

GC-MS 法区分 ω -唑烯化合物的位置异构体

石德清* 刘学军

(南开大学元素有机化学研究所 天津 300071)

吴田捷**

(华中师范大学分析测试中心 武汉 430070)

[摘要]用 GC-MS 法区分了 1-取代苯基-5-(苯并三氮唑基)-1-戊烯的顺反异构体及位置异构体,解释了产生位置异构化的原因,并且定量测定了顺反异构体及位置异构体的相对含量。

关键词:GC-MS ω -唑烯 位置异构体

唑类化合物由于具有优良的内吸杀菌活性,在植物保护中发挥了很大的作用^[1]。有专利^[2,3]报道分子中含有碳碳双键的唑类化合物具有较强的杀菌活性或植物生长调节活性,我们对一类 ω -唑烯化合物研究^[4,5,6]表明,这类化合物同样表现出较好的杀菌活性或植物生长调节活性。在实验中,当我们采用溴化-4-(1,2,3-苯并三氮唑基)-1-丁基三苯磷与芳香醛的 Wittig 反应合成 ω -唑烯时,得到了四个异构体,由于难于用柱层析的方法将这四个异构体分开,故得到的为异构体的混合物,因此不能用 ¹H-NMR 和 IR 将它们区分,但我们利用 GC-MS 能将它们很好地加以区分,解释了产生 4 个异构体的原因是由于苯并三氮唑的位置异构化,并定量测定了该反应的位置异构化程度。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

¹H³¹P-NMR 在 XL-200 型、200MHz 核磁共振仪上进行;GC-MS 在美国 HP5988A GC-MS 上进行。所用试剂均为国产(或进口)化学纯或分析纯。

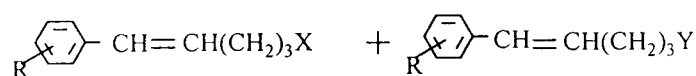
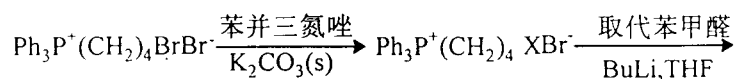
1.2 实验材料与实验条件

1-取代苯基-5-(苯并三氮唑)-1-戊烯合成^[6]

GC-MS 条件:美国 HP5988A GC-MS,采用 12m $\times$ 0.2mm $\times$ 0.33 μ m 交联石英毛细管柱,以 5%交联苯基甲基硅油为液相,柱温 160—250 $^{\circ}$ C 程升,速率 5 $^{\circ}$ C/min,进样口温度 250 $^{\circ}$ C,连接口温度 270 $^{\circ}$ C,载气为氮气,流速 15mL/min,柱前压 10PSI,分流方式进样,分流比为 15:1,质谱电离方式为 EI,离子源聚焦电压为 4V,电子能量 70eV,发射电流 400 μ A,电子倍增器电压 1800V,总离子流扫描质量数范围为 40—400amu,溶剂停留时间 1.5min。

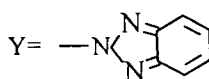
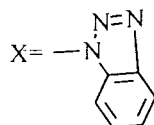
* 1996-10-18 收

** 通讯联系人



(第二对异构体)

(第一对异构体)



1.3 实验程序

将经过 Wittg 反应获得的 ω -唑烯,在完全相同条件下进行 GC MS 定量分析,先通过 GC 将异构体分开,然后对反应产物总离子流图中出现的峰的质谱图进行分析,并用计算机进行归一化处理,再计算出各异构体的相对含量,异构体的顺反式由 $^1\text{H-NMR}$ 和 GC-MS 共同确定。

2 结果与讨论

2.1 目标产物顺反异构体的确定

在我们所给的色谱条件下,所有样品均能够得到很好的分离,色谱图上均出现四个峰。由于产物只有一个碳碳双键,说明除了顺反异构体外,必然存在位置异构体。色谱图上前两个峰的色谱保留时间在 4.0—5.9min,其质谱图完全相同,后两个峰也同样如此

表 1 两对异构体的质谱裂解离子的丰度及质荷比

R	第一对异构体 (色谱保留时间 4.0—5.9min)	第二对异构体 (色谱保留时间 6.0—7.8min)
o-Cl	297(M), 268(8%), 143(100%), 128, 115	297(M), 268(30%), 234(100%), 206, 159, 115
p-CH ₃	277(M), 249(5%), 158, 143(100%)	277(M), 248(88%), 220(100%), 157, 115, 77
p-F	281(M), 162, 147(100%)	281(M), 253(80%), 224, 157, 109(100%)
H	263(M), 143, 129(100%), 91	263(M), 234(91%), 206, 143, 115, 91(100%)
3,4-Cl	332(M), 304(5%), 177(100%), 142, 104	332(M), 304(61%), 275, 269, 159, 115, 77

