

Zum massenspektroskopischen Fragmentierungsverhalten von Arylalkylphosphonaten

Von

Herbert Budzikiewicz* und Zvi Pelah

Aus dem Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, Calif.,
und dem Israel Institute for Biological Research, Ness-Ziona, Israel

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 30. August 1965)

Der Einfluß verschiedener Substituenten auf das Fragmentierungsverhalten von Arylalkylphosphonaten wird diskutiert. Während einige der beobachteten Zerfallsreaktionen analog zu den bei Carbonsäureestern gefundenen verlaufen (z. B. *McLafferty*-Umlagerung, doppelte Wasserstoffumlagerung bei Estern mit höheren Alkoholen), treten zusätzliche Umlagerungen auf, die für Ester der phosphorigen und der Phosphorsäure typisch zu sein scheinen (z. B. Eliminierung der Phosphor- und Sauerstoffatome unter Rekombination von Kohlenstoffresten).

The influence of various substituents on the fragmentation behavior of aryl alkyl phosphonates is discussed. Several fragmentation reactions occur as observed with carbonic acid esters (e. g., *McLafferty* rearrangement and double hydrogen transfer with esters of higher alcohols). In addition, rearrangements may take place which seem to be typical for esters of the phosphorous and phosphoric acid (e. g., expulsion of the phosphorus and oxygen atoms accompanied by recombination of carbon residues).

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Interpretation von Massenspektren organischer Verbindungen ist die Kenntnis des Einflusses von funktionellen Gruppen auf das Fragmentierungsverhalten¹. Erstaunlicherweise in dieser Hinsicht kaum noch untersucht sind Phosphorverbindungen trotz ihres Vorkommens in biologischem Material und

* Neue Adresse: Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Braunschweig

¹ Vergl. *H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams*, „Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds“, San Francisco 1964.

ihrer technischen Bedeutung (z. B. als Schädlingsbekämpfungsmittel). Diskutiert wurde bisher der Energiehaushalt beim Zerfall einfacher Alkylphosphine² sowie der Einfluß des Phosphors, verglichen mit dem anderer Heteroatome, auf die Fragmentierung fünfgliedriger Heterocyclen³. Außerdem liegt je eine Arbeit über organische Phosphate⁴ sowie Phosphite und Alkylphosphonate⁵ vor. Hier sollen nun Beobachtungen an Arylalkylphosphonaten beschrieben werden.

In den Abb. 1—3 sind die Spektren der Methylester von Phenylhydrogenphosphonsäure (I), Phenylmethylphosphonsäure (II) und Phenyläthylphosphonsäure wiedergegeben, während Abb. 4 zum Vergleich das Spektrum des Propylesters der Phenylhydrogenphosphonsäure (IV) zeigt. Einige Ionen kehren in allen untersuchten Spektren wieder und können daher gemeinsam besprochen werden. Bei Masse 47 erscheint mit variierender Intensität ein Bruchstück der Zusammensetzung PO^+ . Das Phenylion ($C_6H_5^+$) kann bei m/e 77 und sein bekanntes Zerfallsprodukt $C_4H_3^+$ (entstanden durch Abspaltung von Acetylen) bei m/e 51 beobachtet werden. Von Interesse sind Fragmente der Massen 78 und 79, deren Zusammensetzung im Falle von IV durch exakte Massenmessung als $C_6H_6^+$ und $C_6H_7^+$ ermittelt werden konnte, und die auch in den Spektren von Toly- und Xylylphosphaten auftreten⁴. Ionen dieser Zusammensetzung sind in den Spektren einiger anderer Benzolderivate beobachtet worden, doch ist ihre Struktur (ionisiertes bzw. protoniertes Benzol) sowie Voraussetzung und Mechanismus ihrer Bildung noch unklar. Von mittlerer Intensität ist ein Bruchstück der Masse 91, dem offensichtlich die Struktur des Tropyliumions zukommt. Seine Bildung verlangt Ausstoßen der Phosphatgruppierung und Rekombination des Phenylrestes mit einer der Alkylgruppen. Dies erinnert an die Bildung von Diaryl- und Triarylionen in den Massenspektren von Triarylphosphaten⁴. Bei IV (Abb. 4), für welches Verlust der Alkylgruppe wichtigster Fragmentierungsprozeß ist, ist m/e 91 entsprechend von geringer Bedeutung. Zu erwähnen ist noch, daß im Falle von I ein metastabiles Ion für den Übergang m/e 156 \rightarrow 91 beobachtet werden konnte, das auf die Bildung des Tropyliumions aus dem Molekülion in einem Einstufenprozeß hinweist.

