

This article was downloaded by:  
On: 29 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>

### ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE DE QUELQUES ESTERS O-(3-OXO 2-PHENIL 2H-PYRIDAZINE-6 YL) THIOPHOSPHORORGANIQUES

Rodica Popescu<sup>a</sup>; Viorica Mureșlan<sup>a</sup>; Z. Moldovan<sup>b</sup>; Monica Culea<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie, Cluj-Napoca, Roumanie <sup>b</sup> Institut de Technologie Isotopique et Moléculaire, Cluj-Napoca, Roumanie

**To cite this Article** Popescu, Rodica , Mureşlan, Viorica , Moldovan, Z. and Culea, Monica(1994) 'ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE DE QUELQUES ESTERS O-(3-OXO 2-PHENIL 2H-PYRIDAZINE-6 YL) THIOPHOSPHORORGANIQUES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 91: 1, 9 — 19

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509408021929

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408021929>

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.

# ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE DE QUELQUES ESTERS *O*-(3-OXO 2-PHENYL 2H-PYRIDAZINE-6 YL) THIOPHOSPHORORGANIQUES

RODICA POPESCU et VIORICA MUREŞAN

*Institut de Chimie, str. Fântânele nr. 30, 3400 Cluj-Napoca, Roumanie*

and

Z. MOLDOVAN et MONICA CULEA

*Institut de Technologie Isotopique et Moléculaire, 3400 Cluj-Napoca, Roumanie*

(Received February 3, 1994; in final form April 22, 1994)

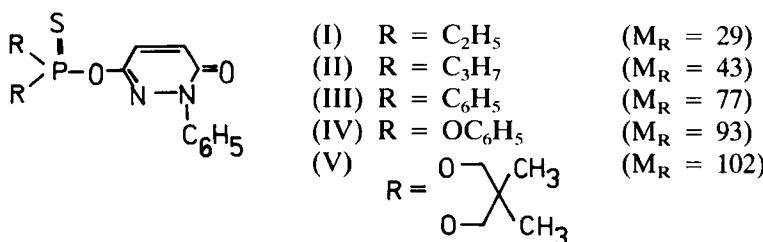
The interpretation of the electron impact mass spectra of *O*-(3-oxo 2-phenyl 2H-pyridazine-6 yl) diethylphosphinothioate (**I**), *O*-(3-oxo 2-phenyl 2H-pyridazine-6 yl) dipropylphosphinothioate (**II**), *O*-(3-oxo 2-phenyl 2H-pyridazine-6 yl) diphenylphosphinothioate (**III**), *O*-(3-oxo 2-phenyl 2H-pyridazine-6 yl) *O,O*-diphenyl phosphorothioate (**IV**), and 2-*O*-(3-oxo 2-phenyl 2H-pyridazine-6 yl) 2-thiono 5,5-dimethyl 1,3,2-dioxaphosphorinan (**V**) is presented. Elucidation of the fragmentation pathways was aided by metastable transitions of all the compounds and by exact mass measurements on compounds (**II**) and (**V**).

Nous rapportons dans ce travail un étude sur le comportement sous impact électronique de quelques esters *O*-(3-oxo 2-phényl 2H-pyridazine-6 yl) thiophosphoroorganiques (**I–V**). Les réactions de fragmentation ont été établies par déterminations de transitions métastables pour tous les composés et par mesures de masses exactes pour les composés (**II**) et (**V**).

**Key words:** Pyridazone thiophosphororganic esters; mass spectra; metastable transitions; high-resolution determinations; fission of P—O bond; thion-thiolic isomerization.

## INTRODUCTION

Ce travail est consacré à l'étude par spectrométrie de masse des composés thiophosphoroorganiques.<sup>1–8</sup> Dans le présent mémoire on se propose d'étudier l'influence de la nature des radicaux liés à l'atome de phosphore sur les principales réactions de fragmentation induites par impact électronique dans le cas de 5 nouveaux représentants (**I–V**) de la classe des esters *O*-(3-oxo 2-phényl 2H-pyridazine-6 yl) thiophosphoroorganiques, classe connue comme ayant activité biologique<sup>9,10</sup>:



## RESULTATS ET DISCUSSION

Les spectres de masse correspondant aux composés (**I–V**) sont illustrés par les Figures 1–5.

Dans tous les spectres on trouve les pics moléculaires,  $M^{++}$ ,  $m/z$  ( $250 + 2M_R$ ) pour les composés (**I–IV**) et  $m/z$  ( $250 + M_R$ ) pour le composé (**V**). L'intensité élevée de ceux-ci (37–67%) indique que les composés étudiés sont stables sous impact électronique.

Les réactions de fragmentation qui ont lieu par fission simple des liaisons P—O des ions moléculaires engendrent des pics abondants dans tous les spectres enregistrés (Schéma 1).

