

234. Les spectres de RMN. et de masse de quelques dérivés chlorés du méthylbutane et de substances avoisinantes

par B. Willhalm, A. F. Thomas, M. Stoll et E. G. E. Hawkins

(24 VII 63)

Dans le mémoire précédent¹⁾ nous nous sommes penchés sur la chimie des produits obtenus à partir du trichlorométhyl-2-butanol-2 (XIV). Ici, nous nous proposons d'exposer quelques observations portant sur les spectres RMN. et de masse de ces substances et d'autres qui leur sont analogues.

La préparation des substances examinées a été déjà décrite, soit par l'un de nos deux groupes^{1) 2)}, soit (dans le cas des trichloropropènes) par d'autres auteurs³⁾. Avant la prise des spectres, chaque composé a été purifié par chromatographie en phase gazeuse. Par ce procédé nous avons pu séparer les isomères *cis* et *trans* du trichloro-1,2,4-méthyl-3-butène-2 (**7** et **8**), présents également dans le trichloro-2,3,4-méthyl-3-butène-1 (**9**) (lequel a été obtenu²⁾ par déshydrochloration du tétrachloro-1,2,3,4-méthyl-2-butane (**12**)). Nous n'avons pu séparer l'isomère *cis* (**7**) du produit **9** à cause de leurs temps de rétention trop rapprochés, et l'échantillon de **9** employé pour les spectres de RMN. et de masse contient environ 6% de **7**.

Les résultats de nos déterminations sur les spectres de RMN. sont exposés dans le tableau 1. Sur la liste donnée, les structures des composés **2**, **3**, **9**, **10**, **11** et **12**, et d'un mélange de **7** et **8**, ont déjà été établies de manière adquate^{2) 3)}, et les chiffres indiqués pour **1**, **4**, **5** et **6** sont suffisants pour justifier les formules attribuées. Pour le choix de la formule en *cis* dans le composé **7** et en *trans* dans le **8**, nous nous sommes basés sur la plus proche équivalence des groupes CH₂Cl du composé **8**, comme en témoigne la proximité de leurs deux signaux. Ceci est d'ailleurs en accord avec le temps de rétention sur colonnes à l'huile de silicone, plus élevé pour le composé **8** que pour le **7**. En ce qui concerne le composé **9**, les deux atomes d'hydrogène de son groupe chlorométhyle sont clairement dissemblables (système *AB*), ce qui implique une certaine barrière énergétique à la rotation libre de la liaison C-CH₂Cl. Il faut noter le déplacement du signal du groupe méthyle de ce composé vers un champ plus faible, l'action combinée du chlore adjacent et du groupe chlorovinyle plus éloigné provoquant un blindage aussi puissant que celui créé par une double liaison. Dans le composé **11**, la triple dégénérescence du signal attribuable au proton vinylique est encore compliquée par un faible couplage supplémentaire à travers 4 liaisons. Le composé **12** offre deux signaux caractéristiques de groupes méthyle tertiaires dans une proportion d'environ 55 à 45, ainsi qu'une région très complexe de 25 à 30 signaux situés entre 3,4 et 4,6 ppm. Il nous semble que la présence d'un mélange d'isomères *thréo* et *érythro* fournit la meilleure explication de ces données.

¹⁾ A. F. THOMAS, E. PALLUY, B. WILLHALM & M. STOLL, *Helv.* **46**, 2089 (1963).

²⁾ E. G. E. HAWKINS & M. D. PHILPOT, *J. chem. Soc.* **1962**, 3204.

³⁾ R. JACOB, *Bull. Soc. chim. France* [5] **7**, 581 (1940).

