

## • 研究简报 •

 $\alpha$ -羟基膦酸酯芳甲酸酯的合成、晶体结构和质谱裂解规律研究方 华<sup>a</sup> 王东冬<sup>b</sup> 陈伟珠<sup>a,c</sup> 赵玉芬<sup>b,c</sup> 方美娟<sup>\*,b</sup><sup>(a)</sup> 国家海洋局第三海洋研究所海洋生物资源化学与化工中心 厦门 361005)<sup>(b)</sup> 厦门大学医学院药理学系 厦门 361005)<sup>(c)</sup> 厦门大学化学化工学院 福建省化学生物学省重点实验室 厦门 361005)

**摘要**  $\alpha$ -羟基膦酸酯与各种取代苯甲酸或吡啶甲酸, 通过酰氯或缩合剂的作用, 合成了一系列的 *O,O*-二烷基- $\alpha$ -苯基- $\alpha$ -(取代芳基甲酸酯基)-甲基膦酸酯的衍生物. 它们的合成收率为 61%~84%, 这些化合物的结构经过核磁(<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR 和 <sup>31</sup>P NMR)、红外、质谱、元素分析或高分辨质谱确证, 同时化合物 **C1** 的结构在晶体结构解析上进一步得到证实. 利用多级质谱分析了化合物 **C2**, **C5** 和 **C8** 的质谱裂解规律, 解释了重排离子的形成机制.

**关键词** 膦酸酯衍生物; 晶体结构; 裂解途径

Synthesis, Crystal Structure and Fragmentation Pathway of Arylcarboxy Ester of  $\alpha$ -HydroxyphosphonateFang, Hua<sup>a</sup> Wang, Dongdong<sup>b</sup> Chen, Weizhu<sup>a,c</sup> Zhao, Yufen<sup>b,c</sup> Fang, Meijuan<sup>\*,b</sup><sup>(a)</sup> The Third Institute of Oceanography of the State Oceanic Administration, Xiamen 361005)<sup>(b)</sup> Department of Pharmaceutical Science, Medical College, Xiamen University, Xiamen 361005)<sup>(c)</sup> Key Laboratory for Chemical Biology of Fujian Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Some novel arylcarboxy esters of  $\alpha$ -hydroxyphosphonate were synthesized via the reaction of  $\alpha$ -hydroxyphosphonate with benzoic acid chloride or isonicotinic acid chloride. Their structures were confirmed by elemental analysis, IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>31</sup>P NMR and mass spectra. The crystal structure of compound **C1** was determined by X-ray diffractometer. The sodiated adduct of the title compounds appeared a novel rearrangement reaction by positive ion electrospray ionization mass spectrometry in conjunction with tandem mass spectrometry. A possible rearrangement mechanism was proposed.

**Keywords** arylcarboxy ester of  $\alpha$ -hydroxyphosphonate; crystal structure; fragmentation pathway

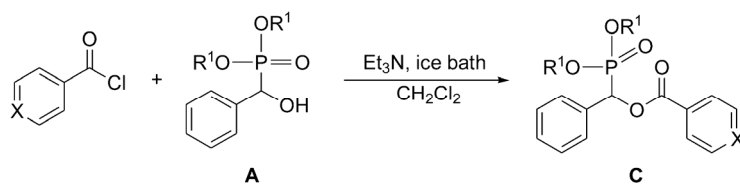
含磷化合物具有广泛的生物活性和多变的结构类型, 一直都受到人们的关注<sup>[1~3]</sup>. 近年来, 人们不仅合成了各种类型的膦酸酯化合物, 而且还报道了不少该类化合物的晶体结构, 各种新型结构的膦酸酯及其衍生物不断地被合成和研究, 充分丰富了含磷化合物的结构多样性, 为寻找更高生物活性的化合物提供了多种途径<sup>[4~8]</sup>.  $\alpha$ -羟基膦酸酯不仅本身具有一定的生物活性, 而

且还是合成各种膦酸酯衍生物的重要中间体<sup>[9]</sup>, 根据活性亚结构拼接原理, 本文将  $\alpha$ -羟基膦酸酯与各种取代苯甲酸或吡啶甲酸相结合, 初步合成了 9 个 *O,O*-二烷基- $\alpha$ -苯基- $\alpha$ -(取代芳基甲酸酯基)-甲基膦酸酯类衍生物 **C1**~**C9**, 合成路线见 Scheme 1. 通过 IR、核磁、元素分析或高分辨质谱对其结构进行了充分的表征, 并利用 X 射线衍射测定了化合物 **C1** 的晶体结构.

