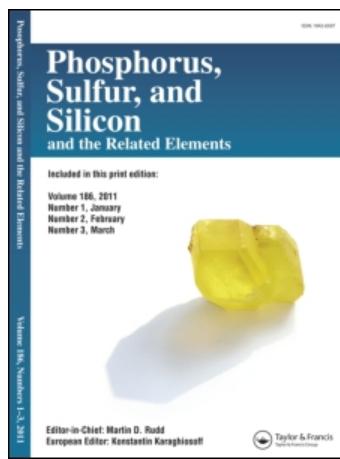


This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



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>

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN VI. ÜBER DIE MASSENSPEKTROMETRIE VON DIETHYLTHIOPHOSPHINSÄUREALKYLESTERN UND DIE MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERScheidung IHRER O,S-ISOMEREN²

Helmut Keck^a; Wilhelm Kuchen^a; Sabine Kühlborn^a

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I, Universität Düsseldorf, Düsseldorf

To cite this Article Keck, Helmut , Kuchen, Wilhelm and Kühlborn, Sabine(1985) 'MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN VI. ÜBER DIE MASSENSPEKTROMETRIE VON DIETHYLTHIOPHOSPHINSÄUREALKYLESTERN UND DIE MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERScheidung IHRER O,S-ISOMEREN²', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 24: 3, 343 – 345

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508074247

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508074247>

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.

SHORT COMMUNICATION

Massenspektrometrische Untersuchungen an Organophosphorverbindungen VI.¹

Über die Massenspektrometrie von Diethylthiophosphinsäurealkylestern und die massenspektrometrische Unterscheidung ihrer O,S -Isomeren²

HELMUT KECK,* WILHELM KUCHEN und SABINE KÜHLBORN

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I, Universität
Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf*

(Received February 8, 1985)

EI-mass spectra (70 eV) of diethylthiophosphinic acid alkylesters $\text{Et}_2\text{P}(\text{O})\text{SR}$ **1** and $\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{OR}$ **2** ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{nPr}, \text{nBu}$) are reported and it is shown, that both isomers can be identified by mass spectrometry.

EI-Massenspektren (70 eV) von Diethylthiophosphinsäurealkylestern $\text{Et}_2\text{P}(\text{O})\text{SR}$ **1** und $\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{OR}$ **2** ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{nPr}, \text{nBu}$) werden vorgestellt. Es wird gezeigt, daß beide Isomeren massenspektrometrisch unterscheidbar sind.

Diethylthiophosphinsäurealkylester $\text{Et}_2\text{P}(\text{X})\text{YR}$ ($\text{R}: \text{Me}, \text{Et}, \text{nPr}, \text{nBu}$) können isomer in der Thiol—**1** ($\text{X}: \text{O}; \text{Y}: \text{S}$) oder der Thionform **2** ($\text{X}: \text{S}; \text{Y}: \text{O}$) vorliegen. Über ihr massenspektrometrisches Fragmentierungsverhalten sowie die Möglichkeit einer massenspektrometrischen Unterscheidung der Isomeren wird im folgenden berichtet.

In Tabelle I sind die isotopenkorrigierten Intensitäten ($\% \Sigma_{40}$) charakteristischer Ionen in den 70 eV-Spektren von **1** und **2** aufgelistet. Unterscheidungskriterium für das Vorliegen einer Phosphoryl- ($\text{P}(\text{O})\text{SR}$) oder Thiophosphoryl-gruppe ($\text{P}(\text{S})\text{OR}$) und damit eindeutiges Identitätsmerkmal ist das Auftreten intensiver Fragmentionen $[\text{Et}_2\text{PXH}]^+$ und $[\text{EtPXH}_2]^+$, die sich durch folgende Fragmentierungsreaktionen bilden:



So zeigen die Spektren der Ester **1** intensive Signale für $[\text{Et}_2\text{POH}]^+$ (m/z 106) und $[\text{EtPOH}_2]^+$ (m/z 78). Ersteres Ion ist sogar Basispeak in den Spektren von **1** mit den Substituenten $\text{R} = \text{Et}, \text{nPr}$ und nBu . Hingegen weisen die Spektren der Ester **2** Signale für $[\text{Et}_2\text{PSH}]^+$ (m/z 122) und $[\text{EtPSH}_2]^+$ (m/z 94) auf. Letzteres Ion ist Basispeak für den Ester **2** mit $\text{R} = \text{Et}$.

Aus der Art der Fragmentierung der Alkylestergruppe YR kann bei Estern mit $\text{R} > \text{Et}$ geschlossen werden, ob die SR- oder OR-Gruppierung vorliegt: Die Ester **1**

* Korrespondenzautor.

