

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### RELATION STRUCTURE-FRAGMENTATION SOUS IMPACT ELECTRONIQUE. I. FRAGMENTATION DE QUELQUES R-3 THIONO-3 TRIOXA-2,4,7 PHOSPHA-3 BICYCLO (4,4,0) DECANES DIASTEREOMERES

D. Bouchu<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Synthèse et de Chimie Organique Appliquée, Université Claude Bernard Lyon I, E.S.C.I.L., Villeurbanne Cédex, France

**To cite this Article** Bouchu, D.(1983) 'RELATION STRUCTURE-FRAGMENTATION SOUS IMPACT ELECTRONIQUE. I. FRAGMENTATION DE QUELQUES R-3 THIONO-3 TRIOXA-2,4,7 PHOSPHA-3 BICYCLO (4,4,0) DECANES DIASTEREOMERES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 17: 2, 173 — 188

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648308077539

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308077539>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# RELATION STRUCTURE-FRAGMENTATION SOUS IMPACT ELECTRONIQUE. I. FRAGMENTATION DE QUELQUES R-3 THIONO-3 TRIOXA-2,4,7 PHOSPHA-3 BICYCLO (4,4,0) DECANES DIASTEREOISOMERES

D. BOUCHU

*Laboratoire de Synthèse et de Chimie Organique Appliquée, Université Claude  
Bernard Lyon I, E.S.C.I.L., 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622  
Villeurbanne Cédex, France*

*(Received March 22, 1983)*

The mass spectra at 70 eV and lower energies of eight pairs of 2,4,7-trioxa-3-phospha-3R-3-thiono bicyclo (4,4,0) decanes, epimeric at phosphorus, have been examined in detail. Beside specific fragmentations typical of the exocyclic substituents, common processes are observed for all compounds. The principal fragmentation routes involve loss of  $\text{RPO}_2\text{S}$  group with single and double hydrogen rearrangements, leading to carbon containing ions of high intensity. Differences between the mass spectra of each pair of diastereoisomers are noted and rationalized in terms of the geometrical orientation of the  $\text{P}=\text{S}$  bond.

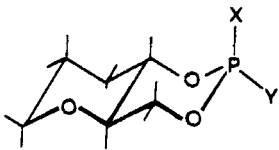
Les spectres de masse (70 eV et basse énergie) de huit paires de R-3 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospha-3 bicyclo (4,4,0) décanes, épimères au niveau du phosphore, ont été étudiés en détail. A côté de fragmentations typiques de la nature du groupe exocyclique, on note un certain nombre de coupures communes à tous les composés. Les principaux processus de fragmentation mettent en jeu la perte du groupe  $\text{RPO}_2\text{S}$  avec réarrangement à un ou deux hydrogènes, conduisant à des ions hydrocarbonés de grande intensité. Les différences entre les spectres de masse de chaque paire de diastéréoisomères sont expliquées par l'orientation des liaisons au niveau de l'atome de phosphore.

## INTRODUCTION

Nous avons précédemment décrit la synthèse<sup>1</sup> et l'étude spectroscopique en résonance magnétique nucléaire du proton et du phosphore<sup>2</sup> d'une série de dérivés cycliques des acides thiophosphoriques et thiophosphoniques (Schéma 1). Nous décrivons ici les résultats concernant leur étude au moyen de la spectrométrie de masse.

Il existe maintenant un certain nombre de travaux relatifs à la fragmentation des phosphates ou thiophosphates cycliques.<sup>3</sup> Ils ont montré, qu'à côté de fragmentations dues à la nature du groupe exocyclique, on observe des coupures du cycle accompagnées de la migration d'un, deux ou trois atomes d'hydrogène, la rétention de charge se faisant principalement sur le fragment contenant l'atome de phosphore. De telles fragmentations faisant intervenir des migrations d'atomes d'hydrogène sont bien connues pour les esters aliphatiques des acides phosphiniques, phosphoniques et phosphoriques et de leurs dérivés thiono.<sup>4</sup>

L'observation que les spectres de masse de composés diastéréoisomères en série trioxa-2,4,7 phospha-3 bicyclo (4,4,0) décane<sup>5</sup> montrent des différences notables



	X	Y		X	Y
1a	S	Cl	5a	S	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>
1b	Cl	S	5b	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	S
2a	S	F	6a	S	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
2b	F	S	6b	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	S
3a	S	OCH <sub>3</sub>	7a	S	CH <sub>3</sub>
3b	OCH <sub>3</sub>	S	7b	CH <sub>3</sub>	S
4a	S	OiPr	8a	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
4b	OiPr	S	8b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S

SCHEMA 1

(principalement au niveau des coupures avec réarrangement) en fonction de l'orientation des liaisons au niveau de l'atome de phosphore nous a incité à entreprendre une étude plus exhaustive dans cette série. On sait en effet que l'influence de la stéréochimie des molécules organiques sur leur spectre de masse se fait particulièrement ressentir lorsque leur fragmentation met en jeu des réarrangements.<sup>6</sup> La dépendance stéréochimique de la perte du radical HS<sup>•</sup> (Se) pour une série de méthyl-4 X-2-Y-2 dioxo-1,3 phosphorinanes-2 diastéréoisomères<sup>3d,e</sup> en est une illustration dans le domaine des composés organophosphorés.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Les spectres de masse à 70 eV et 15 eV des composés **1** à **8** sont rassemblés dans le Tableau I. Leur analyse montre des différences notables dues à la nature du groupe exocyclique mais aussi et surtout à l'orientation des liaisons au niveau de l'atome de phosphore. L'enregistrement des spectres à basse énergie diminue le nombre des fragmentations secondaires mais n'affecte pas les tendances observées sur les spectres à 70 eV.

### *Processus de fragmentation communs à tous les composés. Réactions de coupures simples*

La coupure de la liaison phosphore groupement exocyclique conduisant à un ion à *m/z* 193 du type thiophosphénium (Schéma 2) présent dans le spectre à 70 eV de **1a**, **1b**, **4a**, **4b** et **8a** reste toujours très faible.

TABLEAU I

Spectres de masse à 70 et 15 eV des composés 1 à 8  
(Abondance relative en % du pic de base)