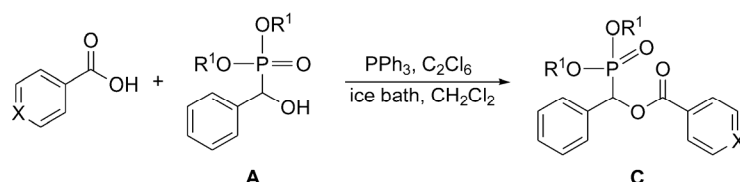
\* E-mail: fangmj@xmu.edu.cn

Received September 9, 2009; revised January 20, 2010; accepted April 20, 2010.

国家自然科学基金(No. 40806032)、国家海洋局第三海洋研究所基本科研业务费专项资金(No. 2009005)和福建自然科学基金(No. 2009J05099)资助项目.



	C1	C2	C3	C4	C5	C6
R <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
X	CH	CH	CH	COEt	COEt	CCl



	C7	C8	C9
R <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
X	N	N	N

Scheme 1

多级质谱作为结构鉴定的有利工具,可以为磷酸酯的结构和性质研究提供重要的信息,总结不同类型有机磷化合物的质谱裂解规律将大大提高识别未知有机磷化合物的水平.本文在对9个磷酸酯的电子轰击质谱研究中,发现化合物的加钠离子峰,一般容易先失去一分子乙烯得到 **e** 碎片离子或失去一分子环乙烷分子得到 **f** 碎片离子,接着, **f** 碎片离子会在电喷雾质谱的轰击下再失去一分子乙烯得到 **g** 碎片离子,同时还观察到一些特殊的重排反应,通过对相关离子碰撞诱导解离质谱的分析,提出可能的离子结构和形成机制.

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

Yanaco 显微熔点仪,温度计已加校正;元素分析 EA 由 Flash EA 1112 元素自动分析仪给出;红外 IR 由 Nicolet AVATAR 360 FT-IR 计记录,溴化钾压片;核磁 <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR 和 <sup>31</sup>P NMR Varian 400 MHz 型仪器测定, CDCl<sub>3</sub> 为溶剂, TMS 为内标;质谱 MS 由 Bruker ESQUIRE-3000 离子阱型质谱仪测定;晶体由 Bruker APEX 面碳晶体衍射仪测定.

二氯甲烷及 1,2-二氯乙烷在 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 中回流干燥处理,其余试剂与溶剂均为化学纯或分析纯,用前不要进一步处理.

### 1.2 O,O-二烷基-α-苯基-α-(4-取代苯甲酸酯基)-甲基磷酸酯(C1~C6)的合成及数据表征

二烷基氧基磷酸酯根据文献[10]合成,化合物 **A** 根据

文献[11]合成,制备所得产物的主要理化性质与文献报道一致<sup>[12]</sup>.化合物 **C2** 和 **C7** 是已知结构,它们的主要理化性质与文献报道一致<sup>[13,14]</sup>.取代苯甲酰氯由相应得苯甲酸在 SOCl<sub>2</sub> 制备得到,不用纯化直接用于下一步反应.

冰浴下,化合物 **A** (1 mmol)和三乙胺(0.4 mL)溶解在干燥过的二氯甲烷(20 mL)中,此溶液慢慢逐滴加到溶有取代苯甲酰氯(1.2 mmol)的 10 mL 二氯甲烷中.反应在 6~24 h 后结束.旋转蒸发仪上减压浓缩溶剂,残余物加入 20 mL 水用乙酸乙酯萃取 3 次,合并有机相并在无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥过夜.滤去 MgSO<sub>4</sub>,减压浓缩得到的粘稠物常压柱层析[V(石油醚):V(乙酸乙酯)=2:1],即得产物,或直接在二氯甲烷/石油醚中重结晶.化合物 **C2** 是已知结构<sup>[13]</sup>,无色粘稠物,产率 70%.