Ainsi, les déterminations de transitions métastables indiquent que les ions 1,  $m/z$  ( $63 + 2M_R$ ) (**I–III**) et  $m/z$  ( $63 + M_R$ ) (**V**), proviennent de l'ion moléculaire par rupture de la liaison P—O-hétérocycle.  $m/z$  ( $63 + 2M_R$ ) donne le pic de base dans les spectres des composés (**I**) et (**III**). L'intensité de l'ion 1 dans le spectre du composé (**II**) est plus faible ( $I = 45\%$ ) quoiqu'il soit substitué par deux groupes propyle ayant le même effet + I que les groupes éthyle et qu'ils stabilisent la charge positive de l'atome central. Ceci peut être lié aux possibilités multiples de fragmentation des radicaux propyle, avantageuses énergétiquement, par éliminations successives de molécules neutres d'éthylène et de propylène (les ions 2', 3', 5' et 6), tandis que les radicaux éthyle éliminent seulement des molécules neutres d'éthylène (les ions 2 et 3). La perte de molécules neutres d'alcènes a été signalée comme étant caractéristique des dialkyles phosphinates.<sup>1,4,11</sup>

La principale fragmentation de l'ion 1 dans le composé (**III**) est l'élimination d'une molécule neutre de benzène et la formation de l'ion 7,  $m/z$  139, fragmentation

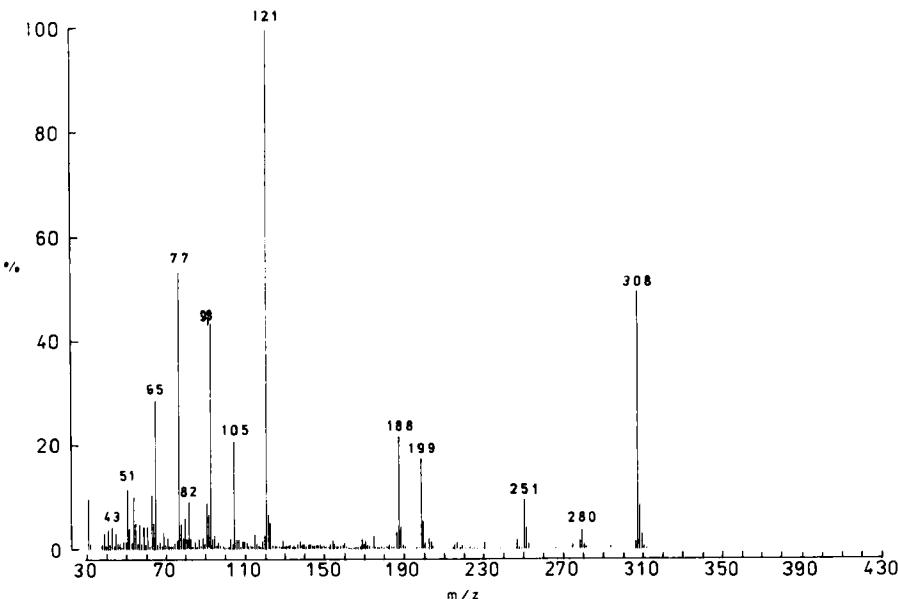


FIGURE 1 Spectre de masse du O—(3-oxo 2-phenyl 2H-pyridazine-6 yl) diéthylthiophosphinate (**I**).

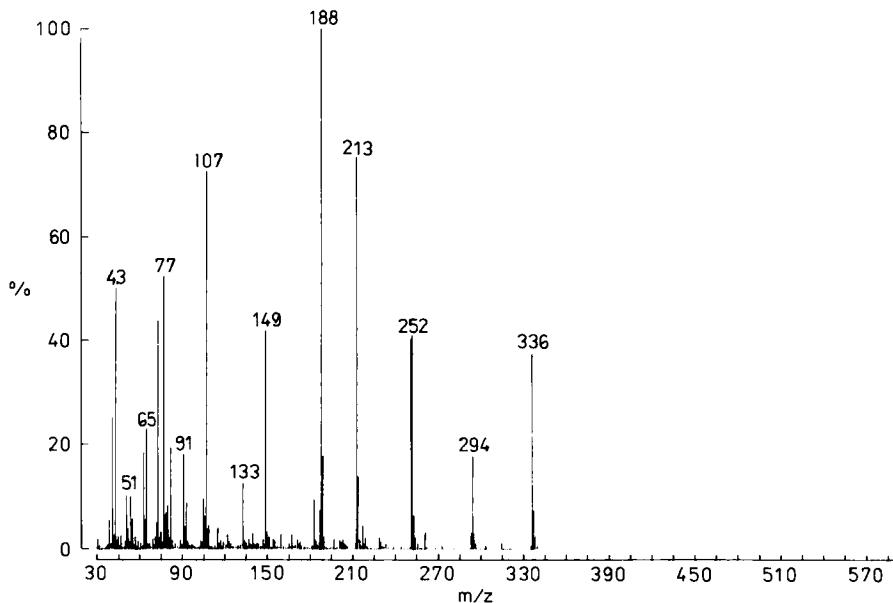


FIGURE 2 Spectre de masse du O—(3-oxo 2-phényl 2H-pyridazine-6 yl) dipropylthiophosphinate (II).