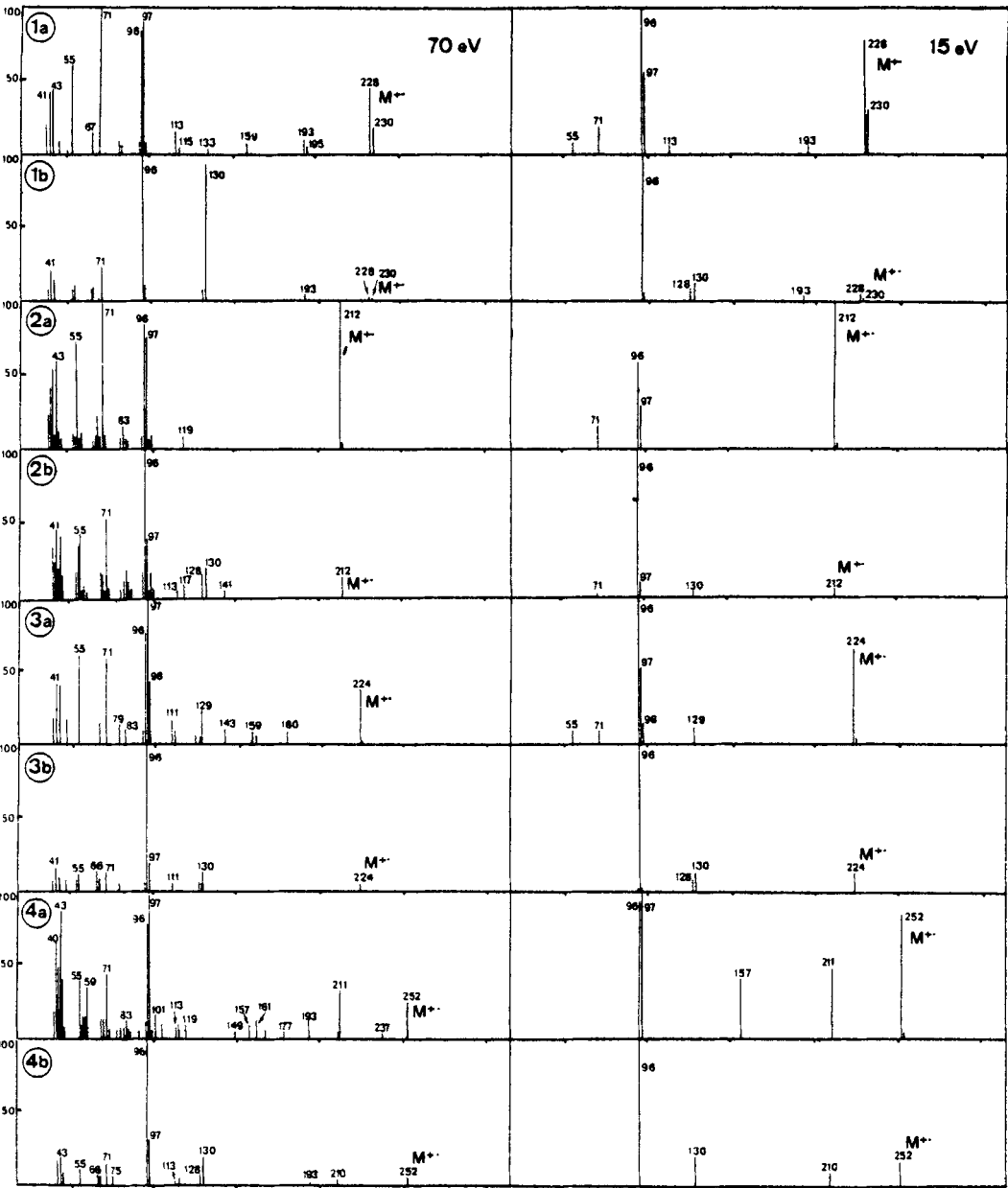
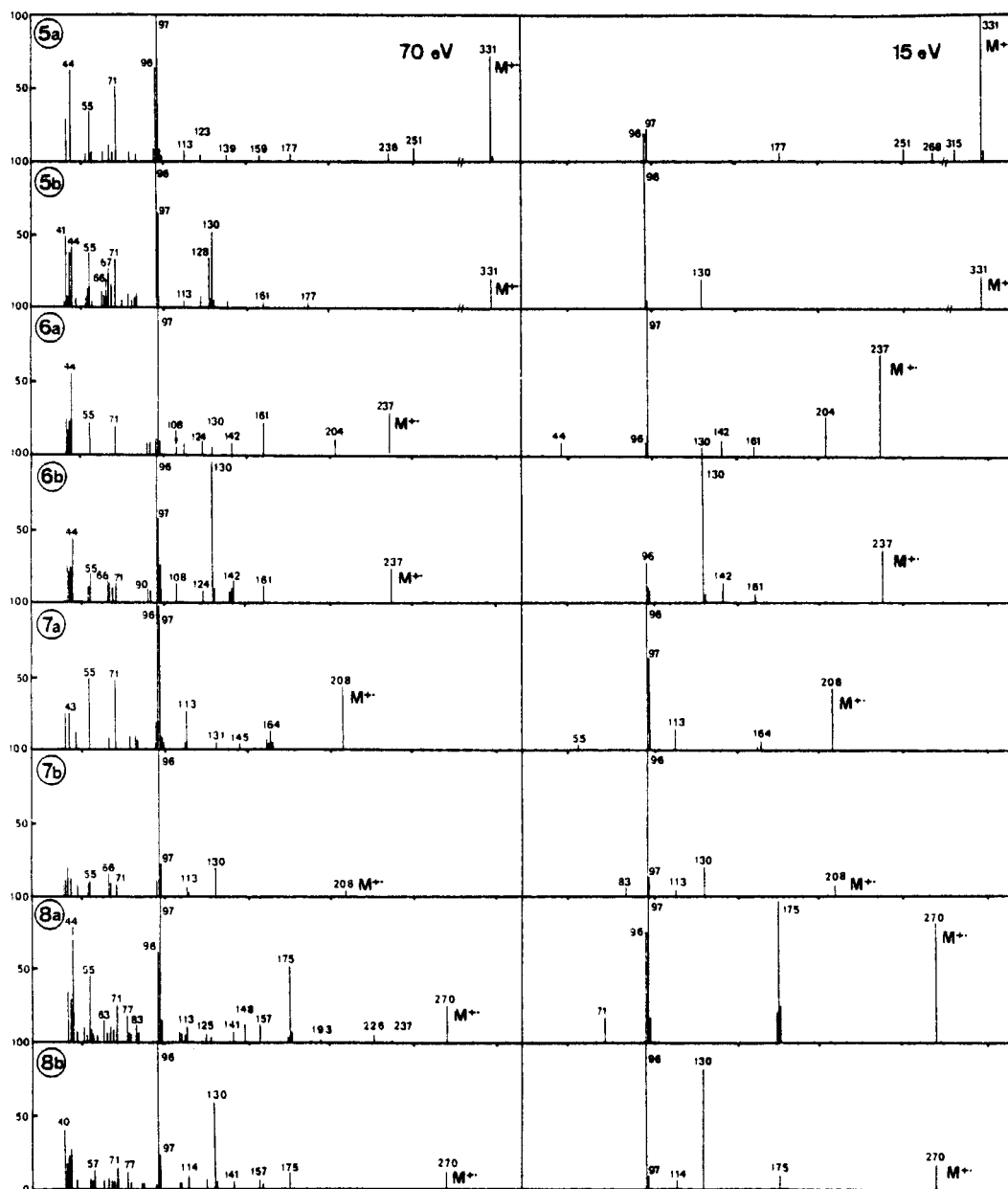


TABLEAU I (suite)



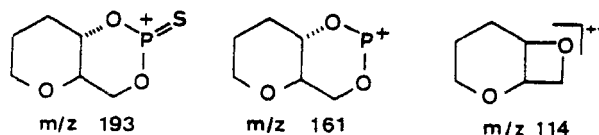


SCHÉMA 2

Un autre processus de fragmentation simple conduisant à un ion  $[M-44]^{++}$  qui résulte de la coupure du cycle tétrahydropyrannique et perte du fragment neutre  $C_2H_4O$  n'est observé avec une intensité significative que pour les composés **3a** et **8b**.