Die Molekülionen sind in allen untersuchten Fällen deutlich erkennbar, nehmen jedoch mit zunehmender Länge der Alkylsubstituenten an Intensität ab. Ein $M-1$ -Ion überragt an Bedeutung das Molekülion bei I, da die Bildung eines stabilen Phosphonium- sowie eines Oxoniumions

² Y. Wada und R. W. Kiser, J. Physic. Chem. **68**, 2290 (1964).

³ A. M. Duffield, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2920 (1965).

⁴ A. Quayle, „Advances in Mass Spectrometry“ (Herausgeber J. D. Waldron), S. 365 ff.; Pergamon Press, 1959.

⁵ J. L. Occolowitz und G. L. White, Anal. Chem. **35**, 1179 (1963).

durch Verlust eines Wasserstoffatoms möglich ist (**a** und **b**). Im Falle von II und III bildet sich **a** durch Verlust des Alkylsubstituenten, und die *M*-1-Ionen (**b'** und **b''**) nehmen entsprechend an Bedeutung ab⁶.

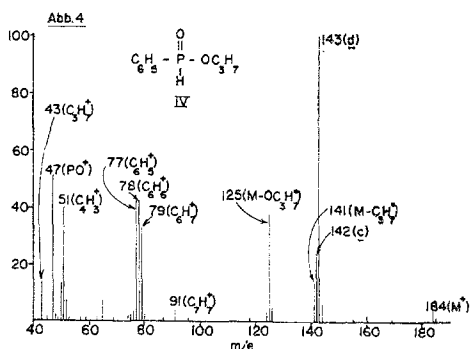
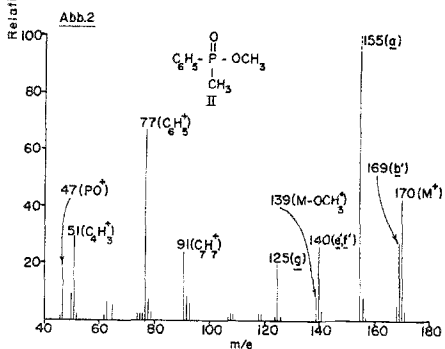
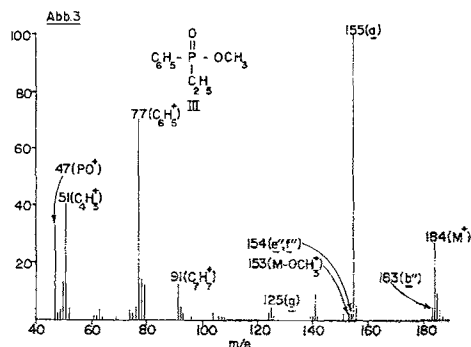
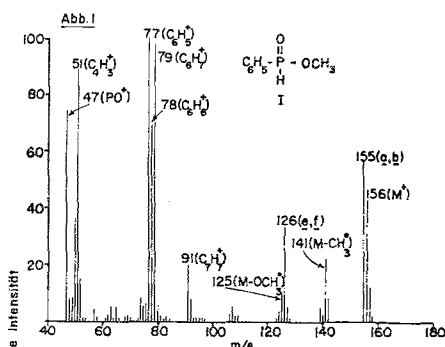
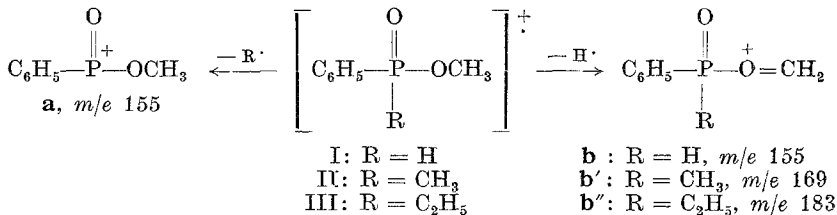
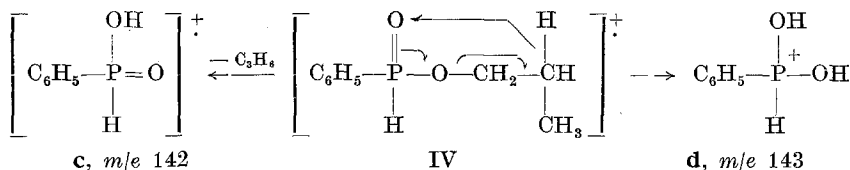