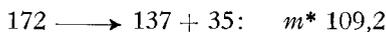
Tableau 1. Spectres de RMN,

Composé	Signal (ppm rel. à Me ₄ Si)	Dégénérescence	J (c/s) (approx. de 1er ordre)	Allocation
1 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CCl}_2$ CH ₃	1,98			CH ₃ -C= H ₂ C=CH- (cis + trans)
	5,25	2	11	
	5,32	2	18	
	6,86	4	29	
2 $\text{ClCH}_2-\text{C}=\text{CCl}_2$ CH ₃	2,01			CH ₃ -C= -CH ₂ -C=
	4,20			
3 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CCl}_3$ CH ₃	2,17	2	1,5	CH ₃ -C= H ₂ C=C<
	5,07	4	1,5	
	5,75			
4 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCCl}_3$ CH ₂	1,22	3	7,5	-CH ₂ CH ₃ H ₂ C=C<
	2,53	4 (+2)	7,5 (1,0)	
	5,13	3	1,0	
	5,88			
5 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CCCl}_3$ CH ₃	1,95			CH ₃ -C= CH ₃ -CH=
	1,56	2	6,5	
	5,22	4	6,5	
6 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ CH ₂ Cl	1,12	3	7,5	-CH ₂ CH ₃ -CH ₂ Cl
	2,44	4	7,5	
	4,21			
7 $\begin{array}{c} \text{ClCH}_2 \quad \text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,02			CH ₃ -C= ClCH ₂ -C= ClCH ₂ -C=
	4,12			
	4,30			
8 $\begin{array}{c} \text{ClCH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	2,02			CH ₃ -C= ClCH ₂ -C= ClCH ₂ -C=
	4,20			
	4,24			
9 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	1,88			CH ₃ -CCl -CH ₂ Cl H ₂ C=
	3,66	2	11	
	4,04	2	11	
	5,58	2	2	
	5,64	2	2	

Tableau 2. Spectres de masse des oléfines chlorées. (Les chiffres s'appliquent au pourcentage du plus important fragment)

Substance	Pic moléculaire	Perte de												
		CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	HCl	CH ₂ Cl	C ₂ H ₄ Cl	HCl ₂	CH ₃ Cl ₂	C ₂ H ₃ Cl ₂	C ₂ H ₅ Cl ₂	CH ₄ Cl ₃		
M = 158														
2	$\text{CH}_2\text{Cl}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CCl}_2$	1,7	—	100	—	3,0	—	58	4,8	8,0	—	—	35	
3	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CCl}_3$	1,6	—	100	—	2,7	—	50	4,8	7,0	—	—	34	
M = 172														
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})_2\text{CH}=\text{CH}_2$	10	4,5	—	100	1,7	32	17	19	28	20	18	63	16
5	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})_2$	19	5,8	—	100	1,7	6,4	8,5	20	5,8	12	7	66	9,3
6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})=\text{CHCl}$	44	12	11	100	3,5	96	27	33	34	31	28	85	26
7	$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$	31	—	—	100	20	47	15	35	20	25	5,4	93	29

Le spectre de masse du trichlorométhyl-2-butène-2 (**5**) nous a servi d'exemple, et de son étude détaillée nous ferons découler celle des autres composés. Ce produit **5** offre les fragments les plus caractéristiques à m/e 137, 101 et 65⁴). Le pic moléculaire I à m/e 172 est relativement faible; l'ion perd un atome de chlore pour donner le fragment II, et on peut dès lors envisager la formation, par élimination 1,4 de HCl, d'un ion III dérivé du cyclobutène (m/e 101), et qui, par élimination d'une deuxième molécule de HCl, aboutirait au cation cyclopentadiényle (IV) (m/e 65). Cette explication s'appuie pour chaque étape de la dégradation sur la présence des pics métastables:

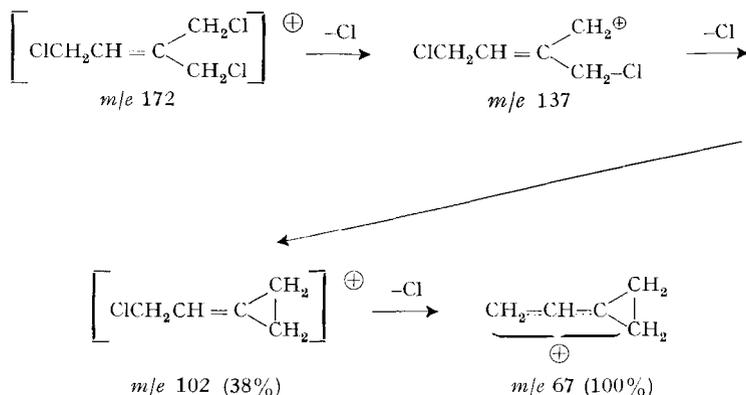


ainsi que sur l'observation du spectre de masse du trichlorométhyl-2-butène-2-d₄ (V). L'ion II deutéré (m/e 141) perd HCl pour donner le cyclobutène (III) deutéré, [C₅H₂D₄Cl]⁺ (m/e 105), confirmant ainsi cette élimination en 1,4. Le cyclopentadiényle-d₃ (m/e 68) résulte ensuite de la perte de DCl.