*Fragmentations donnant naissance aux ions  $[M-HS]^+$  et  $[C_6H_{10}O_3P]^+$  ( $m/z$  161)*

La perte du radical  $HS^\cdot$  à partir de l'ion moléculaire, fragmentation fréquemment rencontrée pour les composés phosphorés à liaison  $P=S^{3d,e,4i,7}$ , est surtout observée pour les isomères à liaison  $P=S$  axiale. L'ion  $[M-HS]^+$ , absent du spectre des esters **3**, **4** et **5**, n'est présent que dans les spectres des isomères **a** de **1**, **2**, **6**, **7** et **8**. Il atteint son intensité maximale pour le thionophosphoramide **6a** pour lequel il représente 11% du courant d'ion total dans le spectre à 15 eV. Cette fragmentation avec migration d'un atome d'hydrogène sur l'atome de soufre dépend donc à la fois du site d'ionisation et de l'orientation axiale ou équatoriale de la liaison  $P=S$ . Les résultats observés indiquent que la proximité dans l'espace des deux hydrogènes axiaux  $H_1$  et  $H_3$  favorise la migration vers le soufre et la perte consécutive du radical  $HS^\cdot$ . Ceci est confirmé par l'analyse des spectres des méthyl-3 trioxa-2,4,7 phospho-3 thiono-3 bicyclo (4,4,0) décane deutériés sélectivement en diverses positions et qui montre que ce sont essentiellement les hydrogènes  $H_1$  et  $H_3$  qui participent à ce réarrangement (voir partie II).

L'ion  $[C_6H_{10}O_3P]^+$  ( $m/z$  161) (Schéma 2) conservant intégralement le squelette hydrocarboné, peut provenir de l'ion moléculaire selon deux processus:

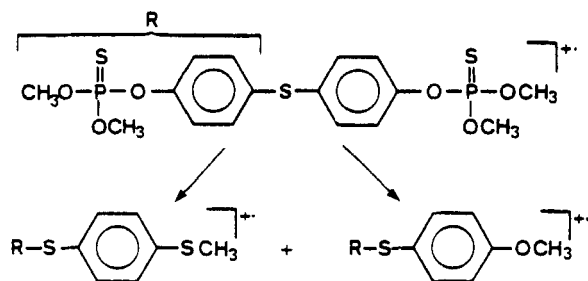
—perte du radical  $R^\cdot$  puis perte consécutive de soufre S:

—perte du radical  $HS^\cdot$ , l'hydrogène provenant du groupe exocyclique, puis perte d'une molécule neutre ( $R-H$ ). Le deuxième processus semble privilégié puisque l'on n'observe pas cet ion pour les composés **1** et **2** pour lesquels le substituant exocyclique est respectivement un atome de chlore et de fluor, ni pour les composés **7** et **8** pour lesquels les hydrogènes des groupes méthyle et phényle exocycliques ont peu d'aptitude migratoire.

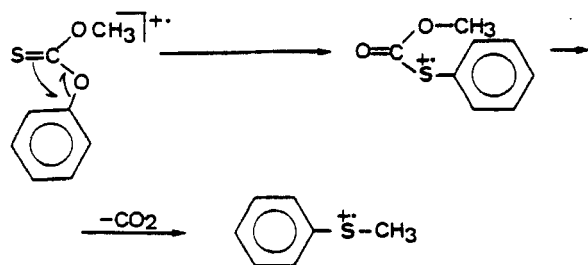
Pour ces derniers, la rupture de la liaison  $P-C$  n'est d'autre part pas très favorisée.<sup>4b</sup> Ce type d'ion phosphénium a déjà été signalé en série diaza-1,3 phosphorinane-2<sup>8</sup> où il est le pic de base et en série dioxo-1,3 phosphorinane-2<sup>3c,d,f</sup>. Dans cette dernière série, la présence de soufre semble indispensable puisqu'il n'est pas observé pour le dérivé oxo-2.

*Fragmentation avec réarrangement de l'atome de soufre dans le squelette*

La migration de substituants a déjà été observée dans la fragmentation des esters phosphorés. L'étude des spectres "MIKE" de l'ABATE (pesticide organophosphoré)<sup>9</sup> met par exemple en évidence la transposition de l'ion moléculaire et la migration



SCHEMA 3

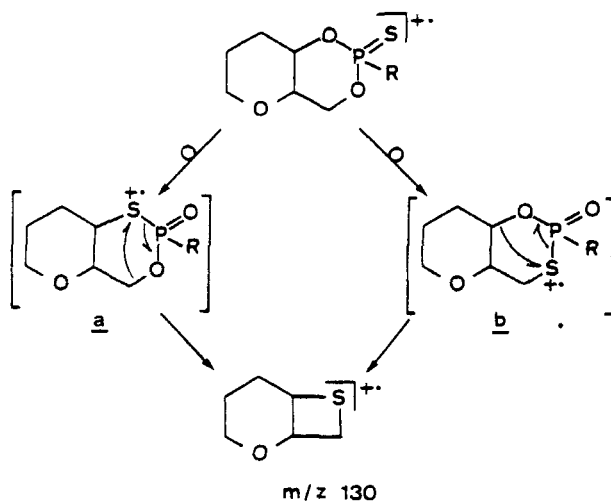


SCHEMA 4

d'un groupe méthyle avec expulsion du groupe  $\text{CH}_3\text{PO}_2$  ou  $\text{CH}_3\text{POS}$  (Schéma 3) et ce réarrangement est le processus majoritaire dans la fragmentation des thiono-2 X-2 dibenzo(d,f)dioxa-1,3 phosphorepines-2.<sup>10</sup> Ce processus est à rapprocher de ceux observés pour les carbonates et thionocarbonates cycliques.<sup>11</sup> Alors que les carbonates cycliques du type  $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CO—O}$  perdent très facilement une molécule de  $\text{CO}_2$  et que l'on s'attendrait à une perte similaire de  $\text{COS}$  à partir des thionocarbonates, ce processus se révèle beaucoup moins favorisé que la perte de  $\text{CO}_2$  qui requiert le réarrangement du thionocarbonate en thiocarbonate sous impact électronique. Le mécanisme proposé pour les thionocarbonates<sup>12</sup> (Schéma 4) peut être envisagé dans le cas des thionophosphates cycliques (Schéma 5) et conduit à un ion à  $m/z$  130  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}]^{+}$ .

La nécessité de passer par un ion moléculaire réarrangé du type a ou b est mise en évidence par le fait que l'ion à  $m/z$  130 est présent dans les spectres des chloro-3 oxo-3 dioxo-2,7 phospho-3 thia-4 bicyclo (4,4,0) décane et méthyl-3 thiono-3 dioxo-4,7 phospho-3 thia-2 bicyclo (4,4,0) décane<sup>13</sup> pour lesquels un atome de soufre est déjà inclus dans le système bicyclique. La filiation directe de cet ion avec l'ion moléculaire est confirmée par la présence d'un ion métastable à  $m/z$  71.3 dans le spectre à 70 eV de **7b**.

L'ion correspondant à la perte de  $\text{COS}$  en série thionocarbonate et qui se traduit par la perte de  $\text{RPOS}$  donnant l'ion  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2]^{+}$  à  $m/z$  114 (Schéma 2) n'est observé avec une intensité faible que pour les composés **4b**, **6b** et **8b**.