Abb. 1—4

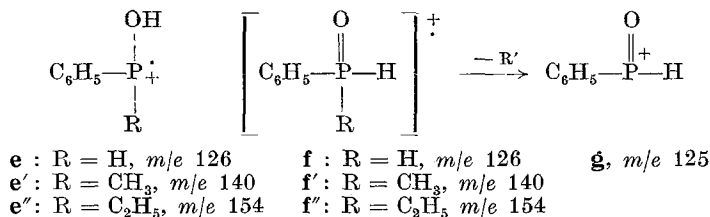
Verlust eines O-Alkylsubstituenten scheint nur dann von Bedeutung zu sein, wenn keine P-Alkylgruppe vorhanden ist (*m/e* 141, entsprechend *M*-CH₃ in I und *M*-C₃H₇ in IV), wie Abwesenheit eines *M*-15-Ions im Spektrum von III (Abb. 3) zeigt. Im Spektrum von IV (Abb. 4)

⁶ Zur hier angewandten Symbolik siehe: *H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, San Francisco 1964, Band 2, S. 1, sowie J. S. Shannon, Proceed. Roy. Austral. Chem. Inst. 1964, 323.*

treten zusätzlich noch Bruchstücke der Massen 142 und 143 von größerer Intensität auf. Während die Bildung des ersteren durch eine *McLafferty*-Umlagerung erklärt werden kann (c), verdankt *m/e* 143 seine Entstehung der für Carbonsäureester höherer Alkohole typischen doppelten Wasserstoffumlagerung⁷⁻⁹ (zu d); höhere Alkylphosphate zeigen ein analoges Verhalten⁴.



Verlust einer Alkoxygruppe kann direkt erfolgen (*m/e* 125 für I und IV, 139 für II und 153 für III), die Intensität der so gebildeten Ionen nimmt jedoch mit Anwachsen des P-Alkylsubstituenten rasch ab (vgl. III, Abb. 3). Die Methylester I—III zeigen zusätzlich noch Abspaltung der Methoxygruppe unter Wasserstoffumlagerung zu e oder f (*M*—30), während IV eine derartige Umlagerung kaum zeigt. Dies entspricht den Beobachtungen bei Phosphiten⁵, die Zerfall unter Wasserstoffübertragung nur bei Methyl- und Äthylestern zeigen. Die so gebildeten Ionen, wahrscheinlich in der Form von f, können durch Abspaltung vom P-Alkylsubstituenten weiter zerfallen (g), wie ein metastabiles Ion für den Übergang *m/e* 140 → 125 im Spektrum von II beweist.



Auch die Spektren von alkyhalogenierten Vertretern dieser Gruppe sollen noch kurz besprochen werden, da sie eine interessante Umlagerungsreaktion zeigen, die unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet worden ist. Die Bildung der Ionen unterhalb etwa *m/e* 140 in den Spektren der Ester V—VIII (Abb. 5—8) bedarf keiner weiteren Diskussion, außer der Bemerkung, daß die oben besprochenen Fragmente C_6H_6^+ (*m/e* 78)

⁷ A. G. Sharkey, J. L. Schultz und R. A. Friedel, *Anal. Chem.* **31**, 87 (1959).

⁸ J. H. Beynon, R. A. Saunders und A. E. Williams, *Anal. Chem.* **33**, 221 (1961).

⁹ C. Djerassi und C. Fenselau, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck; sowie dort angeführte Literaturzitate.

