8)	140(13.7)
$[C_6H_5OH]^+$	94(28.1)	94(45.6)	94(33.3)
$[C_6H_5]^+$	77(100)	77(100)	77(59.2)

A, C, D 结构同表 1 和表 2.

由氧原子重排失去三苯基氧化磷, 进一步失去  $R_r$  或  $R$ (甲硫基、咪唑基或全氟烷基) 形成特征的炔基或炔酰基离子, 类似于文献 [1] 中化合物的 EI 质谱的断裂规律. 从表 2 看出, 当  $R$  为  $H$  或全氟烷基时, 主要形成炔基离子, 而  $R$  为甲硫基或咪唑基时, 则失去  $R$  生成炔酰基离子. 这仍和它们的键能有关. 这一断裂机理我们已在前文 [1] 讨论, 并由亚稳跃迁得以证实.

20~22 的主要碎片离子及其相对丰度见表 3. 我们以 22 为例, 研究其断裂机理, 22 分子离子的断裂主要有三条途径: (1) 脱全氟烷基形成  $m/z$  535,  $[M-C_3F_7]^+$  离子; (2) 由氧重排后失去三苯基氧化磷, 生成  $m/z$  426,  $[M-(C_6H_5)_3PO]^+$  离子, 后者继续断裂, 生成  $m/z$  257,  $[M-(C_6H_5)_3PO-C_3F_7]^+$  和  $m/z$  286,  $[M-(C_6H_5)_3PO-P(O)OC_6H_5]^+$  离子; (3) 由分子离子失去苯氧基生成  $m/z$  611,  $[M-OC_6H_5]^+$  离子, 后者再失去中性碎片  $C_3F_6$ , 同时发生氟原子重排, 形成  $m/z$  461 离子. 该离子也可由分子离子同时失去  $OC_6H_5$  和  $C_3F_6$  而直接生成. 另外,  $[M-OC_6H_5]^+$  经氧原子重排, 再失去  $P(O)_2OC_6H_5$  便形成  $m/z$  455 离子. 该离子同样可由分子离子直接断裂产生. 所有这些断裂途径均由亚稳离子的测定所证实.  $m/z$  286 离子是由苯氧基重排产生的, 苯氧基从磷原子转移到碳原子上, 生成  $[C_6H_5OC\equiv CC_3F_7]^+$  离子. 三苯

基磷及其进一步断裂和重排产生的碎片离子在 **20~22** 中同样存在。

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 100~250°C。亚稳离子在日立 M-80 型仪器上测定。联动扫描方式  $B/E$ 。

样品由我所郑建华、邱伟民、忻元康和岑文表同志提供。亚稳数据由华东化工学院苏克曼同志测定, 在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- [1] 傅桂香, 徐永珍, 彭荣坤, 沈延昌, 忻元康, 黄耀曾, 化学学报, **1982**, *40*, 840.
- [2] Cook, R. G.; Ward, R. S.; Williams, D. H.; Shaw, M. A.; Tebb, J. C., *Tetrahedron*, **1968**, *24*, 3298.
- [3] Gara, A. P.; Massy-Westropp, R. A.; Bowie, J. H., *Aust. J. Chem.*, **1970**, *23*, 307.
- [4] Aplin, R. T.; Hands, A. R.; Mercer, A. J. H., *Org. Mass Spectrom.*, **1969**, *2*, 1017.
- [5] Litzow, M. R.; Spalding, T. R., "Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds", Elsevier, Amsterdam, **1973**, p. 374.
- [6] Williams, D. H.; Ward, R. S.; Cook, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 966.

## Studies on the Application of Elemento-organic Compounds of the Fifth and Sixth Groups in Organic Synthesis

### XXXXI. Mass Spectrometric Study of Some New Fluorinated Phosphonium Ylides

Fu Gui-Xiang\* Xu Yong-Zhen Shen Yan-Chang  
(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

#### Abstract

The EI mass spectra of twenty two new fluorinated phosphonium ylides have been analyzed. The effect of functional group on relative intensities of product ions  $[M - R]^{+}$  and  $[M - R_r]^{+}$ , and the relationship between the chemical bond energy and the relative intensities of  $\alpha$ -fission fragments were investigated. For compounds **10~22** the characteristic alkyne, alkynyl ions or carboalkynyl ions were observed. The migration of oxygen, fluorine and phenoxy group have been observed in compounds **20~22**.