SCHEMA 5

TABLEAU II

Pourcentages d'ionisation totale à 17.5 eV de l'ion  
 $[C_6H_{10}OS]^{++}$  ( $m/z$  130) pour les composés 1 à 8

Composés	a	b	a	b
1	—	6.6	5	11.5
2	—	3	6	34.5
3	—	9.8	7	11
4	—	13.3	8	30.6

La dépendance stéréochimique de la fragmentation conduisant à l'ion à  $m/z$  130 est illustrée par les valeurs des pourcentages d'ionisation totale ( $\% \Sigma_{39}$ ) à 17.5 eV des différents isomères rassemblés dans le Tableau II.

On constate ainsi qu'elle n'est observée que pour les isomères **b** possédant la liaison  $P=S$  équatoriale. Dans l'hypothèse d'un réarrangement thiono-thiolo de l'ion moléculaire induit par impact électronique précédant l'expulsion du fragment  $RPO_2$  des facteurs stériques ou électroniques liés à la structure du produit de départ semblent donc conditionner ce processus.

Cet ion subit des fragmentations ultérieures dont celle qui conduit à l'ion  $[C_6H_9O]^+$  ( $m/z$  97) par perte d'un radical  $HS^\cdot$  (un ion "métastable" à  $m/z$  72.4 est en effet observé pour la transition  $130 \rightarrow 97$  dans le spectre à 70 eV de **6b**). Le spectre " $B^2/E$ " de l'ion à  $m/z$  97 de **7b** met aussi en évidence une telle filiation.

L'ion  $[C_6H_8OS]^{++}$  ( $m/z$  128) est aussi typique des isomères possédant la liaison  $P=S$  équatoriale. On le rencontre dans les spectres à 70 eV de **1b**, **2b**, **4b** et **5b**. Il provient de l'expulsion de  $RPO_2H_2$  à partir de l'ion moléculaire réarrangé.



*Fragmentation du squelette selon les liaisons  $C_{(1)}-O_{(2)}$  et  $O_{(4)}-P_{(3)}$  ou  $C_{(5)}-O_{(4)}$  et  $O_{(2)}-P_{(3)}$*

L'ion  $[C_6H_9O_2]^+$  ( $m/z$  113) résulte de la perte de RPOSH avec rétention de charge sur le fragment hydrocarboné. L'étude de son spectre " $B^2/E$ " pour le composé **7b** montre qu'il est issu de l'ion moléculaire mais aussi de l'ion  $[M-HS]^+$ . Il est présent dans presque tous les spectres à 70 eV et son intensité relative n'est pas typique de la configuration au niveau de l'atome de phosphore bien qu'on le rencontre plutôt dans le spectre des composés à liaison  $P=S$  axiale (il est ainsi absent des spectres de **3b**, **6b** et **8b**).

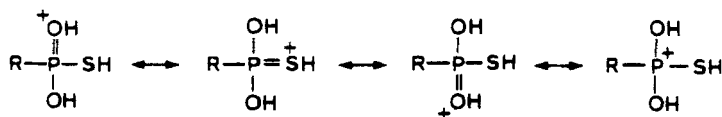
*Fragmentation des liaisons  $C_{(1)}-O_{(2)}$  et  $C_{(5)}-O_{(4)}$  avec réarrangements à un ou plusieurs hydrogènes*

Les pics à  $m/z$  95, 96, 97 et 98 représentent les ions hydrocarbonés chargés résultant de la fragmentation du cycle dioxaphosphorinane au niveau des liaisons  $C_{(1)}-O_{(2)}$  et  $C_{(5)}-O_{(4)}$ . Cette coupure est accompagnée ou non de réarrangements d'hydrogènes habituellement rencontrés lors de la fragmentation des phosphates aliphatiques ou cycliques.

La mesure des masses précises en haute résolution permet d'exclure des fragments phosphorés du type  $[H_3PO_2S]^+$  à  $m/z$  98,  $[H_2PO_2S]^+$  à  $m/z$  97 ou  $[HPO_2S]^+$  à  $m/z$  96 et d'attribuer les formules élémentaires suivantes à ces ions:  $m/z$  95  $[C_6H_7O]^+$ ,  $m/z$  96  $[C_6H_8O]^+$ ,  $m/z$  97  $[C_6H_9O]^+$  et  $m/z$  98  $[C_6H_{10}O]^+$ . Les ions à  $m/z$  96 et  $m/z$  97 sont presque toujours les plus abondants. Des pics "métastables" relatifs à leur formation à partir de l'ion moléculaire sont trouvés dans la plupart des spectres enregistrés à 70 eV. Les spectres " $B^2/E$ " des ions à  $m/z$  97 et  $m/z$  96 (enregistrés pour **7b**) montrent que le premier vient aussi des ions à  $m/z$  161 et  $m/z$  130 et que le second trouve aussi son origine dans les ions à  $m/z$  193 et  $m/z$  113. Les spectres à basse énergie des différents composés montrent cependant que ces ions sont principalement originaires de l'ion moléculaire.

Les ions à  $m/z$  98 (qui résulte de la coupure du cycle sans migration d'hydrogène) et à  $m/z$  95 (qui résulte de cette même coupure avec réarrangement à trois hydrogènes) restent toujours faibles. Dans le dernier cas, la charge reste alors préférentiellement sur le fragment contenant l'atome de phosphore, donnant l'ion  $[RP(SH)(OH)_2]^+$  pour lequel on peut envisager une stabilisation par résonance (Schéma 6). Cet ion perd soit  $H_2O$  pour donner l'ion  $[RP(S)OH]^+$  soit  $H_2S$  pour conduire à l'ion  $[RP(O)OH]^+$ . Ce processus connaît lieu dans le cas des dérivés chlorés **1** aux ions  $[CIP(SH)(OH)_2]^+$  ( $m/z$  133/135),  $[CIP(S)OH]^+$  ( $m/z$  115/117) et  $[CIP(O)(OH)]^+$  ( $m/z$  99/101) est presque absent pour **1b** et disparaît dès 17.5 eV pour **1a**. De manière analogue l'ion  $[FP(SH)(OH)_2]^+$  ( $m/z$  117) se fragmente pour donner les ions  $[FP(S)OH]^+$  ( $m/z$  99) et  $[FP(O)OH]^+$  ( $m/z$  83). Ces ions ne sont présents avec une intensité relative  $> 5\%$  que dans le spectre de l'isomère **2b** et disparaissent à basse énergie.

Cette fragmentation est aussi observée pour les esters **3**, **4** et **5**. Les ions correspondants sont présents avec une intensité relative faible et les ions  $[RP(S)OH]^+$  et  $[RP(O)OH]^+$  provenant de la perte de  $H_2O$  et de  $H_2S$  sont pratiquement absents des spectres de **4** et **5** probablement à cause de la possibilité (due à la nature du



SCHEMA 6

groupe exocyclique) d'autres voies de décomposition concurrentes de l'ion  $[\text{RP}(\text{SH})(\text{OH})_2]^+$  (voir plus loin).

Le réarrangement à trois hydrogènes conduit, dans le cas des thionophosphoramides **6**, à un ion à  $m/z$  142. Ce type de fragmentation a été précédemment observé pour l'amino-2 diméthyl-5,5 oxo-2 dioxo-1,3 phosphorinane-2 et d'autres dialkylphosphoramides aliphatiques,<sup>3a</sup> de même (mais dans une moindre mesure) qu'en série alkylamino-2 méthyl-4 thiono-2 dioxo-1,3 phosphorinane-2.<sup>3d</sup> Il conduit ensuite aux ions à  $m/z$  124 et  $m/z$  108 présents dans les spectres des deux isomères.