O,O-二甲基-α-苯基-α-(苯甲酸酯基)-甲基磷酸酯 (**C1**): 白色晶体,产率 78%. m.p. 95~97 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.16 (d, J=6.0 Hz, 2H, ArH), 7.64~7.62 (m, 3H, ArH), 7.60~7.47 (m, 2H, ArH), 7.43~7.36 (m, 3H, ArH), 6.44 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-CH</sub>=8.0 Hz, 1H, CH), 3.76 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.70 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR δ: 164.92 (C=O), 133.63, 133.25, 130.00, 129.19, 128.94, 128.92, 128.70, 128.68, 128.60, 127.86, 127.80, 71.34 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-CH</sub>=169 Hz, CH), 54.05, 53.83 (OCH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P NMR δ: 20.10; MS m/z: 321 [M+H]<sup>+</sup>, 343 [M+Na]<sup>+</sup>, 359 [M+K]<sup>+</sup>, 340 [M+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 199, 246. Anal. calcd for C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>P: C 60.00, H 5.35; found C 60.04, H 5.28.

O,O-二异丙基-α-苯基-α-(苯甲酸酯基)-甲基磷酸酯 (**C3**): 无色粘稠物,产率 61%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz,

CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.18~8.13 (m, 2H, ArH), 7.61~7.51 (m, 3H, ArH), 7.49~7.44 (m, 2H, ArH), 7.39~7.36 (m, 3H, ArH), 6.33 (d,  $^2J_{\text{P-CH}}=10$  Hz, 1H, CH), 4.73~4.64 [m, 2H, 2OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.34~1.08 [m, 12H, 2CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; <sup>13</sup>C NMR  $\delta$ : 165.01 (C=O), 133.78, 133.41, 129.92, 129.55, 128.61, 128.56, 128.52, 128.35, 128.16, 128.11, 72.20 (d,  $^1J_{\text{P-CH}}=169$  Hz, CH), 72.09, 72.23 [OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 24.18, 24.15, 23.72, 23.51; <sup>31</sup>P NMR  $\delta$ : 15.82; MS  $m/z$ : 377 [M+H]<sup>+</sup>, 399 [M+Na]<sup>+</sup>, 349, 317.

*O,O*-二甲基- $\alpha$ -苯基- $\alpha$ -(4-乙氧基苯甲酸酯基)-甲基膦酸酯(**C4**): 无色粘稠物, 产率 73%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.11~8.09 (m, 2H, ArH), 7.61~7.59 (m, 2H, ArH), 7.42~7.35 (m, 3H, ArH), 6.97~6.44 (m, 2H, ArH), 6.42 (d,  $^2J_{\text{P-CH}}=6.8$  Hz, 1H, CH), 4.10 (q,  $J=6.8$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.77 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.69 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.45 (t,  $J=6.8$  Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR  $\delta$ : 164.58 (C=O), 133.48, 132.10, 128.83, 128.63, 127.84, 127.79, 121.28, 114.28, 71.01 (d,  $^1J_{\text{P-CH}}=169$  Hz, CH), 63.80 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 54.05, 53.74 (OCH<sub>3</sub>), 14.66 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P NMR  $\delta$ : 20.40; MS  $m/z$ : 365 [M+H]<sup>+</sup>, 387 [M+Na]<sup>+</sup>, 403 [M+K]<sup>+</sup>, 330.

*O,O*-二乙基- $\alpha$ -苯基- $\alpha$ -(4-乙氧基苯甲酸酯基)-甲基膦酸酯(**C5**): 无色粘稠物, 产率 78%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.08 (d,  $J=4.0$  Hz, 2H, ArH), 7.58 (d,  $J=4.0$  Hz, 2H, ArH), 7.38~7.28 (m, 3H, ArH), 6.94~6.91 (m, 2H, ArH), 6.37 (d,  $^2J_{\text{P-CH}}=6.6$  Hz, 1H, CH), 4.16~3.96 (m, 6H, 3OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.44~1.41 (m, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.26~1.18 (m, 6H, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR  $\delta$ : 164.70 (C=O), 133.74, 132.03, 128.66, 128.63, 128.48, 128.46, 127.87, 127.82, 121.41, 114.25, 71.38 (d,  $^1J_{\text{P-CH}}=168$  Hz, CH), 63.76, 63.42, 63.22 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.44, 16.30, 14.63; <sup>31</sup>P NMR  $\delta$ : 17.92; MS  $m/z$ : 393 [M+H]<sup>+</sup>, 415 [M+Na]<sup>+</sup>, 431 [M+K]<sup>+</sup>.