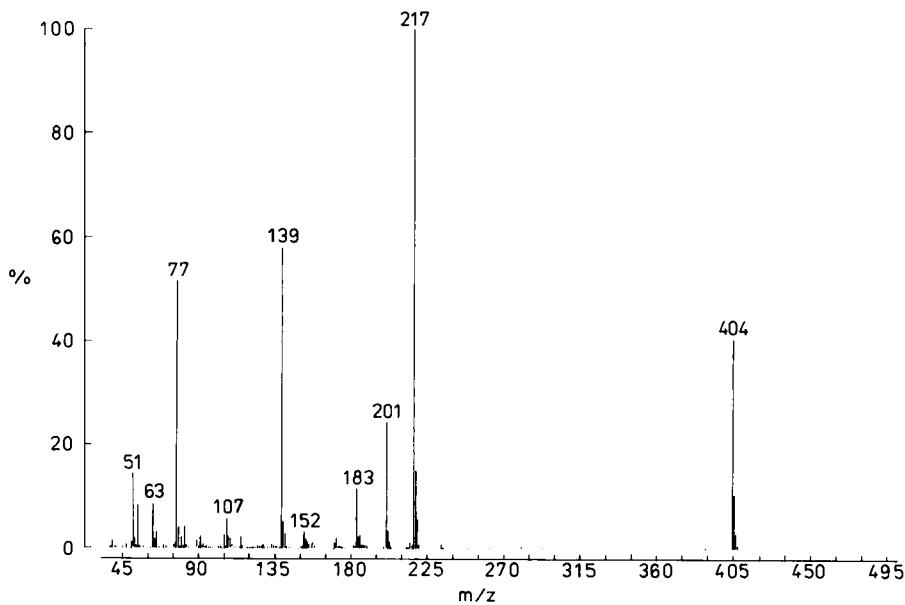


FIGURE 3 Spectre de masse du O—(3-oxo 2-phényl 2H-pyridazine-6 yl) diphénylthiophosphinate (III).

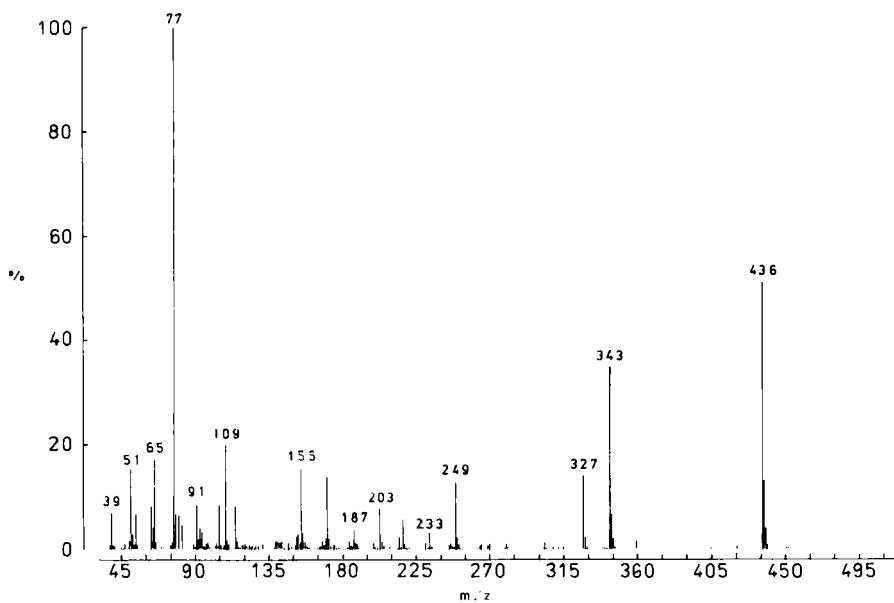


FIGURE 4 Spectre de masse du O—(3-oxo 2-phényl 2H-pyridazine-6 yl) O,O-diphénylthiophosphate (**IV**).