Les phosphonates **7** et **8** donnent aussi ce réarrangement et on retrouve les ions correspondants à  $m/z$  113, 95 et 79 avec une intensité faible pour **7a** et **7b** et à  $m/z$  175, 157 et 141 pour les phénylthionophosphonates **8a** et **8b**. Pour ces derniers, l'abondance relative est plus importante ( $\% \Sigma_{39}$  de  $m/z$  175 = 22% pour **8a**), la stabilisation particulière due à la présence du groupe phényle en étant probablement la cause. L'intensité relative faible (sauf pour **8a**) de ces ions et leurs fragmentations ultérieures rendent impossible une corrélation entre cette fragmentation avec réarrangement à trois hydrogènes et la stéréochimie initiale de l'atome de phosphore pour chaque paire de diastéréoisomères.

Les coupures accompagnées de la migration d'un ou deux atomes d'hydrogène résultent essentiellement dans la rétention de charge sur les fragments hydrocarbonés, d'une manière analogue à la fragmentation du diméthyl-5,5 phénoxy-2 thiono-2 dioxo-1,3 phosphorinane-2<sup>3c</sup> pour lequel l'ion  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{OPSO}_2\text{H}]^{++}$  ( $m/z$  69) représente le pic de base du spectre à 70 eV. Mais alors que pour ce composé seule la fragmentation avec migration d'un hydrogène est observée, pour la série de diastéréoisomères étudiés le rapport  $[\text{M}-\text{RPSO}_2\text{H}]^+ / [\text{M}-\text{RPSO}_2\text{H}_2]^{++}$  dépend de manière caractéristique de la configuration de l'atome de phosphore (Tableau III).

TABLEAU III

Valeurs du rapport  $[\text{M}-\text{RPSO}_2\text{H}]^+ / [\text{M}-\text{RPSO}_2\text{H}_2]^{++}$  à 70 et 15 eV pour les composés **1** à **8**  
(Abondance relative de l'ion  $m/z$  97 corrigée pour le  $^{13}\text{C}$ )

	70 eV		15 eV	
	Isomère		Isomère	
	a	b	a	b
<b>1</b>	1.00	0.06	0.55	0.05
<b>2</b>	0.83	0.34	0.48	0.08
<b>3</b>	1.18	0.13	0.51	0.03
<b>4</b>	1.25	0.24	1.09	0.06
<b>5</b>	1.50	0.58	1.09	0.05
<b>6</b>	9.02	0.49	13.70	0.32
<b>7</b>	0.89	0.15	0.61	0.13
<b>8</b>	1.54	0.18	1.35	0.08

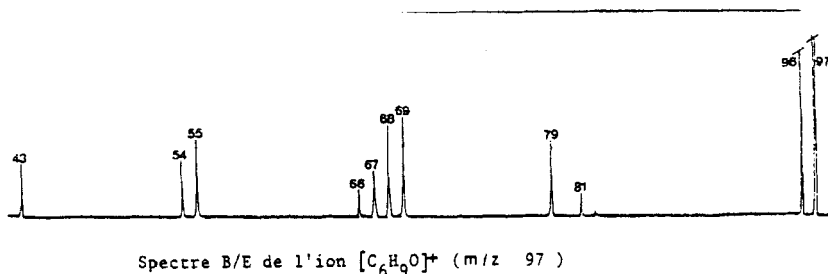
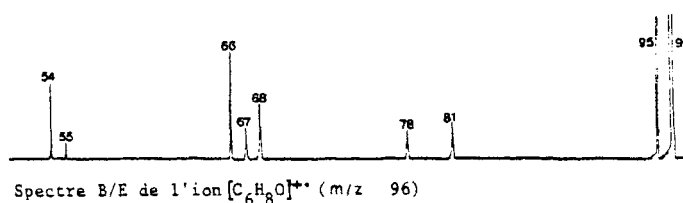
TABLEAU IV

Pourcentages d'ionisation totale de l'ion  $[C_6H_8O]^{++}$  à 70 et 17.5 eV pour les composés 1 à 8

	% $\Sigma_{39}$ de $[C_6H_8O]^{++}$ 70 eV		% $\Sigma_{39}$ de $[C_6H_8O]^{++}$ 17.5 eV	
	a	b	a	b
1	13.9	23.5	23.5	59.0
2	10.1	13.4	25.1	47.6
3	12.9	40.3	24.7	53.6
4	8.6	34.7	21.9	54.6
5	11.4	14.3	24.2	69.0
6	2.8	17.3	3.3	27.8
7	18.3	33.8	31.5	50.0
8	8.5	19.0	18.9	42.1

On trouve ainsi que pour les isomères **a**, possédant la liaison P=S axiale, on observe toujours les deux types de fragmentation (sauf **6a**) avec une abondance relative sensiblement égale alors que pour les isomères **b**, à liaison P=S équatoriale, la fragmentation avec perte de  $RPSO_2H_2$  est largement prépondérante (Tableaux III et IV). Les rapports  $[M-RPSO_2H]^{+}/[M-RPSO_2H_2]^{++}$  sont évidemment différents selon la nature du groupe exocyclique et doivent dépendre en grande partie du site d'ionisation de l'ion moléculaire. Ils varient entre 0.83 et 1.54 (à 70 eV) pour les isomères **a** et entre 0.06 et 0.58 pour les isomères **b**. La seule exception concerne l'isomère **6a** pour lequel un rapport égal à 9 est calculé. On observe dans ce cas presque exclusivement l'ion à  $m/z$  97 résultant de la coupure des liaisons  $C_{(1)}-O_{(2)}$  et  $C_{(5)}-O_{(4)}$  avec migration d'un seul atome d'hydrogène.

Le fait que l'ion à  $m/z$  96 soit d'intensité très faible dans le spectre de **6a** indique par ailleurs que le pourcentage de cet ion résultant de la perte d'un atome d'hydrogène à partir de l'ion  $m/z$  97 est très minime.

SCHEMA 7 Spectres "B/E" des ions  $[C_6H_8O]^{++}$  et  $[C_6H_9O]^{+}$ .

D'une manière analogue, Zielinska et Stec<sup>3d</sup> ont observé la formation d'un ion  $[C_4H_7]^{++}$  ( $m/z$  55) lors de la fragmentation des N,N-diméthylamino-2 méthyl-4 thiono-2 dioxo-1,3 phosphorinanes-2 et qui résulte du même réarrangement.

L'enregistrement des spectres "d'ions métastables" (B/E) (Schéma 7) des ions  $[C_6H_8O]^{++}$  ( $m/z$  96) et  $[C_6H_9O]^+$  ( $m/z$  97) met en évidence la grande stabilité de ceux-ci. Les ions fils observés dans ces spectres sont en effet tous d'intensité très faible dans les spectres à 70 eV.

#### Fragmentations donnant naissance à des ions de masse < 95

Ces fragmentations, ne reflétant que très peu la différence de configuration au niveau de l'atome de phosphore, ne seront pas étudiées en détail. Seules seront analysées celles conduisant à des ions d'intensité appréciable.