Le tableau 2 indique les fragments les plus importants observés pour les composés non-saturés, dont nous avons déjà étudié les spectres de RMN.

L'existence d'un atome de chlore à chaque extrémité de la chaîne et d'une double liaison entre C-2 et C-3 facilite l'élimination de HCl en 1,4 directement à partir de l'ion moléculaire, et l'on trouve ainsi dans les composés **7**, **8** et **11**, des fragments à m/e 136 en plus des pics habituels. Le composé **9**, qui représente le produit de réarrangement allylique de **7** et **8**, se dégrade de façon similaire. Le pic moléculaire du dichloro-1,1-méthyl-2-butadiène-1,3 (**1**) est déjà à ce stade et la dégradation qui suit mène à l'ion cyclopentadiényle selon les étapes discutées plus haut.

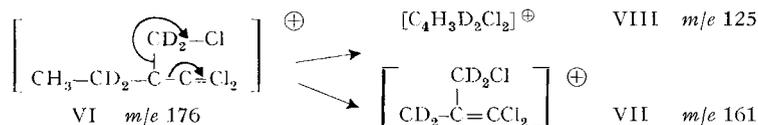
Le composé **11** subit la dégradation normale, mais, en plus des fragments donnés dans le tableau 2, il s'en trouve d'autres venant d'une dégradation plus importante et qui résulte probablement de la perte de deux atomes de chlore, accompagnée de la



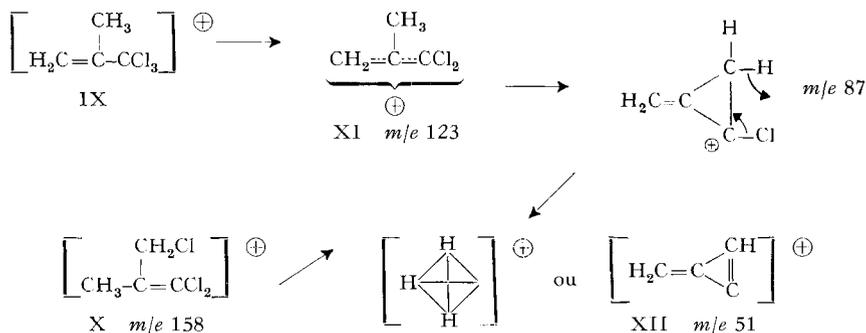
⁴) La distribution isotopique des divers fragments contenant du chlore correspond bien à l'abondance naturelle de cet élément; voir p. ex. J. H. BEYNON, *Mass Spectrometry*, p. 298 (Elsevier, 1960); K. BIEMANN, *Mass Spectrometry*, p. 66 (McGraw-Hill, 1962).

formation d'un cyclopropane, dégradation confirmée par la présence des pics métastables à m/e 75,9 (137 \rightarrow 102) et à 44,0 (102 \rightarrow 67):

Le dichloro-1,1-chlorométhyl-2-butène-1 (**6**) offre, à côté des pics attendus à 137, 157, etc., un pic très intense à m/e 123 qui correspond à l'élimination du groupe CH_2Cl . Celle-ci est prouvée par la présence d'un pic métastable entre m/e 88 et 89 et par le spectre de masse du produit deutéré VI. Nous pouvons être certains que le deutérium se trouve dans les positions indiquées parce que la composition isotopique est identique pour l'ion moléculaire et le fragment $(M-15)^+$. Le fragment $(M-51)^+$ (**VIII**) correspond donc bien à la perte de CD_2Cl . La scission d'une liaison vinylique peut s'expliquer par la présence des 3 atomes de chlore qui tendent à affaiblir la liaison à rompre.