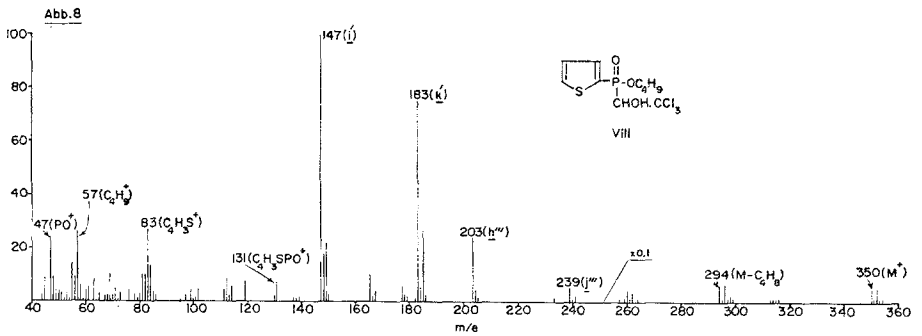
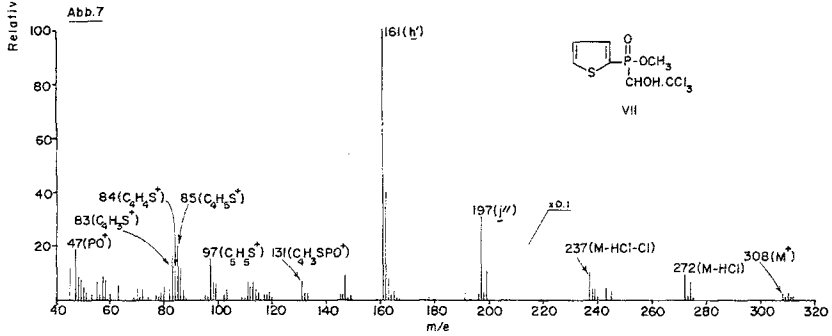
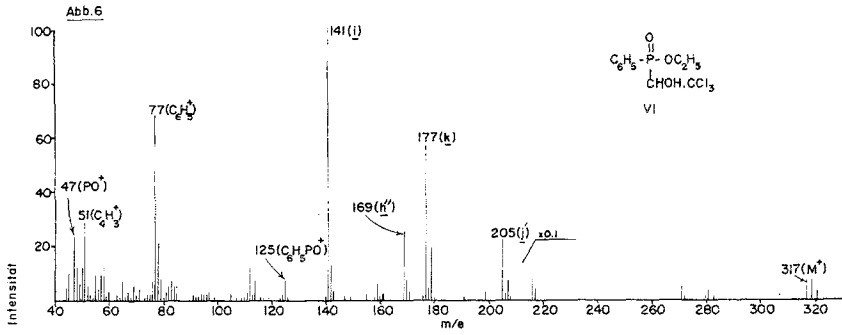
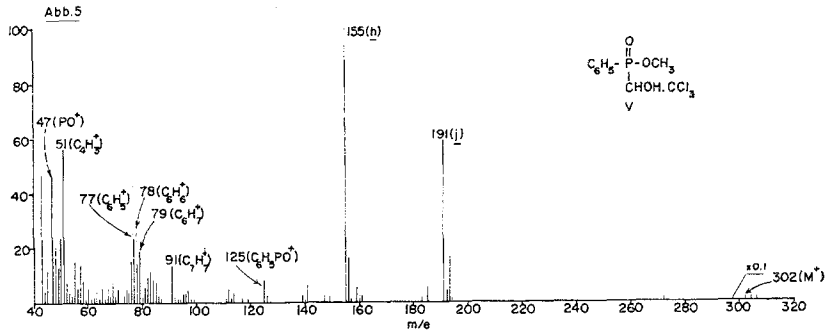
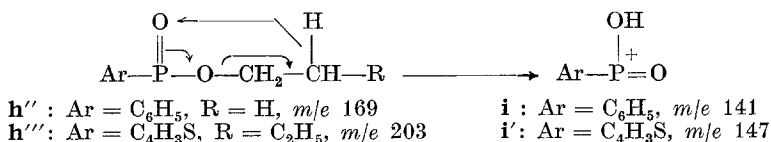
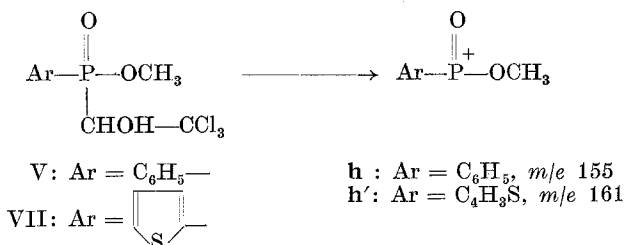


Abb. 5—8

und $C_6H_7^+$ (m/e 79) (s. besonders V, Abb. 5), ihr Gegenstück in C_4HS_4 (m/e 84; ionisiertes Thiophen) und C_4H_5S (m/e 85; protoniertes Thiophen, siehe VII, Abb. 7) haben.