注:1、括号内 M 表示该化合物的分子离子峰。

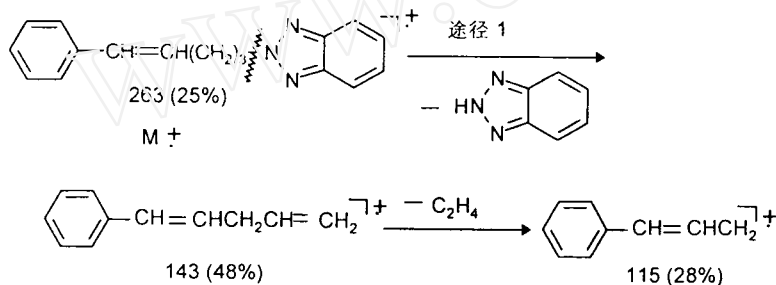
2、括号内百分比为该碎片离子的丰度。

(其色谱保留时间在 6.0—7.8min), 但前两个峰的质谱图与后两个峰的质谱图有很大的不同(见表一), 这说明前两个峰为一对顺反异构体(因为顺反异构体的质谱图是相同的), 同样后两个峰也是一对顺反异构体, 这两对异构体又互为位置异构体; 我们利用 $^1\text{H-NMR}$ 测得产物中第一与第三个峰中两个烯氢的偶合常数在 9.5—12.6 Hz 之间, 第二与第四个峰两个烯氢的偶合常数在 14—16.5 Hz; 由于反式烯氢的偶合常数比顺式烯氢的偶合常数大, 所以可知第一与第三个峰为顺式异构体, 第二与第四个峰为反式异构体(第一个峰指色谱图上保留时间最小的峰)。

2.2 通过质谱裂解方式确定其位置异构体

从表一可以看出, 这两对异构体的质谱裂解方式是不同的, 是由于它们结构不同引起的, 第二对异构体很容易发生脱 N_2 裂解[即产生 $\text{M}-28(29)$ 峰]和 $\text{M}-57$ 峰, 而第一对异构体则没有这种裂解方式(见表二), 故我们认为第一对异构体为苯并三氮唑 2 位氮烷基化产物, 第二对异构体为 1 位氮烷基化产物, 因为只有 1 位氮烷基化产物才容易发生脱 N_2 裂解; 下面以化合物 $\text{R}=\text{H}$ 为例来分析其可能的质谱裂解方式:

途径 1 为 2-N 烷基化产物(第一对异构体)可能的裂解方式:



1-N 烷基化产物(第二对异构体)可能的裂解方式除了途径 1 外, 还包括途径 2:

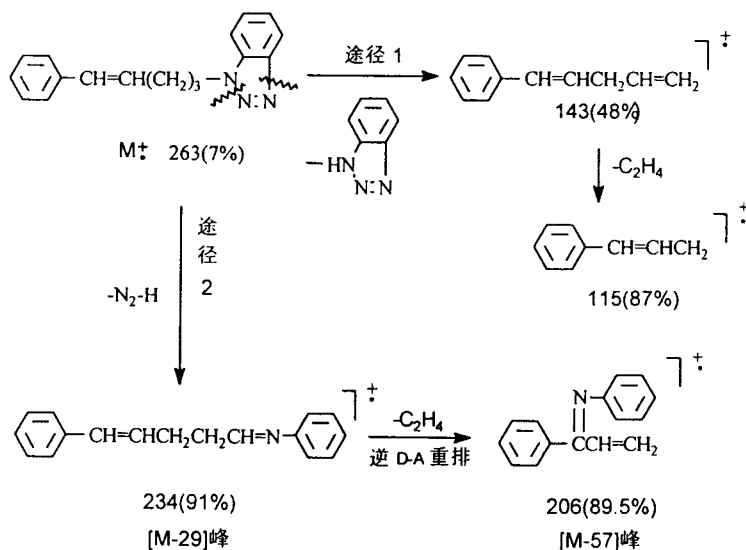


表 2 两对异构体中 M-28(29)和 M-57 碎片峰的相对丰度(百分比)

R	第一对异构体 (色谱保留时间 4.0—5.9min)		第二对异构体 (色谱保留时间 6.0—7.8min)	
o-Cl	8	0	30	36.9
p-CH ₃	5	0	88	100
p-F	0	0	80	95
H	0	0	91	89.5
3,4-Cl	5	0	61	88

2.3 通过 GC-MS 确定 ω -唑烯位置异构体的相对含量及其立体化学

利用计算机对色谱图上四个峰的峰面积进行归一化处理,就可以得到每对顺反异构体的顺反比(即 Z/E 值)及位置异构体的相对含量。如第一个峰面积与第二个峰面积之比即第一对异构体的 Z/E 值,同样第三个峰面积与第四个峰面积之比即为第二对异构体的 Z/E 值。第一对异构体的峰面积之和与第二对异构体的峰面积之和的比值即为两对位置异构体的相对含量。其数值列于表三中。