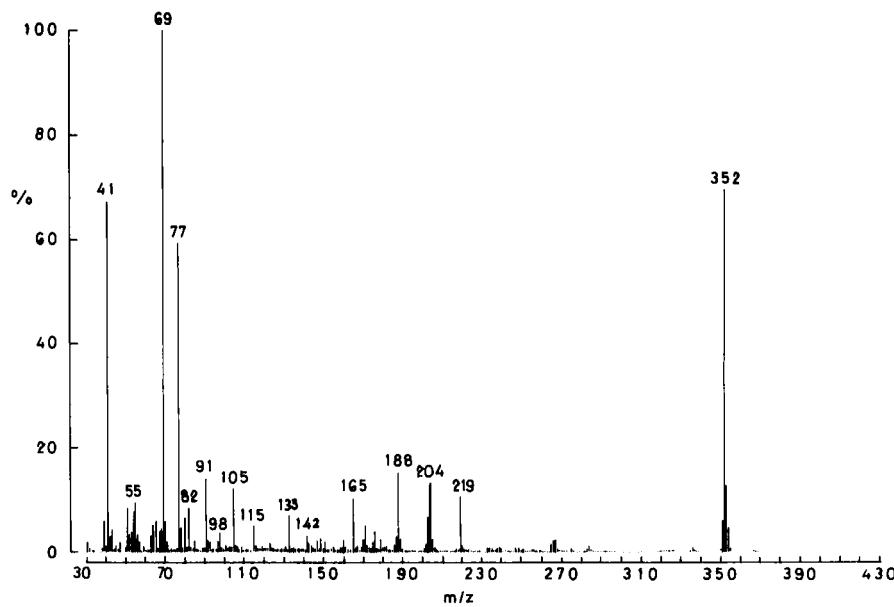


FIGURE 5 Spectre de masse du 2-O-(3-oxo 2-phényl 2H-pyridazine-6 yl) 2-thiono 5,5-diméthyl 1,3,2-dioxaphosphorinane (**V**).

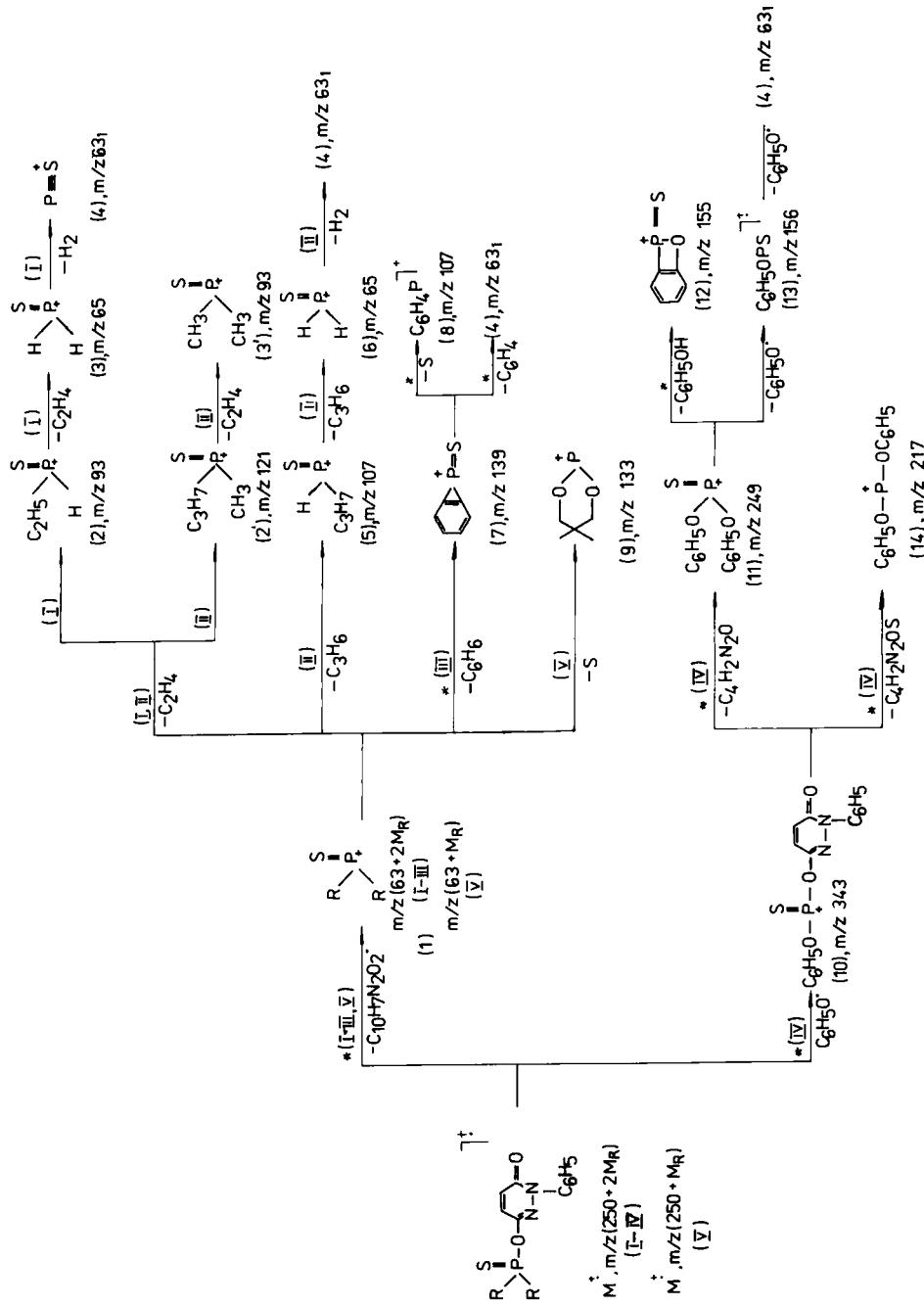


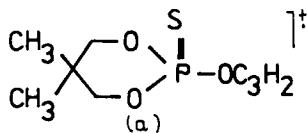
SCHÉMA 1. Fragmentations débutant par la fission simple des liaisons  $P=O$  de l'ion moléculaire.

accompagnée d'un ion métastable. Des ions issus d'une série de réactions de cyclisations caractéristiques de la présence de deux groupes phényle liés à l'atome de phosphore<sup>5</sup> (*m/z* 183, *m/z* 152) ont été aussi identifiés dans le spectre de ce composé.