L'ion à  $m/z$  71  $[C_4H_7O]^+$  peut être issu de l'ion moléculaire selon un processus analogue à celui proposé pour le diacétoxy-2,3 tétrahydropyranne<sup>14</sup> ou l'hydroxy-3 tétrahydropyranne<sup>15</sup> (Schéma 8). Nous avons de même observé que cet ion est le pic de base dans le spectre de l'hydroxy-3 hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne.<sup>1</sup> Sa grande stabilité explique sa présence dans tous les spectres. Le schéma de formation proposé est étayé par l'examen des spectres des produits deutériés dérivés de **7a** et **7b**.<sup>16</sup> Ainsi l'ion  $[C_4H_7O]^+$  n'est pas déplacé après deutérioration du carbone 5 et du carbone 6, ce qui indique leur expulsion lors de la fragmentation conduisant à cet ion. Le marquage du carbone 1 et du carbone 10 provoque par contre le déplacement intégral d'une unité de masse.

L'ion à  $m/z$  66  $[C_5H_6]^{++}$  exclusivement présent dans le spectre des isomères **b** provient probablement de l'ion  $[C_6H_8O]^{++}$  selon un mécanisme de rétro Diels-Alder, s'accompagnant de la perte d'une molécule neutre de  $CH_2O$  (Schéma 9). L'en-

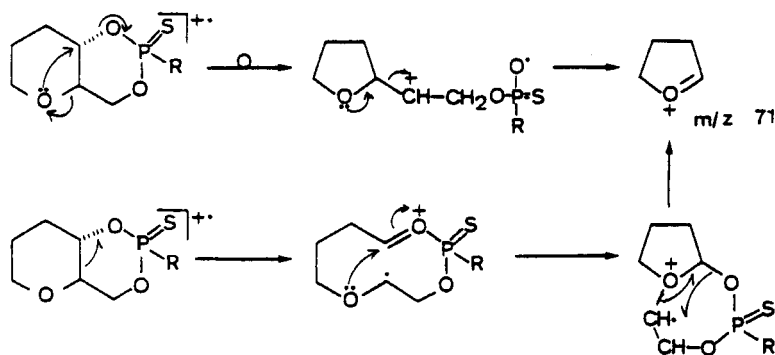


SCHÉMA 8

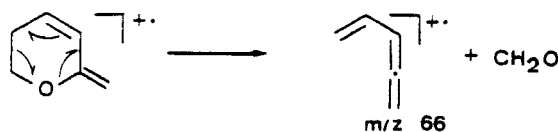


SCHÉMA 9

TABLEAU V

Pourcentages d'ionisation totale et pourcentages relatifs des ions  $[C_3H_3O]^+$  et  $[C_4H_7]^+$  ( $m/z$  55)

	$\% \Sigma_{39} [C_3H_3O]^+$	$\left( \frac{C_3H_3O}{C_3H_3O + C_4H_7} \right)$	$\% \Sigma_{39} [C_4H_7]^+$	$\left( \frac{C_4H_7}{C_3H_3O + C_4H_7} \right)$
<b>7a</b>	7.2	85%	1.3	15%
<b>7b</b>	2.4	55%	1.9	45%

registrement du spectre "MIKE" ou "B/E" de l'ion  $[C_6H_8O]^+$  en fait en effet un précurseur possible. Le déplacement intégral de deux unités de masse de cet ion dans le spectre du composé dideutérieré sur le carbone 5, dérivé de **7b** et le déplacement intégral ou partiel d'une unité de masse pour les composés monodeutériers sur les carbones 1, 6 et 10, confirme cette origine (voir partie II).

L'ion à  $m/z$  55 présent dans tous les spectres est constitué des deux entités suivantes:  $[C_3H_3O]^+$  et  $[C_4H_7]^+$ . Leurs intensités relatives mesurées en haute résolution pour **7a** et **7b** sont indiquées dans le Tableau V. Le fait que l'intensité de l'ion  $[C_3H_3O]^+$  augmente corrélativement avec l'intensité de l'ion  $[C_6H_9O]^+$  indique que l'ion  $m/z$  55 issu de ce dernier (cf. Spectre "MIKE" de  $m/z$  97) est principalement constitué de l'ion  $[C_3H_3O]^+$ .

#### *Influence de l'énergie électronique sur la dépendance stéréochimique des fragmentations*

(a) *Intensité de l'ion moléculaire.* L'influence de la configuration de l'atome de phosphore, observée à 70 eV sur l'intensité ( $\% \Sigma_{39}$ ) de l'ion moléculaire, est confirmée pour des énergies électroniques plus basses (17.5, 15 et 12.5 eV) (Tableau VI). On trouve en effet que le pourcentage d'ionisation totale de l'ion moléculaire est toujours plus important pour les isomères **a** à liaison P=S axiale. Ce phénomène peut traduire une plus grande stabilité de l'ion moléculaire pour les isomères **a** ou une plus grande facilité de fragmentation pour les isomères **b**, à liaison P=S

TABLEAU VI

Pourcentages d'ionisation totale de l'ion moléculaire des isomères **a** et **b** des composés **1** à **8** à 70, 17.5, 15 et 12.5 eV

R	Composés	70 eV		17.5 eV		15 eV		12.5 eV	
		a	b	a	b	a	b	a	b
<b>1</b>	Cl	10.5	0.8	20.3	3.6	32.5	4.6	59.4	8.5
<b>2</b>	F	12.1	1.8	28.9	2.6	50.1	3.9	75.8	15.8
<b>3</b>	OCH <sub>3</sub>	5.8	1.7	13.0	4.5	22.8	8.2	42.3	18.8
<b>4</b>	OiPr	3.1	2.0	12.7	4.4	23.1	10.5	(*)	(*)
<b>5</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	12.8	3.0	33.3	7.0	60.5	14.6	(*)	(*)
<b>6</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7.2	4.2	19.7	15.4	28.9	15.1	48.9	22.9
<b>7</b>	CH <sub>3</sub>	7.9	1.7	13.3	2.9	16.8	4.5	29.3	8.2
<b>8</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.5	2.0	13.2	5.0	19.1	7.6	33.3	22.4

(\*) Sensibilité trop faible pour être mesurée.

équatoriale. Dans ce dernier cas, l'énergie d'activation des fragmentations conduisant aux ions  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}]^{++}$  et  $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}]^+$  (les plus abondants dans les spectres à basse énergie) serait plus faible. L'étude des spectres des dérivés deutériés montrera en effet que les chemins réactionnels conduisant à ces ions ne sont pas identiques pour les isomères **a** et **b**.

(b) *Fragmentations caractéristiques.* Dès 17.5 eV, la plupart des fragmentations secondaires ont disparu (cf. Tableau I). Par contre, les ions  $[\text{M}-\text{HS}]^+$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}]^+$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}]^+$  et  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}]^{++}$  dont les intensités relatives sont caractéristiques de la configuration de l'atome de phosphore sont toujours présents. Bien que la coupure avec réarrangement à un hydrogène conduisant à l'ion  $m/z$  97 diminue lorsque l'énergie électronique baisse, le rapport des intensités (A.R.  $m/z$  97)/(A.R.  $m/z$  96) resté encore très significatif (Tableau III).

Pour **5**, par exemple, la dépendance stéréochimique définie plus haut apparaît nettement à 15 eV:

- ion moléculaire plus abondant pour **5a**
- présence de l'ion  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}]^+$   $m/z$  130 pour **5b**
- rapport (A.R.  $m/z$  97)/(A.R.  $m/z$  96) = 1,1 pour **5a** et 0.05 pour **5b**.