*O,O*-二乙氧基- $\alpha$ -苯基- $\alpha$ -(4-氯苯甲酸酯基)-甲基膦酸酯(**C6**): 无色粘稠物, 产率 77%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.08 (d,  $J=4.0$  Hz, 2H, ArH), 7.59 (d,  $J=4.0$  Hz, 2H, ArH), 7.46~7.43 (m, 2H, ArH), 7.39~7.28 (m, 3H, ArH), 6.31 (d,  $^2J_{\text{P-CH}}=6.8$  Hz, 1H, CH), 4.74~4.71 [m, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.69~4.60 [m, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.33~1.28 [m, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.20~1.18 [m, 3H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.10~1.08 [m, 3H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; <sup>13</sup>C NMR  $\delta$ : 164.26 (C=O), 139.96, 133.55, 131.28, 128.91, 128.75, 128.73, 128.42, 128.40, 128.18, 128.13, 127.97, 72.44 (d,  $^1J_{\text{P-CH}}=172$  Hz, CH), 72.15, 72.05 [OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 24.20, 24.15, 23.78, 23.47; <sup>31</sup>P NMR  $\delta$ : 15.61; MS  $m/z$ : 411 [M(35)+H]<sup>+</sup>,

413 [M(37)+H]<sup>+</sup>, 433 [M(35)+Na]<sup>+</sup>, 435 [M(37)+Na]<sup>+</sup>, 381, 315, 241. Anal. calcd for C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>ClO<sub>5</sub>P: C 60.63, H 6.69, N 7.44; found C 60.49, H 6.74, N 7.33.

### 1.3 *O,O*-二烷基- $\alpha$ -苯基- $\alpha$ -(吡啶甲酸酯基)-甲基膦酸酯(**C7~C9**)的合成及数据表征

冰浴下, 在装有搅拌子的 25 mL 圆底烧瓶中称取 Ph<sub>3</sub>P (0.39 g, 1.5 mmol)和 C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (0.36 g, 1.5 mmol)密封并插上 N<sub>2</sub> 球, 用针筒抽去烧瓶中的少量氧气, 注入干燥过的 15 mL 1,2-二氯乙烷, 反应 1 h. 在另一个装有搅拌子的 50 mL 圆底烧瓶中加入  $\gamma$ -吡啶甲酸(0.12 g, 1.0 mmol), 化合物 **A** (1.0 mmol), 密封并插上 N<sub>2</sub> 球, 用针筒抽去烧瓶中的少量氧气, 注入 0.4 mL Et<sub>3</sub>N 和 20 mL 干燥过的 1,2-二氯乙烷, 让反应物全部溶解, 再把 25 mL 圆底烧瓶中的反应液慢慢注入, 冰浴下反应 24 h. 反应溶液滤去三乙胺盐, 减压浓缩滤液中的 1,2-二氯乙烷, 并加入 30 mL 乙醇. 此溶液用 0.5 mol/L HCl 酸化至 pH 为 1~2, 乙醚洗涤两次除去有机相, 水相用 4% NaOH 调 pH 至 11~12, 二氯甲烷萃取产物, 有机相浓缩, 干燥, 常压柱层析[V(石油醚): V(乙酸乙酯)=2:1], 即得产物. 化合物 **C7** 是已知结构<sup>[14]</sup>, 无色粘稠物, 产率 84%.

*O,O*-二乙基- $\alpha$ -苯基- $\alpha$ -(吡啶甲酸酯基)-甲基膦酸酯(**C8**): 白色固体, 产率 71%. m.p. 105~107 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.70 (d,  $^2J=2.8$  Hz, 2H, PyH), 7.86 (d,  $^2J=2.4$  Hz, 2H, PyH), 7.51~7.43 (m, 2H, ArH), 7.30~7.27 (m, 3H, ArH), 6.30 (d,  $^2J_{\text{P-CH}}=6.6$  Hz, 1H, CH), 4.05~3.89 (m, 4H, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.18~1.09 (m, 6H, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR  $\delta$ : 163.57 (C=O), 150.62, 136.54, 132.76, 129.02, 128.59, 128.06, 127.89, 127.80, 127.20, 127.14, 122.97, 72.41 (d,  $^1J_{\text{P-CH}}=169$  Hz, CH), 63.48, 63.92 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.37, 16.25; <sup>31</sup>P NMR  $\delta$ : 16.82; MS  $m/z$ : 350 [M+H]<sup>+</sup>, 372 [M+Na]<sup>+</sup>, 388 [M+K]<sup>+</sup>, 245, 318.