Dans le cas du composé (V), la mise en évidence d'une transition métastable  $219 \rightarrow 165$  rendrait plausible un mécanisme de fragmentation en deux étapes:  $352 \rightarrow 219 \rightarrow 165$ , compétitif, pour les ions de faible énergie interne, de la formation directe de l'ion *m/z* 165 ( $352 \rightarrow 165$ ).

Rappelons, à ce propos, que les transitions métastables proviennent d'ions d'énergie interne relativement faible tandis que les ions observés sur les spectres dits "de source" sont formés à partir d'ions parents plus énergétiques. Certaines fragmentations peuvent être observées à "basse" et à "haute" énergie, mais ce n'est pas toujours le cas.

En ce qui concerne l'ion *m/z* 219, la haute résolution permet de proposer la formule  $C_8H_{12}PSO_3$  (calculée 219,02443, mesurée 219,02063) qui pourrait correspondre à la structure (a):



La provenance de cet ion n'a pu être mise en évidence. Une élimination successive de CO et du radical  $C_6H_5N_2^{\cdot}$  à partir de  $M^{+ \cdot}$  peut être proposée.

Une transition métastable  $436 \rightarrow 343$  montre que le composé (IV) se décompose aussi par rupture de la liaison P—O du groupement P—O—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. L'ion 10 ainsi formé devient ion parent pour les ions 11, *m/z* 249 et 14, *m/z* 217, formés probablement par la migration du radical phényle d'hétérocycle sur l'atome d'oxygène.

L'élimination d'une molécule neutre de phénol de l'ion 11, confirmée par une transition métastable, a été trouvée dans les composés analogues.<sup>12</sup>

Une autre série de réactions de fragmentation importantes sont celles qui débutent par une isomérisation  $> P(S)—O \rightarrow > P(O)—S—$  de l'ion moléculaire (Schéma 2).

Ainsi, la formation de l'ion 15, *m/z* (47 + 2M<sub>R</sub>) implique un tel réarrangement de l'ion moléculaire suivie de la rupture de la liaison P—S nouvellement formée. Les éliminations de molécules neutres d'éthylène et de propylène sont les principales fragmentations de celui-ci dans les spectres des composés I et II (les ions 16, 16', 17, 18 et 19).

Dans le cas des composés (IV) et (V), ce type d'isomérisation est illustré par la présence des ions 20, *m/z* 203 et 21, *m/z* 204. La formule brute de l'ion 21,  $C_{10}H_8SN_2O$ , a été déterminée par mesures de masse exacte (calculée 204,03574, trouvée 204,03595). Sa formation est accompagnée d'une transition métastable  $M^{+ \cdot} \rightarrow [C_{10}H_8SN_2O]^{+ \cdot}$ .

Il faut ajouter que les fragmentations qui conduisent aux ions 20 et 21 ont une contribution mineure dans les spectres des composés I et III, l'intensité de ceux-ci étant  $\approx 1\%$ .

Les transitions métastables indiquent pour le composé (IV) que les ions 22, *m/z* 109 et 24, *m/z* 327, proviennent d'un ion moléculaire réarrangé. Cette fois, le

