

ETUDE DANS LA SERIE DES TETRAHYDROPYRANNO [2.3-e] DIOXA-1,3 THIO-2
PHOSPHORINANES-2. RELATION ENTRE LA CONFIGURATION ET LA FRAGMENTATION
EN SPECTROMETRIE DE MASSE.

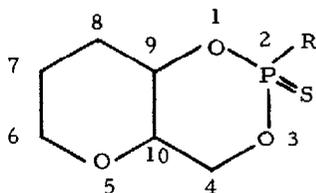
Denis BOUCHU et Jacques DREUX

(Université Claude Bernard Lyon I, Département de Chimie Organique,
ESCIL, BP 2002 - 69603 Villeurbanne Cédex, France).

(Received in France 6 July 1976; received in UK for publication 13 July 1976)

Si la structure des dioxaphosphorinanes a été étudiée par différentes méthodes physiques : résonance magnétique nucléaire, spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X et mesure des moments dipolaires, ce n'est que récemment que la spectrométrie de masse a été utilisée ¹.

Dans le cadre des travaux entrepris dans cette série, nous avons recherché si la stéréochimie avait une influence sur la fragmentation de ces composés. Nous avons ainsi effectué les spectres de masse des isomères des tétrahydropyranno [2.3-e] dioxo-1,3 thio-2 phosphorinanes-2 (jonction trans) : 1, 2, 3, 4 obtenus ² à partir de l'hydroxyméthyl-2 tétrahydropyrannol-3 trans.



1, R=Cl ; 2, R=O-CH₃ ; 3, R=CH₃ ; 4, R=N(CH₃)₂

Dans un premier temps la détermination de la stéréochimie du phosphore des composés 1, 2, 3, 4 a été effectuée par RMN du proton ². D'autre part, la valeur des déplacements chimiques du ³¹P (tableau 1) permet de préciser la position axiale ou équatoriale du substituant de l'atome de phosphore des deux isomères (le ³¹P avec R (e) résonne à un champ plus faible qu'avec R (a)). Cependant des exceptions ont été signalées ³, c'est également le cas du composé 4 pour lequel les valeurs du déplacement chimique du ³¹P sont très voisines.



Isomère a



Isomère e

TABLEAU I

RMN des tétrahydropyranno [2.3-e] dioxo-1,3 thio-2 phosphorinanes-2
Déplacements chimiques (*) du ^{31}P .

Composés	R axial (isomère a)	R équatorial (isomère e)
<u>1</u>	- 55,5	- 59,0
<u>2</u>	- 63,6	- 67,8
<u>3</u>	- 86,5	- 94,6
<u>4</u>	- 75,1	- 74,4

(*) En ppm (champs faibles négatifs), réf. ext. H_3PO_4 85 %.

L'examen des spectres de masse ⁴ des isomères de 1, 2, 3, 4 à différentes énergies (14, 17, 20, 70 eV, Appareil Varian MAT CH 5), nous a permis de mettre en évidence des relations entre la fragmentation et la position axiale ou équatoriale du substituant R du phosphore.

A 14 eV, le nombre réduit de fragmentations donne des spectres (tableau 2) qui permettent des comparaisons plus aisées qu'aux énergies élevées.

TABLEAU 2
Abondance des ions exprimée en pourcentage de
l'ionisation totale (14 eV) (*)