*O,O*-二异丙基- $\alpha$ -苯基- $\alpha$ -(吡啶甲酸酯基)-甲基膦酸酯(**C9**): 无色粘稠物, 产率 64%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.79 (d,  $J=2.4$  Hz, 2H, PyH), 7.91 (d,  $J=2.4$  Hz, 2H, PyH), 7.57~7.55 (m, 2H, ArH), 7.37~7.28 (m, 3H, ArH), 6.29 (d,  $^2J_{\text{P-CH}}=6.8$  Hz, 1H, CH), 4.70~4.65 [m, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.61~4.56 [m, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.29~1.20 [m, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.16~1.11 [m, 3H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.06~1.04 [m, 3H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; <sup>13</sup>C NMR  $\delta$ : 163.73 (C=O), 150.74, 136.68, 133.08, 133.06, 128.95, 128.92, 128.48, 128.46, 128.19, 128.13, 122.95, 72.93 (d,  $^1J_{\text{P-CH}}=172$  Hz, CH), 72.27, 72.13 [OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 24.20, 24.11, 23.77, 23.45; <sup>31</sup>P NMR  $\delta$ : 14.96; MS  $m/z$ : 378 [M+H]<sup>+</sup>, 400 [M+Na]<sup>+</sup>, 416 [M+K]<sup>+</sup>, 318, 295. Anal. calcd

for  $C_{19}H_{24}NO_5P$ : C 60.47, H 6.41, N 3.71; found C 60.66, H 6.30, N 3.33.

#### 1.4 化合物 C1 的晶体结构测定

化合物 C1 从 *V*(二氯甲烷):*V*(石油醚)=10:1 的混合溶剂中培养得到无色透明单晶, 选取大小为 0.42 mm×0.19 mm×0.11 mm 的单晶, 在 Bruker APEX 面碳衍射仪上收集数据, 测定温度为 20 °C, 采用经石墨单色化的 Mo K $\alpha$  射线( $\lambda=0.71073$  Å)和  $\omega/2\theta$  扫描方式收集衍射点, 在  $2.48^\circ < \theta < 25.00^\circ$  范围内共收集到 3871 个衍射点, 其中 2947 个为独立可观察衍射点 [ $I > 2\sigma(I)$ ]. 采用 SHELXL-97 程序用直接法解出非氢原子坐标, 并用全矩阵最小二乘法(SHELXL-97)程序<sup>[15,16]</sup>进行修正, 对非氢原子采用各向异性热参数, 对氢原子采用各向同性热参数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成

根据文献报道<sup>[11]</sup>的方法, 以氨水作为反应的碱催化剂, 在水溶液中 *O,O*-二烷基磷酸酯与苯甲醛进行 Pudovik 反应, 合成得到原料 *O,O*-二烷基- $\alpha$ -苯基- $\alpha$ -羟基甲基磷酸酯(A). 4-取代苯甲酰氯是由相应的 4-取代苯甲酸与过量的二氯亚砷在 80 °C 回流 2~5 h 后得到的. 无水无氧操作条件下, A 与 4-取代苯甲酰氯反应失去一分子 HCl, 并由缚酸剂 Et<sub>3</sub>N 捕获, 得到化合物 C1~C6. 化合物 C7~C9 的合成是由三苯基磷和六氯乙烷在无氧无水的条件下由稍加修改的文献<sup>[17]</sup>方法进行反应得到的.