Verlust der hochsubstituierten Alkylseitenkette ($CHOH-CCl_3$) führt im Falle der Methylester (V und VII, Abb. 5 und 7) zum wichtigsten Fragment (**h** bzw. **h'**), während bei höheren Estern (VI und VIII, Abb. 6 und 8) noch weiterer Zerfall durch Abspaltung eines Olefinrestes in einer *McLafferty*-Umlagerung erfolgt.

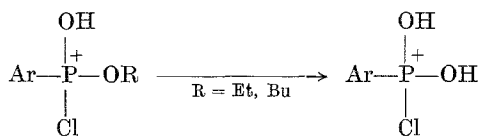


Von besonderem Interesse jedoch ist ein Dublett, das für V (Abb. 5) bei m/e 191/193, für VI (Abb. 6) bei 205/207, für VII (Abb. 7) bei 197/199 und für VIII (Abb. 8) bei 239/241 auftritt. Im Falle höherer Alkylester (VI und VIII) können die so gebildeten Ionen durch Ausstoßen eines Olefinmoleküls weiter zerfallen, wodurch die Dubletts bei m/e 177/179 (Abb. 6) und 183/185 (Abb. 8) entstehen. Die beschriebenen Massenverschiebungen bei Änderung der Substituenten zeigen, daß die fraglichen Fragmente sowohl den Arylrest als auch die Alkoxygruppe enthalten. Die Spektren einer weiteren analogen Reihe dieser Verbindungen bestätigen diese Schlußfolgerung. Schließlich weist das Intensitätsverhältnis der beiden Ionen, die die Dubletts bilden, auf das Vorhandensein eines Chloratoms hin. Diese Bruchstücke können somit als **j** formuliert werden und ihre Entstehung muß die Umlagerung eines Wasserstoff- sowie eines Chloratoms einschließen. Darauf, daß derartige Umlagerungen die Möglichkeit der Deutung von Massenspektren mit Hilfe von Elementkarten^{10, 11} stark beeinträchtigen, wurde an anderer Stelle hingewiesen¹².

¹⁰ K. Biemann, *Pure Appl. Chem.* **9**, 95 (1964).

¹¹ J. W. Daly, B. Witkop, P. Bommer und K. Biemann, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 124 (1965).

¹² R. T. Aplin, M. Fischer, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck.



j : Ar = C₆H₅, R = CH₃, *m/e* 191/193

j' : Ar = C₆H₅, R = C₂H₅, *m/e* 205/207

j'' : Ar = C₄H₉S, R = CH₃, *m/e* 197/199

j''' : Ar = C₄H₉S, R = C₄H₉, *m/e* 239/241

k : Ar = C₆H₅, *m/e* 177/179

k' : Ar = C₄H₉S, *m/e* 183/185

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Fragmentierung, soweit sie die Estergruppierung betrifft, analog zu den Zerfallsreaktionen von Carbonsäureestern erfolgt. Die bevorzugte Ausbildung von Ionen, die vierbindigen Phosphor enthalten, weist auf die bevorzugte Lokalisierung der positiven Ladung an diesem Heteroatom hin. Schließlich konnte eine ältere Beobachtung bestätigt werden⁴, nämlich, daß organische Phosphorsäurederivate äußerst komplexe Umlagerungen unter Elektronenbeschuß erleiden können.

Experimenteller Teil

Die Massenspektren wurden mit einem CEC 21-103C-Instrument je nach Flüchtigkeit mit Ganzglas- bzw. direktem Einlaßsystem gemessen (Ionisierungsenergie 70 eV, Ionisierungsstrom 50 μ A, Quellentemperatur 250°). Die exakten Massenmessungen wurden mit einem AEI MS-9-Instrument durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. *Carl Djerassi* möchten wir für sein Interesse am Zustandekommen dieser Arbeit, den National Institutes of Health, U. S. Public Health Service (Grant Nr. AM-04257), für finanzielle Unterstützung danken.