#### *Processus de fragmentation dépendant de la nature du groupe exocyclique*

L'analyse des spectres des dérivés halogénés **1** et **2** ne met pas en évidence de fragmentations dépendant spécifiquement de la présence de l'atome d'halogène sur le phosphore. Il n'en est pas de même pour tous les autres composés étudiés, pour lesquels on trouve dans les spectres des ions dont la présence est liée à la nature du groupe exocyclique.

Nous avons vu que les ions résultant de la perte d'eau et d' $\text{H}_2\text{S}$  n'étaient pas observés pour les esters **4** et **5**. L'ion  $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OP}(\text{SH})(\text{OH})_2]^+$  ( $m/z$  236) peut en effet se décomposer avec perte de  $\text{H}_2\text{PSO}$  pour donner l'ion  $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}]^{++}$  à  $m/z$  139 selon un schéma déjà observé par Cooks et Gerrard<sup>7</sup> lors de la décomposition des ions arylphosphonium et l'ion  $[\text{iPrOP}(\text{SH})(\text{OH})_2]^+$  ( $m/z$  157) doit donner majoritairement l'ion  $[\text{HSP}(\text{OH})_3]^+$  avec perte de propène.

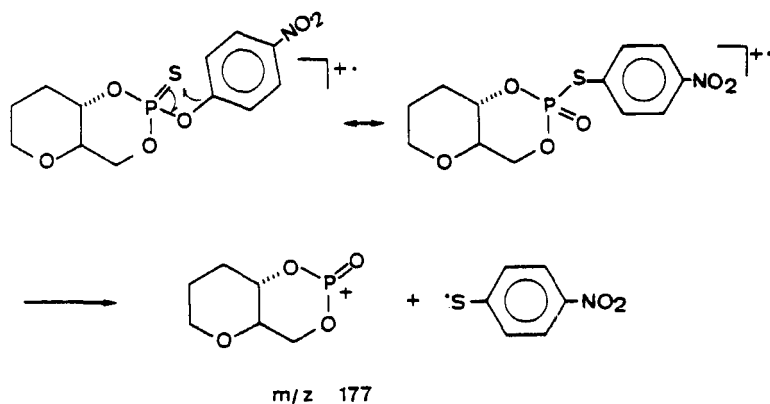


SCHÉMA 10

L'ion à  $m/z$  177 de formule élémentaire  $C_6H_{10}O_4P$  pour lequel nous représentons un schéma de formation possible pour **5** (Schéma 10) est observé dans le spectre à 70 eV des deux isomères des arylthiophosphates **5a** et **5b** et des alkylthiophosphates **4a** et **4b**. D'une manière surprenante il est totalement absent des spectres de **3a** et **3b** alors que ce type d'ion avec réarrangement est observé généralement pour les thiophosphates<sup>41,17</sup> contenant un groupement méthoxy, l'isomérisation thiono  $\rightleftharpoons$  thiole étant dans ce cas favorisée.

Des coupures simples et des réarrangements typiques du groupe isopropyloxy sont rencontrés pour les composés **4a** et **4b**. Ainsi l'ion à  $m/z$  237 résulte de la perte d'un radical méthyle à partir de l'ion moléculaire, l'ion à  $m/z$  43  $[C_3H_7]^+$  de la coupure de la liaison O—C exocyclique et l'ion  $[C_3H_7O]^+$   $m/z$  59 de celle de la liaison P—O exocyclique avec rétention de charge sur le fragment hydrocarboné. L'ion à  $m/z$  211 provient de l'ion moléculaire selon un mécanisme probable analogue à celui proposé par Pritchard<sup>4j</sup> pour expliquer la perte du radical  $C_2H_3$  à partir du chlorure 0,0-diéthylester de l'acide phosphorique. Il fait intervenir un réarrangement à deux hydrogènes associé à la perte du radical  $C_3H_5$  (Schéma 11). Cette fragmentation est plus aisée pour l'isomère **4a** ( $\% \Sigma_{39} = 12.6$  à 15 eV) que pour l'isomère **4b** ( $\% \Sigma_{39} = 4.9$  à 15 eV). Un réarrangement du type MacLafferty (Schéma 11) a lieu concurremment pour conduire à un ion à  $m/z$  210 avec perte de propène. Cet ion peut perdre le radical  $HS\cdot$  pour donner l'ion à  $m/z$  177 déjà rencontré. L'ion à  $m/z$  166 dans le spectre de **4a** doit être aussi originaire de ce même ion après perte du fragment neutre  $C_2H_4O$  d'une manière identique à la perte de ce fragment à partir de l'ion moléculaire. Dans le domaine des basses masses, l'ion à  $m/z$  58  $[C_3H_6O]^{++}$  peut être affilié à l'ion moléculaire selon un réarrangement déjà proposé par Francis *et al.*<sup>3b</sup> pour expliquer la perte de butène à partir du (triméthyl) méthyl-2 diméthyl-5,5 oxo-2 dioxo-1,3 phosphorinane-2, la rétention de charge se faisant ici sur le fragment hydrocarboné.

Pour les thionophosphoramides **6** on observe un ion à  $m/z$  141  $[(CH_3)_2NPO-(SH)OH]^{++}$  qui résulte de la coupure du cycle avec réarrangement à deux hydrogènes et rétention de charge sur le fragment phosphoré. Sa faible intensité n'explique cependant pas l'abondance relative faible du fragment hydrocarboné correspondant à  $m/z$  96 pour **6a**. L'ion à  $m/z$  92 de composition élémentaire  $C_2H_7NPO$  peut venir