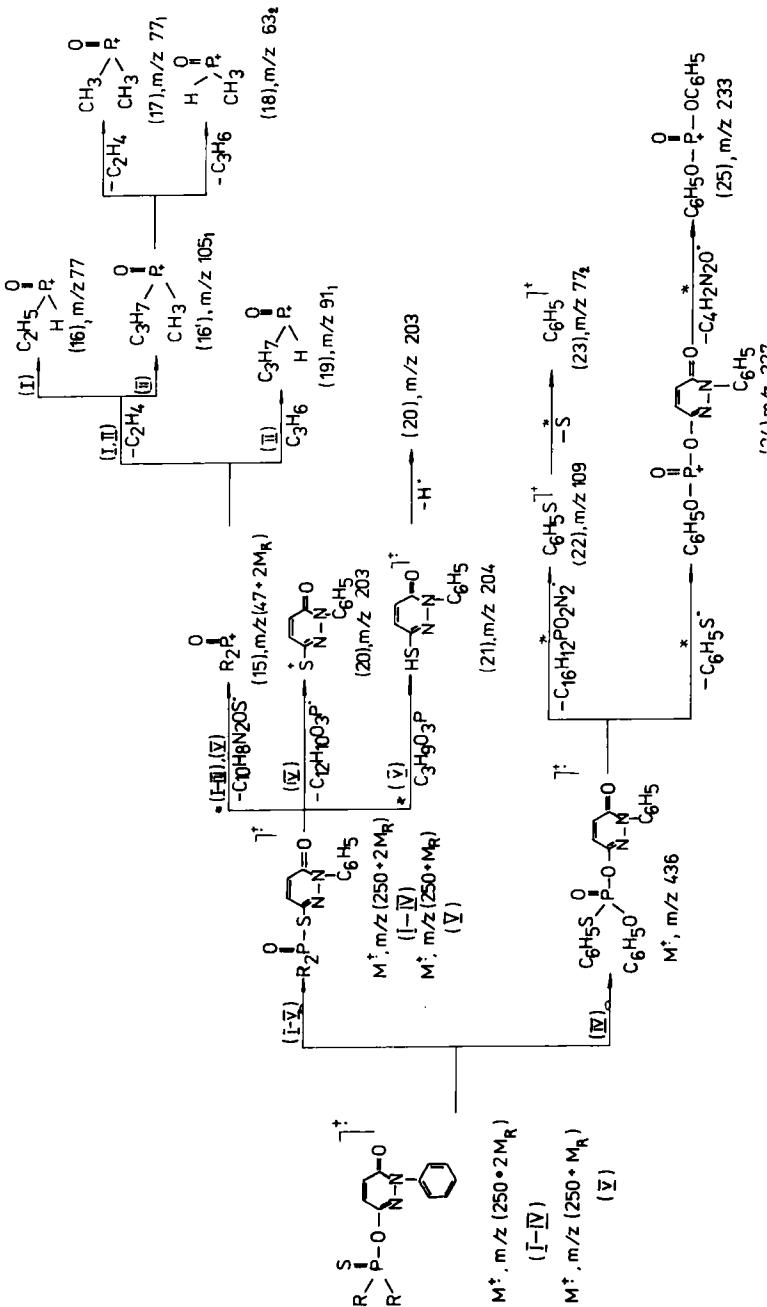


SCHÉMA 2. Fragmentation débutant par une isomérisation  $> \text{P(S)}-\text{O} \xrightarrow{\cdot} \text{P(O)}-\text{S} -$  de l'ion moléculaire.

réarrangement est du à une migration d'un radical phényle du groupement  $C_6H_5O$  vers l'atome de soufre thionique, migration caractéristique des composés de structure analogue.<sup>12,13</sup> L'ion 22, m/z 109, par la perte de l'atome de soufre conduit à l'ion 23, m/z 77<sub>2</sub>, ion de base pour le composé (IV). L'ion 23, m/z 77<sub>2</sub>, peut aussi provenir des ions m/z 115 et m/z 105, ions caractéristiques de l'hétérocycle, dont les formules sont présentées sur le Tableau I. Les transitions métastables confirment ces hypothèses. L'ion métastable 327  $\xrightarrow{*}$  233 met en évidence l'élimination du radical  $C_4H_2N_2O^\cdot$  après migration du radical phényle de l'atome d'azote sur l'atome d'oxygène pour donner l'ion 25, m/z 233.

La formation de l'ion 26, m/z (251 + M<sub>R</sub>) (Schéma 3) implique le transfert d'un hydrogène du radical R sur l'atome de soufre, un état de transition à 5 ou 6 membres, puis l'élimination d'une molécule neutre d'alcène. Ce mécanisme a été aussi rapporté pour d'autres composés renfermant la liaison P=S.<sup>14</sup>

Une transition métastable est associée à la décomposition de l'ion 26 pour donner l'ion 27, m/z 188. La formation de ce dernier peut être due à un transfert à 4 centres de l'hydrogène de l'atome de soufre vers l'atome d'oxygène accompagné de la rupture de la liaison P—O. Il est l'ion de base dans le spectre du composé (II).

L'ion 27, m/z 188, provient aussi de l'ion 28, m/z 251, par élimination du radical PS<sup>·</sup>, fragmentation accompagnée d'une transition métastable. L'ion 28, m/z 251, est à son tour issu de l'ion 26 par élimination de R<sup>·</sup>, en donnant un pic assez abondant dans les spectres des deux composés ( $I = 10\%$  (I),  $I = 40\%$  (II)).

Des éliminations de molécules neutres d'alcènes et de radical SH<sup>·</sup> sont aussi possibles à partir de l'ion 26 (les ions 29 et 31). La provenance de l'ion 27 dans le