TABELLE I

Isotopenkorrigierte Intensitäten ($\% \Sigma_{40}$) charakteristischer Ionen in den 70 eV-Spektren der Thiophosphinsäureester **1** und **2** (*nicht getrennt nach Eliminierung von C_2H_4 aus Et-P bzw. Et-Estergruppe)

R =	Et ₂ P(O)SR 1				R =	Et ₂ P(S)OR 2			
	Me	Et	nPr	nBu		Me	Et	nPr	nBu
[M] ⁺	8.1	4.2	2.3	3.5		14.1	11.5	7.6	5.3
[Et ₂ PSOH] ⁺	—	7.7*	8.6	10.7		—	6.8*	0.8	0.9
[Et ₂ PSOH ₂] ⁺	—	0.2	1.0	3.6		—	0.2	12.5	27.2
[EtPSOH ₂] ⁺	—	6.6	10.9	11.4		—	4.9	8.9	6.5
[EtPSOH] ⁺	9.9	14.2	11.2	7.2		—	9.2	4.4	3.5
[Et ₂ PXH] ⁺	X = O:	9.1	15.3	15.4	X = S:	0.5	6.3	7.0	2.3
[EtPXH ₂] ⁺	X = O:	5.2	7.7	6.3	X = S:	3.2	14.9	6.3	6.3

mit SR-Gruppe bevorzugen klar die Eliminierung von (R—H) unter einfacher Wasserstoffwanderung und Bildung des Säurekations [Et₂PSOH]⁺ (m/z 138). Demgegenüber bilden die Ester **2** mit OR-Gruppe nahezu ausschließlich unter Abspaltung von (R—2H) und doppelter H-Wanderung die protonierte Säure [Et₂PSOH₂]⁺ (m/z 139) aus. Letzteres Ion ist Basispeak in den Spektren der Ester **2** mit R = nPr und nBu.

Damit ergibt sich eine einfache Unterscheidungsmöglichkeit für die Isomeren **1** und **2**, vorausgesetzt, eine thermische Isomerisierung kann ausgeschlossen werden. Diese findet jedoch offensichtlich nicht statt, da sich selbst bei stark veränderten Quellentemperaturen, das Fragmentierungsmuster von **1** und **2** nicht verändert.

Erwähnenswert ist noch die Anwesenheit intensiver Ionen [EtPSOH₂]⁺ (m/z 110) und [EtPSOH]⁺ (m/z 109) in den Spektren beider Estertypen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Gerät 311 A der Fa. Varian MAT, Bremen, unter folgenden Messbedingungen: Elektronenenergie 70 eV, Emissionsstrom 60 μ A, Ionenquellentemperatur 180°C, Einführung der Proben als Aktivkohleverreibung über das Direktverdampfungssystem ohne Beheizung.

Die Thiophosphinsäureester wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert und durch ^{31}P -{ 1H }-NMR auf Reinheit untersucht. Die Ester **1** wurden aus Et₂P(S)OK und RBr synthetisiert,^{3,4} die Ester **2** aus Et₂P(S)Br und ROH.⁵⁻⁷ Einige Verbindungen **2**, für die keine Literaturangaben vorlagen, wurden wie folgt charakterisiert: R = Et: Kp. 60°C/0.3 mb, $\delta^{31}P$ = 106.4 ppm (0.8 M in CHCl₃), C₆H₁₅OPS ber. C 43.4, H 9.1, gef. C 43.4, H 9.4; R = nBu: Kp 75°C/0.07 mb, $\delta^{31}P$ = 106.3 ppm (0.5 M in CHCl₃), C₈H₁₉OPS ber. C 49.5, H 9.9, gef. C 49.4, H 10.2.

DANK

Unser Dank gilt Herrn R. Bürgel für die Mitarbeit bei der Synthese der Verbindungen und bei der Durchführung der Messungen. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Als 5. Mitteilung gilt: S. Heinz, H. Keck und W. Kuchen, *Org. Mass. Spectrom.*, **19**, 82 (1984).
2. Auszugsweise vorgetragen auf der 16. Diskussionstagung der "Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie," Berlin (1983).
3. Ya. Kuramshin, A. A. Muratova, E. G. Yarkova, A. A. Musina, F. Kh. Izmailova und A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, **43**, 1456 (1973).
4. Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4.Aufl., Bd. XII/1, 280, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1963).
5. W. Kuchen, H. Buchwald, K. Strolenberg und J. Metten, *Liebigs Ann. Chem.*, **652**, 28 (1962).
6. T. A. Mastryukova, M. Orlov, L. S. Butorina, E. I. Matrosov, T. M. Shcherbina und M. I. Kabachnik, *Zh. Obshch. Khim.*, **44**, 1001 (1974).
7. T. A. Mastryukova, R. M. Kalyanova, G. K. Genkina, T. M. Shcherbina, V. A. Svoren und M. I. Kabachnik, *Zh. Obshch. Khim.*, **47**, 2723 (1977).