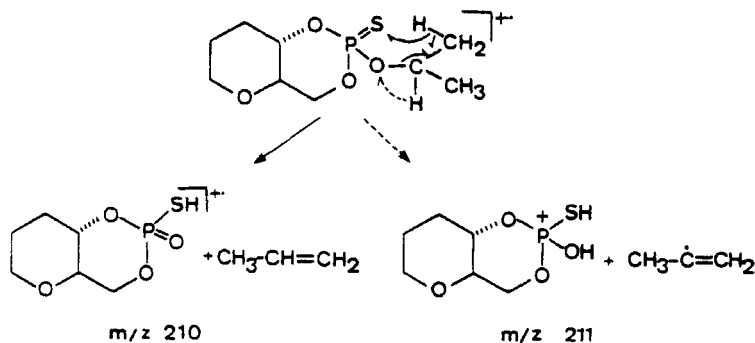


SCHÉMA 11

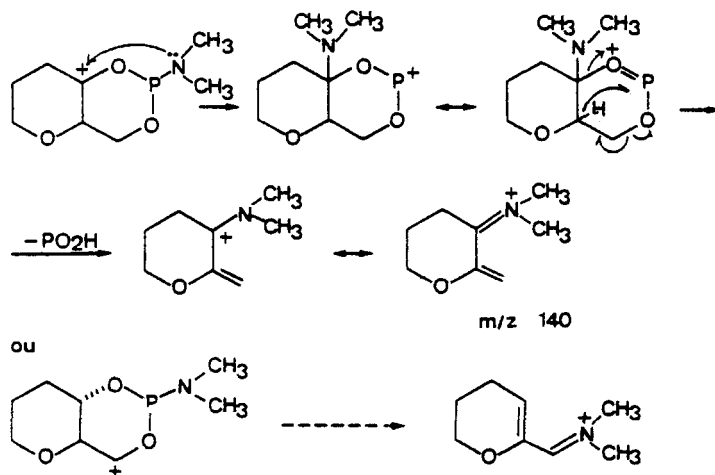


SCHÉMA 12

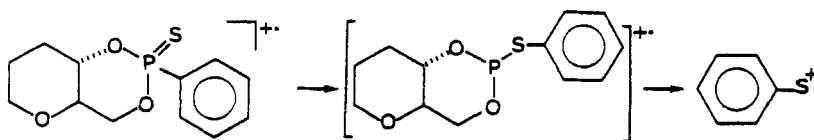


SCHÉMA 13

de l'ion à  $m/z$  124 par perte de soufre ou de l'ion à  $m/z$  204  $[M-SH]^+$  selon le même schéma que celui proposé par Zielinska et Stec.<sup>3d</sup> Une autre fragmentation caractéristique de la présence du groupement *N,N*-diméthylamino donne lieu à un ion à  $m/z$  140  $[C_8H_{14}ON]^+$ , d'intensité faible, présent dans le spectre de **6b**. On peut utiliser le schéma de Zielinska et Stec<sup>3d</sup> pour expliquer sa formation à partir de l'ion  $[M-HS]^+$  (Schéma 12). Enfin l'ion  $[(CH_3)_2N]^+$  ( $m/z$  44) pic de base dans le spectre des *N,N*-diméthylamino-3 méthyl-4 thiono-2 dioxo-1,3 phosphorinanes-2 est relativement moins abondant pour les composés **6a** et **6b**.

On note la présence dans le spectre des phénylthionophosphonates **8** d'ions contenant le radical phényle  $[C_6H_5]^+$  ( $m/z$  77),  $[C_6H_5SH]^{++}$  ( $m/z$  110),  $[C_6H_5S]^+$  ( $m/z$  109) et  $[C_6H_5POH]^+$  ( $m/z$  125). Ce dernier vient probablement de l'ion  $[C_6H_5PSOH]^+$  ( $m/z$  157) après élimination de soufre (S:) alors que l'ion  $[C_6H_5S]^+$  doit être originaire de l'ion moléculaire après un réarrangement en arylthiophosphite selon un schéma analogue à la perte de  $[ArS]^+$  à partir de l'ion moléculaire des sulfures d'arylphosphines<sup>18</sup> (Schéma 13).

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de masse des composés étudiés ont été enregistrés avec un appareil Varian MAT CH<sub>5</sub> en utilisant une énergie électronique comprise entre 12.5 et 70 eV et un courant d'émission de 100  $\mu$ A, la température de source étant  $\leq 140^\circ\text{C}$ . Les échantillons ont été introduits dans l'appareil par la ligne d'introduction directe sans chauffage auxiliaire. La résolution moyenne était de  $\approx 2000$ .



Les mesures des masses exactes ont été effectuées sur un appareil AEI MS 902 ou VG 70-70. Les spectres d'"ions métastables" ont été obtenus à l'aide de ce dernier appareil en fonctionnement "B/E" pour les spectres d'"ions fils" et en mode " $B^2/E$ " pour les spectres de "précurseurs". Les spectres "MIKE" ont été enregistrés sur un appareil VG ZAB 2F.

## REMERCIEMENTS

Messieurs J. M. Garvey et D. Fraisse sont remerciés pour leur participation à ce travail.

## REFERENCES

1. D. Bouchu et J. Dreux, *Phosphorus and Sulfur*, **13**, 25 (1982).
2. D. Bouchu, *Phosphorus and Sulfur*, **15**, 33 (1983).
3. (a) P. Jakobsen, S. Treppendahl et J. Wiczorkowski, *Org. Mass Spectrometry*, **6**, 1303 (1972); (b) G. W. Francis, K. Tjessem, A. Dale et T. Gramstad, *Acta Chem. Scand.*, **B30**, 31 (1976); (c) A. Murai et M. Kainosho, *Org. Mass Spectrometry*, **11**, 175 (1976); (d) B. Zielinska et W. J. Stec, *Org. Mass Spectrometry*, **13**, 65 (1978); (e) W. J. Stec, B. Zielinska et B. Vandegraaf, *Org. Mass Spectrometry*, **15**, 105 (1980); (f) R. S. Edmundson, *Phosphorus and Sulfur*, **9**, 307 (1981); (g) Z. J. Lesnikowski, W. J. Stec et B. Zielinska, *Org. Mass Spectrometry*, **15**, 454 (1980); (h) R. S. Edmundson et C. I. Forth *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 315 (1980); (i) H. Kenttämä et J. Enqvist, *Org. Mass Spectrometry*, **15**, 520 (1980); (j) R. Valceanu et I. Neda, *Revista de Chimie*, **31**, 964 (1980).
4. (a) H. R. Harless, *Anal. Chem.*, **33**, 1387 (1961); (b) J. L. Occolowitz et G. L. White, *Anal. Chem.*, **35**, 1179 (1963); (c) P. Haake et P. S. Ossip, *Tetrahedron*, **24**, 565 (1968); (d) T. Nishiwaki, *Tetrahedron*, **22**, 1383 (1966); (e) F. W. McLafferty, *Anal. Chem.*, **28**, 213 (1956); (f) A. Quayle, *Advances in Mass Spectrometry*, J. D. Waldron, ed., Pergamon Press, Oxford, **1**, 365 (1959); (g) D. A. Bafus, E. J. Gallegos et R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2614 (1966); (h) E. M. Gaydou, G. Peiffer et M. Etienne, *Org. Mass Spectrometry*, **9**, 514 (1974); (i) J. G. Pritchard, *Org. Mass Spectrometry*, **3**, 163 (1970); (j) Z. Tashma, J. Katzhendler et J. Deutsch, *Org. Mass Spectrometry*, **7**, 955 (1973); (k) J. L. Occolowitz et J. M. Swan, *Austral. J. Chem.*, **19**, 1187 (1966); (l) J. Jörg, R. Houriet et G. Spittler, *Monatsh.*, **97**, 1064 (1966).
5. D. Bouchu et J. Dreux, *Tetrahedron Letters*, 3151 (1976).
6. (a) M. M. Green, *Topics in Stereochemistry*, N. L. Allinger et E. L. Eliel, ed., **9**, 35 (1976); (b) S. Meyerson et A. W. Weitkamp, *Org. Mass Spectrometry*, **1**, 659 (1968).
7. R. G. Cooks et A. F. Gerrard, *J. Chem. Soc. (B)*, 1327 (1968).
8. B. E. Maryanoff et R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.*, **37**, 3475 (1972).
9. F. J. Biros et J. F. Ryan, *Mass and NMR Spectroscopy in Pesticide Chemistry*, R. Haque et F. J. Biros ed., Plenum Press (1974).
10. H. Keck, W. Kuchen et H. F. Mahler, *Org. Mass Spectrometry*, **15**, 591 (1980).
11. P. Brown et C. Djerassi, *Tetrahedron*, **24**, 2949 (1968).
12. J. B. Thomson, P. Brown et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 4049 (1966).
13. D. Bouchu, résultats non publiés.
14. M. Venugopalan et C. B. Anderson, *Chem. and Ind.*, 370 (1964).
15. H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day Inc., San Francisco (1967).
16. D. Bouchu et D. Fraisse, Partie II, communication suivante.
17. E. Santoro, *Org. Mass Spectrometry*, **7**, 589 (1973).
18. I. Granoth, J. B. Levy et C. Symmes Jr., *JCS Perkin II*, 697 (1972).