Composés	m/e	Composition des ions	R axial (isomère a)	R équatorial (isomère e)
<u>1</u> (R=Cl)	230	M [†] (Cl 37)	2,1	14,9
	228	M [†] (Cl 35)	6,4	44,5
	130	C ₆ H ₁₀ OS	8,4	-
	128		3,8	-
	97	C ₆ H ₉ O	1,9	10,4
	96	C ₆ H ₈ O	77,4	29,1
<u>2</u> (R=O-CH ₃)	224	M [†]	18,7	42,3
	97	C ₆ H ₉ O	9,4	17,6
	96	C ₆ H ₈ O	71,9	40,1
<u>3</u> (R=CH ₃)	208	M [†]	8,2	29,3
	130	C ₆ H ₁₀ OS	11,0	-
	113	C ₆ H ₉ O ₂	-	4,3
	98	C ₆ H ₁₀ O	-	1,3
	97	C ₆ H ₉ O	1,9	17,1
	96	C ₆ H ₈ O	78,9	48,0
<u>4</u> (R=N(CH ₃) ₂)	237	M [†]	22,9	48,9
	204	M-SH	-	15,9
	142	C ₂ H ₉ NO ₂ PS	-	4,1
	140		4,8	-
	130	C ₆ H ₁₀ OS	41,0	3,2
	98	C ₆ H ₁₀ O	4,5	2,2
	97	C ₆ H ₉ O	3,9	21,9
	96	C ₆ H ₈ O	22,9	3,8

(*) La contribution du ¹³C a été éliminée.

La mesure de la masse précise du fragment m/e 130 permet de lui attribuer la formule brute C₆H₁₀OS, correspondant à une fragmentation accompagnée d'une migration de l'atome de soufre. De même les fragments m/e 97 et 96 correspondent respectivement aux ions C₆H₉O et C₆H₈O qui proviennent de la coupure des liaisons C₍₄₎-O₍₃₎ et C₍₉₎-O₍₁₎ avec réarrangement à un ou à deux hydrogènes.

L'examen du tableau 2 montre que l'abondance du pic moléculaire des isomères axiaux reste toujours plus faible que celle des isomères équatoriaux. L'influence de la stéréochimie de l'atome de phosphore sur la fragmentation se retrouve encore dans les abondances

des pics m/e 97 et 96 des isomères axiaux et équatoriaux, ainsi dans la série axiale le pic m/96 est nettement majoritaire. On remarque en outre l'inversion des valeurs des pics m/e 97 et 96 pour les deux isomères 4a et 4e.

Enfin, on constate que le pic m/e 130 peut prendre des valeurs appréciables lors de la fragmentation des isomères axiaux (pour 2a ce pic absent à 14 eV est présent dans le spectre à 17 eV). Dans la série équatoriale le pic m/e 130 est absent même à 70 eV, sauf dans le cas de 4e pour lequel cette fragmentation reste toujours faible aux différentes énergies.

L'augmentation de l'énergie ne modifie pas les relations précédemment décrites malgré l'apparition de nombreuses fragmentations secondaires. C'est ainsi qu'à 70 eV l'examen des spectres des différents isomères équatoriaux révèle un pic M-33 correspondant à M-SH (déjà présent dans le spectre de 4e à 14 eV) qui n'est pas observé en série axiale.

Ces résultats montrent l'influence de la stéréochimie du phosphore sur la fragmentation de la molécule ; il semble que la spectrométrie de masse puisse dans cette série apporter à côté des données structurales des renseignements d'ordre stéréochimique. Nous poursuivons l'examen de ces fragmentations et de leurs mécanismes en série (dioxa, oxaza et oxathia) phosphorinane.

Nous remercions M. D. C. De Jongh (Université de Montréal) et M. J. B. Robert (Université de Grenoble) pour l'intérêt qu'ils ont pris à ce travail.

REFERENCES

- ¹ P. Jakobsen, S. Treppendahl et J. Wiczorkowski, *Org. Mass Spectrometry*, 6, (1972) 1303 ; G. W. Francis, K. Tjessem, A. Dale et T. Gramstad, *Acta Chem. Scand.*, B 30, (1976) 31 ; W. J. Stec, B. Zielinska, J. R. Van Wazer, *Org. Mass Spectrometry*, 10, (1975) 485.
- ² A paraître.
- ³ J. M. Harrison, T. D. Inch et G. J. Lewis, *J. Chem. Soc.*, *Perkin I*, (1975) 1892.
- ⁴ Spectres effectués par MM. Deruaz et Garvey (Lyon I).