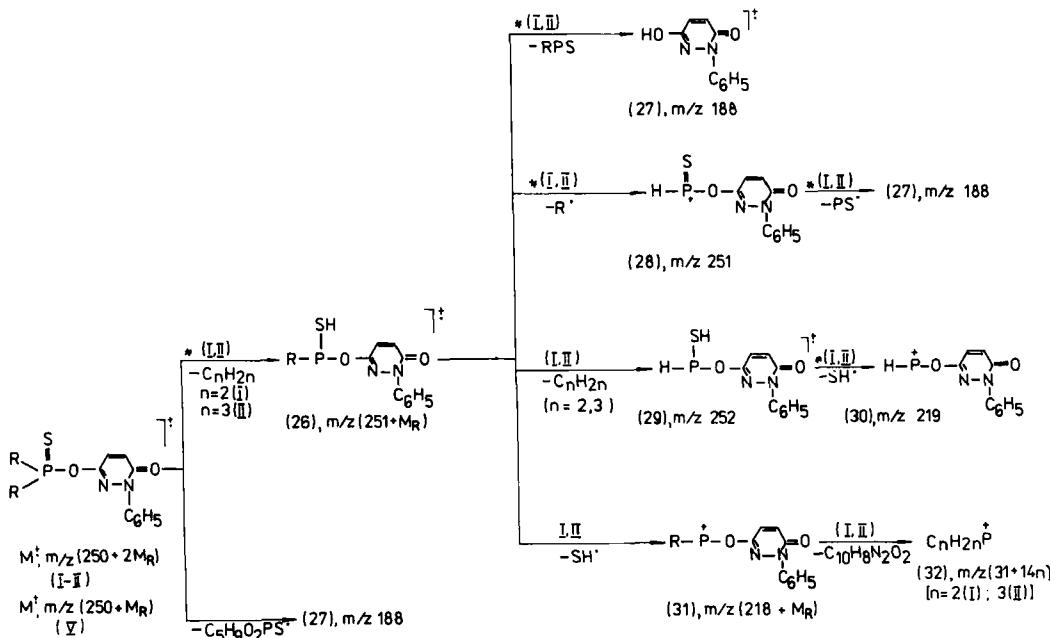
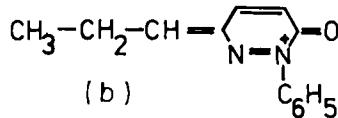


SCHÉMA 3. Fragmentations débutant par le transfert d'hydrogène du R de l'ion moléculaire.

cas du composé (**V**) n'a pas été confirmée par un ion métastable. D'après les données bibliographiques,<sup>15</sup> celui-ci peut provenir de l'ion moléculaire par ouverture du cycle dioxaphosphorane et migration d'un atome d'hydrogène. Par contre, sa formule brute,  $C_{10}H_8O_2N_2$ , a été confirmée par mesures de masse en haute résolution (calculée 188,05860 et trouvée 188,05659).

Dans le spectre du composé (**II**) il y a un ion très abondant situé à m/z 213 ( $I = 75\%$ ). La transition métastable trouvée indique que celui-ci provient de l'ion moléculaire et la mesure de masse exacte lui confirme la formule brute  $C_{13}H_{13}N_2O$ . Sa structure est probablement (b):



Ce type de fragmentation a été aussi observé pour le composé (**I**). L'ion à la masse m/z 199 ( $I = 17\%$ ) a probablement pour formule brute  $C_{12}H_{11}N_2O$ .

Dans un travail antérieur,<sup>16</sup> des ions de formule générale  $C_nH_{2n-1}^{1+}$ , "n" étant le nombre d'atomes de carbone du cycle, sont observés sur les spectres des cycles 1,3,2-dioxaphosphoraniques. Ces ions résultent de la fission de la liaison O—C.

Cette fragmentation a été mise en évidence sur le spectre du composé (**V**) par la présence de l'ion m/z 69 ( $I = 100\%$ ) de formule brute  $C_5H_9^{1+}$ , qui, par éliminations successives des groupements méthylènes, donne les ions m/z 55 ( $I = 9\%$ ) et m/z 41 ( $I = 68\%$ ).

Dans tous les spectres enregistrés ont été mis en évidence des ions issus de la fragmentation de l'hétérocycle pyridazinonique,<sup>17-19</sup> comme ceux présentés sur le Tableau I.

TABLEAU I  
Ions de fragmentation de l'hétérocycle pyridazinonique

m/z	Formule brute
54	$C_3H_2O^{1+}$
77 <sub>2</sub>	$C_6H_5^{1+}$
80	$C_4O_2^{1+}$
82	$C_4H_2O_2^{1+}$
91 <sub>2</sub>	$C_6H_5N^{1+}$
105 <sub>2</sub>	$C_6H_5N_2^{1+}$
115	$C_9H_7^{1+}$
171	$C_{10}H_7N_2O^{1+}$
187	$C_{10}H_7N_2O_2^{1+}$

Il est à signaler que dans les spectres enregistrés il y a plusieurs pics qui peuvent avoir une origine double. Il s'agit des pics situés à m/z 105, m/z 91, m/z 77 et m/z 63. La haute résolution confirme ce point de vue. En effet, ces fragments correspondent à des doublets, dont les formules brutes sont les suivantes:

$C_4H_{10}OP$  et  $C_6H_5N_2$  pour l'ion à m/z 105

$C_3H_8OP$  et  $C_6H_5N$  pour l'ion à m/z 91

$C_2H_6OP$  et  $C_6H_5$  pour l'ion à m/z 77

PS et  $CH_4OP$  pour l'ion à m/z 63.