### 2.2 *O,O*-二烷基- $\alpha$ -苯基- $\alpha$ -(取代芳基甲酸酯基)-甲基磷酸酯的磷谱 <sup>31</sup>P NMR 分析

本文所涉及的 *O,O*-二烷基- $\alpha$ -苯基- $\alpha$ -(取代芳基甲酸酯基)-甲基磷酸酯衍生物分子通式如表 1 所示, 从表中可以看出化合物不同取代基(R<sup>1</sup>)和苯环上不同取代基(或吡啶环)(X)对它们在磷谱上的化学位移都有影响. 例

如, 当 X 的取代基相同时, R<sup>1</sup> 由给电子性较小(CH<sub>3</sub>)到给电子性较大[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]变化时, 化合物的磷谱化学位移往高场移动. 当 R<sup>1</sup> 的取代基相同时, 化合物 C1 与化合物 C4 对比, 因为乙氧基是强给电子基团, 通过诱导效应, 反而使的磷原子周围的电子云密度降低, 从而磷谱的化学位移向低场移动, 在另一组化合物 C2 和 C5 表现出相同的变化规律. 但是, 化合物 C3 与化合物 C6 对比, 因为氯是吸电子基团, 通过诱导效应, 反而使的磷原子周围的电子云密度升高, 从而磷谱的化学位移向高场移动.

表 1 磷酸酯衍生物的通式及磷谱位移值( $\delta$ )  
Table 1 Phosphorus chemical shift ( $\delta$ ) of the compounds

X	R <sup>1</sup>		
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
CH	20.10 (C1)	17.65 (C2)	15.82 (C3)
COEt/CCl	20.40 (C4)	17.92 (C5)	15.61 (C6)
N	19.25 (C7)	16.82 (C8)	14.96 (C9)

### 2.3 化合物质谱裂解规律分析

表 2 列出化合物 C2, C5 和 C8 加钠离子的电喷雾多级质谱碎片离子及相对丰度. 从表 2 中可以看出, 化合物一般容易先失去一分子乙烯得到 e 碎片离子 [M-28]<sup>+</sup> 或失去一分子环氧乙烷形成 f 碎片离子 [M-44]<sup>+</sup>, 接着, f 碎片离子会在电喷雾质谱的轰击下再失去一分子乙烯得到 g 碎片离子 [M-72]<sup>+</sup>. 另外的两个碎片离子 i ( $m/z=211$ ) 和 j ( $m/z=195$ ) 在化合物 C2, C5 和 C8 中都有出现, 它们可能的碎片结构如图 1 所示. 但是, 碎片离子 h 无法经过分子离子简单的价键断裂得到, 而是一个重排的离子峰. 它的重排路径是通过钠离子螯合了磷酸酯基上的氧原子和羰基上的氧原子形成一个七元环的中间体<sup>[18~20]</sup>, 再通过磷酸上的氧原子进攻羰基上的碳而形成

表 2 化合物 C2, C5 和 C8 加钠离子的电喷雾多级质谱碎片离子及丰度 [M=M<sub>w</sub>+23]

Table 2 ESI-MS/MS of [M+Na]<sup>+</sup> ions of compounds C2, C5 and C8 [M=M<sub>w</sub>+23]

Compd. (M <sub>w</sub> )	母离子 $m/z$	子离子 $m/z$ (%)					
		e	f	g	h	i	j
C2 (348)	371	343 (29)	327 (2)	299 (5)	265 (12)		195 (88)
	343			299 (13)		211 (22)	195 (100)
C5 (392)	415	387 (40)	371 (20)	343 (15)	309 (14)		195 (80)
	387			343 (27)		211 (8)	195 (45)
C8 (349)	372	344 (10)	328 (45)	300 (3)	266 (5)		195 (13)
	344			300 (4)		211 (10)	195 (53)