表 3 两对异构体的相对含量及其立体化学

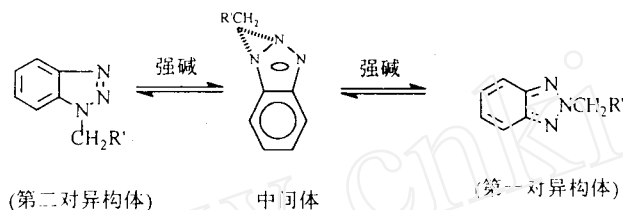
R	第一对异构体的 Z/E 值	两对异构体的相对含量	第二对异构体的 Z/E 值
H	42.5 : 57.5	48.8 : 51.2	42.6 : 57.4
p-Cl	47.6 : 52.4	54.3 : 45.7	34.9 : 65.1
o-Cl	21 : 79	80.6 : 19.4	58.8 : 41.2
m-Cl	55.5 : 44.5	53.2 : 46.8	52.3 : 47.7
2,4-2Cl	57.8 : 42.2	42.2 : 57.8	54.3 : 45.5
3,4-2Cl	57.8 : 42.2	54.8 : 45.2	50.2 : 49.8

从表三可以看出,无论第一对异构体还是第二对异构体,其 Z/E 值均接近 1 : 1,即立体选择性不好,原因可能是苯并三氮唑基体积较大,不易于亲核进攻叶立德的中心原子,因而按 Maryanoff 的活泼型磷叶立德末端亲核基团与中心磷原子成环的机理^[8],则立体选择性不好。

从表三还可看出,这两对异构体的相对含量亦接近 1 : 1,说明了苯并三氮唑在 1 位氮和 2 位氮原子发生异构化程度相当。

2.4 产生位置异构化的原因

产生位置异构化的原因有两种可能：一，在第一步反应中含溴季磷盐与苯并三氮唑反应生成 1-位与 2-位氮烷基化的两种季磷盐，继而与芳香醛发生 Wittig 反应生成四个异构体；二，在第一步反应中只生成一种季磷盐，在第二步与芳香醛发生 Wittig 反应过程中氮原子上再发生位置异构化生成四个异构体。根据我们的实验结果，排除了第一种可能，因为得到的季磷盐的 ^{31}P -PMR 为一单峰，化学位移为 21.294ppm，同时 ^1NMR 数据也表明不可能有两种季磷盐。所以我们认为可能先发生 Wittig 反应生成 1-位氮取代的 ω -唑烯，然后在强碱性条件下，1-位氮取代产物发生氮异构化生成 2-位氮取代产物，其异构化过程可表示为：



(其中 $\text{R} = (\text{CH}_2)_2 \text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$)

这一结论与文献^[7]基本相符。至于为什么在第一步反应中含溴季磷盐与苯并三氮唑反应不发生位置异构化而生成两种季磷盐，可能是由于反应的碱性太弱；探索苯并三氮唑产生位置异构化的真正原因的工作我们仍在继续。

参 考 文 献

- 1 陈文. 内吸杀菌剂的近况, 农药, 1988, 27(2): 37
- 2 Hutt J, Mugnier J, Pepin R et al. Preparation of 2-benzylidene-1-(azolylmethyl) cycloalkanols and analogs as agrochemical fungicides, 1990, EP, 378 953
- 3 Schulz G, Santer H, Reissenweler G et al. Azole compounds and fungicides and fungicides containing them, 1986, U S Pat, 4 626 544
- 4 丁明武, 石德清, 肖文精等. Wittig 反应的研究 XXI, ω -唑烯类杀菌剂的合成, 应用化学, 1995, 12(1): 9
- 5 丁明武, 石德清, 肖文精等. Wittig 反应的研究 XXIII—1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-6-芳基-5-己烯基酮的合成生物活性, 高等学校化学学报, 1995, 16(9): 1396
- 6 Ding Mingwu, Shi Deqing, Xiao wenjing et al. Studies On The Wittig Reaction (XXII): A Convenient Synthesis of ω -Azolylalkyltriphenyl Phosphonium Salts and Their

- Stereoselectivity in the Wittig Reaction, Phosphorous, Sulfur, and Silicon, 1995, 102: 59
- 7 Sparatore F, LaRotonda M I, Paglietti G et al. Benzotriazole derivatives active on plant growth Part I: Preparation, characterization and correlation between chemophysical properties and structure Farmaco, Ed Sci 1978, 33(12)901-23 (Ital)
- 8 Maryanoff B E, Reitz A B. The Wittig Olefination and Modification Involving Phosphoryl-stabilized Carbanions, Stereochemistry, Mechanism, and Selected Synthetic Aspects, Chemical Reviews, 1989, 89(4):871

Analysis of Stereoisomers of ω -Azolylalkene Compounds by GC-MS

Shi Deqing, Liu Xuejun

(Institute of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjing 300071, China)

Wu Tianjie

(Center of Analysis and Testing, Central China Normal University,
Wuhan 430070, China)

Received 1996-10-18

Abstract

Stereoisomers of 1-substituted phenyl-5-(benzotriazolyl)-1-pentene were distinguished from each other by GC-MS, the reason of isomerization was also discussed. In addition, the amount of isomers of ω -azolylalkene was determined.

Key Words: GC-MS, ω -azolylalkene, Stereoisomers