## PARTIE EXPERIMENTALE

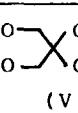
Les échantillons des composés étudiés dans le présent mémoire ont été synthétisés à partir du chlorure de l'acide thiophosphoroorganique et de la 2-phényl 6-hydroxy 3(2H)-pyridazinone en présence d'une base, d'après la procédure décrite dans des travaux antérieurs.<sup>9,10</sup>

Les résultats analytiques et les points de fusion sont groupés dans le Tableau II.

La pureté a été contrôlée par la chromatographie sur couche mince. Les chromatographies ont été effectuées sur couche mince de gel de silice RG de fabrication roumaine avec le mélange éluant benzène-acétone (90:10 v/v). Trois révélateurs ont été employés: la lumière UV, le réactif molibdénique et les vapeurs d'iode. Les valeurs  $R_f$  pour les composés sont les suivantes: 0,37 (**I**); 0,49 (**II**); 0,54 (**III**); 0,58 (**IV**); 0,50 (**V**).

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre de masse Varian Mat 311, par système d'introduction directe. L'énergie de ionisation était de 70 eV et la température d'enregistrement entre 75 et 140 °C. Les transitions métastables ont été détectées par la technique de défocalisation et par l'analyse directe des ions fragments. Les mesures de masse en haute résolution ont été effectuées à une résolution de 10 000 (10% vals).

TABLEAU II  
Les points de fusion et les analyses des composés (**I**)–(**V**)

R	F (°C)*	Formule brute (M)	Analyse élémentaire %
			C H P
$C_2H_5$ ( <b>I</b> )	83-84	$C_{14}H_{17}N_2O_2PS$ (308,3)	calculé 54,5 5,5 10,0 trouvé 54,3 5,6 9,9
n- $C_3H_7$ ( <b>II</b> )	82-83	$C_{16}H_{21}N_2O_2PS$ (336,4)	calculé 57,1 6,2 9,2 trouvé 57,4 6,1 9,4
$C_6H_5$ ( <b>III</b> )	120-121	$C_{22}H_{17}N_2O_2PS$ (404,4)	calculé 65,3 4,2 7,6 trouvé 65,4 4,3 7,6
$C_6H_5-O$ ( <b>IV</b> )	84-85	$C_{22}H_{17}N_2O_4PS$ (436,4)	calculé 60,5 3,9 7,0 trouvé 60,7 3,9 7,1
O —  CH <sub>3</sub> O — CH <sub>3</sub> ( <b>V</b> )	115-116	$C_{15}H_{15}N_2O_4PS$ (350,3)	calculé 51,4 4,3 8,8 trouvé 51,6 4,7 8,6

\*après la récrystallisation de  $C_2H_5OH$ .

## BIBLIOGRAPHIE

1. E. J. Griffith et M. Grayson, "Topics in Phosphorus Chemistry," Wiley-Interscience, New York (1976).
2. R. B. King, J. C. Cloyd, Jr. et R. H. Riemann, *Org. Mass Spectrom.*, **11**, 148 (1976).
3. Z. Moldovan, M. Culea, N. Palibroda, I. Feneşan et A. Hantz, *Org. Mass Spectrom.*, **26**, 840 (1991).
4. R. Popescu, I. Oprean, N. Palibroda et Z. Moldovan, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chemia*, **33**, 54 (1988).
5. R. Popescu, I. Oprean, N. Palibroda et Z. Moldovan, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chemia*, **34**, 23 (1989).
6. R. C. Dobie, L. T. Doty et R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2015 (1986).
7. J. Granoth, J. B. Levy et C. Gimmers Jr., *J. Chem. Soc. C. Perkin*, **II**, 697 (1972).
8. Z. Moldovan, M. Culea, N. Palibroda, I. Feneşan et R. Popescu, *Org. Mass Spectrom.*, **26**, 840 (1991).
9. N. Kigoaki, T. Shayo et J. Toshihiko, Japan 7504088.
10. F. Reichemder, G. Wunsch et W. Bewert, Ger. 2110532.
11. P. Haake et P. S. Ossip, *Tetrahedron*, **24**, 565 (1968).
12. R. G. Cooks et A. F. Gerrard, *J. Chem. Soc. B*, 1327 (1968).
13. R. Popescu, I. Oprean, N. Palibroda, Z. Moldovan, Abstracts of XI International Conference on Phosphorus Chemistry, July 3–7, Tallin, 1989, p. 1–54.
14. Z. Moldovan, M. Culea, N. Palibroda, I. Feneşan et A. Hantz, *Org. Mass Spectrom.*, **24**, 81 (1989).
15. R. S. Edmundson, *Phosphorus and Sulfur*, **9**, 307 (1981).
16. E. T. Efremov, R. Z. Mycin, N. A. Makarova et E. T. Mykmenev, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, **12**, 1620 (1974).
17. S. J. Weininger et E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2050 (1967).
18. J. Heiss et K. P. Zeller, *Tetrahedron Letters*, 5969 (1968).
19. H. Ogura, S. Sugimoto, H. Igeta et T. Tsuchiya, *J. Het. Chem.*, **391**, (1971).