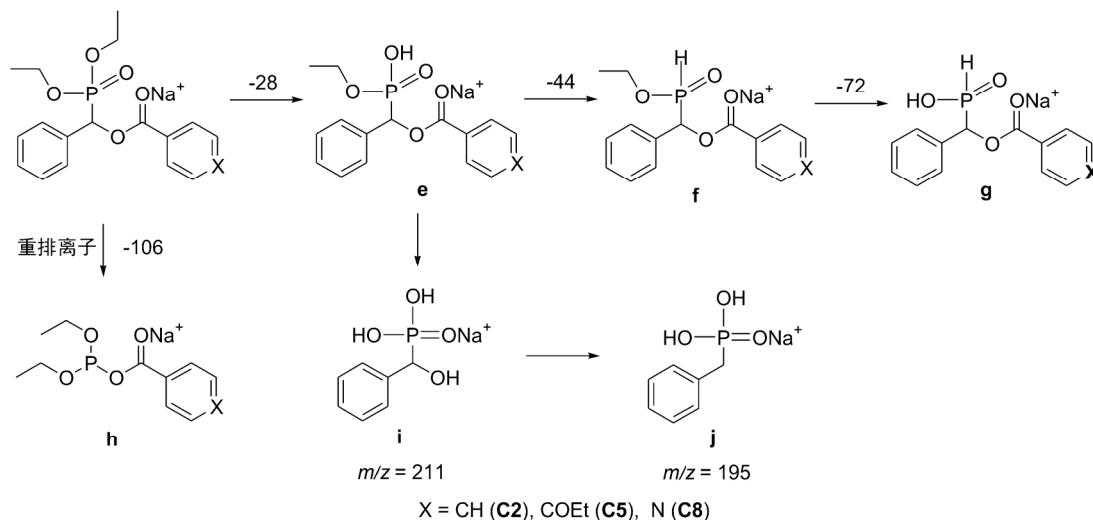


图 1 化合物 C2, C5 和 C8 的加钠离子在电喷雾质谱中的碎裂途径

Figure 1 Fragmentation pattern obtained from the product ion scan of the sodiated adducts from compounds C2, C5 and C8

成五元环中间体, 五元环的破裂伴随着 P—C 键和 C—O 键同时断裂, 释放出一个中性苯甲醛分子, 从而得到重排离子 h (如图 2 所示)。

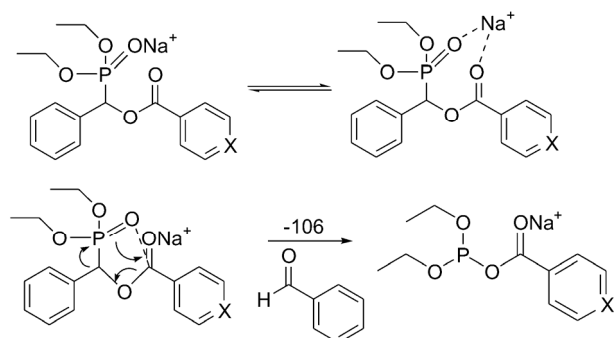


图 2 形成离子 h 的可能重排机制

Figure 2 Possible rearrangement mechanism of the product ions h

## 2.4 晶体结构

化合物 C1 的分子晶体结构如图 3 所示. C1 的晶体属于正交晶系, 空间群为  $Pbca$ , 晶胞参数:  $a=9.400(2)$  Å,  $b=10.739(2)$  Å,  $c=31.821(7)$  Å,  $V=3212.2(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $F(000)=1365$ . 最终的偏离因子  $R_1=0.060$ ,  $wR_2=0.178$ ,  $w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0984P)^2 + 0.4253P]$ , 这里  $P=(F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ,  $\Delta\rho_{\max}=0.42$  e·Å<sup>-3</sup>,  $\Delta\rho_{\min}=-0.41$  e·Å<sup>-3</sup>,  $S=1.04$ . 单晶 X 射线分析表明, sp<sup>3</sup> 杂化的四配位磷原子 P(1) 位于正四面体的“中心”, 和周边原子的键长分别是 P(1)—O(2)=1.558(1) Å, P(1)—O(3)=1.553(3) Å, P(1)—O(1)=1.447(2) Å 和 P(1)—C(1)=1.810(4) Å, 键角分别是 O(1)—P(1)—O(3)=109.8(2)°, O(1)—P(1)—O(2)=

115.9(2)°, O(3)—P(1)—O(2)=107.1(2)°, O(1)—P(1)—C(1)=115.7(8)°, O(3)—P(1)—C(1)=100.3(9)° 和 O(2)—P(1)—C(1)=101.1(2)°. 分子中还存在两个苯环平面结构, 由 [C(2)~C(7)] 组成的平面其最小二乘平面方程是:  $7.058x + 2.185y - 19.993z = -3.887$ ; 而由 [C(9)~C(14)] 组成的平面其最小二乘平面方程是:  $1.879x + 4.950y + 27.514z = 15.983$ , 这两个最小二乘平面的夹角是 107.4(3)°. 分子间通过范德华力作用, 进行二维和三维的空间排列. 其它数据见 CCDC 620767 (从 deposit@ccdc.cam.ac.uk 或 www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html 获得).

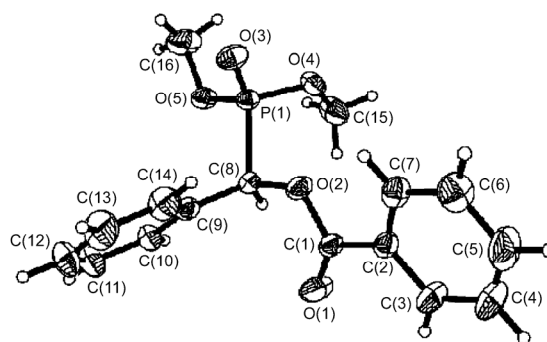


图 3 化合物 C1 的分子结构

Figure 3 ORTEP drawing of the molecular structure C1

## References

- Hudson, H. R.; Yusuf, R. O.; Matthews, R. W. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2008**, *83*, 1527.
- Shi, D.-Q.; Wei, J.; Tan, X.-S. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*, 1602 (in Chinese).

- (石德清, 魏佳, 谭效松, 有机化学, **2005**, *25*, 1602.)
- 3 Delombaert, S.; Erion, M. D.; Tan, J.; Blanchard, L.; Elchehabi, L.; Ghai, R. D.; Sakane, Y.; Berry, C.; Trapani, A. *J. J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 498.
- 4 Guo, Y.-C.; Wang, X.-F.; Ding, Y. *Acta Crystallogr. E* **2008**, *64*, o384.
- 5 Yang, S.; Song, B.-A.; Wu, Y.-L.; Jin, L.-H.; Liu, G.; Hu, D.-Y.; Lu, P. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, *24*, 1292 (in Chinese).  
(杨松, 宋宝安, 吴扬兰, 金林红, 刘刚, 胡德禹, 卢平, 有机化学, **2004**, *24*, 1292.)
- 6 Fang, H.; Fang, M.-J.; Liu, X.-X.; Xu, P.-X.; Zhao, Y.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*, 466 (in Chinese).  
(方华, 方美娟, 留筱夏, 许鹏祥, 赵玉芬, 有机化学, **2005**, *25*, 466.)
- 7 Martin, M. B.; Arnold, W.; Heath, H. T. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1999**, *263*, 754.
- 8 Carlone, A.; Bartoli, G.; Bosco, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4504.
- 9 Yamagishi, T.; Yokomatsu, T.; Suemune, K.; Shlbuya, S. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *55*, 12125.
- 10 McCombit, H.; Sauaders, B. C. *J. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 380.
- 11 Walsh, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3023.
- 12 Bouillet, F. T.; Foucaud, A. *Synthesis* **1982**, 165.
- 13 He, H.-W.; Liu, X.-F.; Zhou, Q.-C.; Sun, R.-F.; Liu, Z.-J. *Chin. J. Pestic. Sci.* **1999**, *1*, 90 (in Chinese).  
(贺红武, 刘绪峰, 周青春, 孙仁富, 刘钊杰, 农药学报, **1999**, *1*, 90.)
- 14 Takaki, K.; Itono, Y.; Nagafuji, A.; Naito, Y.; Shishido, T.; Takehira, K.; Makioka, Y.; Taniguchi, Y.; Fujiwara, Y. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 475.
- 15 Sheldrick, G. M. *SHELXL97*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- 16 Bruker *SMART* (Version 5.628), *SAINT* (Version 6.45) and *SHELXTL* (Version 6.12), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2001**.
- 17 Appel, R.; Halstenbery, J. *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2374.
- 18 Chen, J.; Chen, Y.; Niu, Y.-L.; Fu, H.; Zhao, Y.-F. *J. Mass Spectrom.* **2002**, *37*, 934.
- 19 Fu, H.; Li, Z.-L.; Zhao, Y.-F.; Tu, G.-Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 291.
- 20 Chen, J.; Chen, Y.; Jiang, Y.-Y.; Fu, H.; Xin, B.; Zhao, Y.-F. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, *15*, 1936.

(Y0909092 Zhao, X.; Zheng, G.)