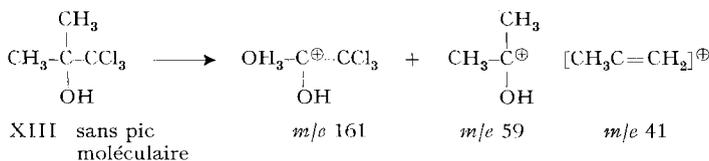


La dégradation observée dans le trichlorométhyl-2-propène-1 (**IX**) qui donne l'ion C_4H_3^+ (**XII**) pouvant être de structure tétraédrique ou cyclopropénique, pourrait s'expliquer selon le schéma suivant:



Il est évident que le spectre de masse du dichloro-1,1-chlorométhyl-2-propène-1 (**X**) sera très semblable, puisque la perte du chlore donne le même ion **XI**.

Les spectres de masse de la chlorétone (**XIII**) et de son homologue en C_5 (**XIV**) (tableau 3) sont caractérisés par des fragments résultant de la scission des liaisons autour du carbone quaternaire:



Le fragment le plus abondant de **XIV** se trouve à m/e 43 (le même fragment apparaît aussi dans le spectre de la chlorétone (**XIII**), mais son importance est moindre); il s'agit du groupe $[\text{COCH}_3]^+$ provenant du fragment de m/e 73, puisqu'il est associé à

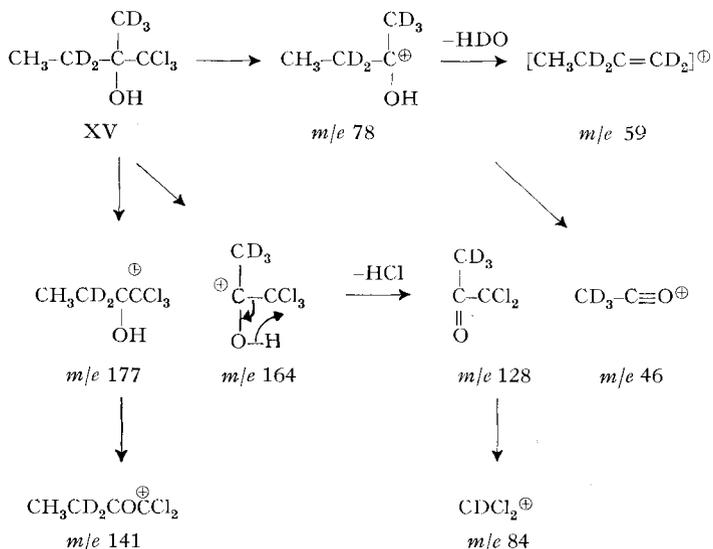


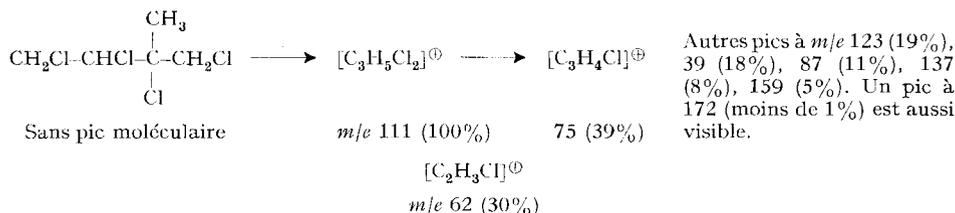
Tableau 3. Spectres de masse de la chlorétone et du trichlorométhyl-2-butanol-2

Substance (sans pic moléculaire)	Perte de						
	CH ₃ M-15	C ₂ H ₅ M-29	CH ₄ Cl M-51	C ₂ H ₅ Cl M-65	HCl ₂ M-71	C ₂ H ₄ OCl M-79	C ₃ H ₆ OCl M-93
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCCl}_3 \\ \\ \text{OH} \\ (M = 176) \end{array}$	11	—	29	—	8,1	11	7,8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCCl}_3 \\ \\ \text{OH} \\ (M = 190) \end{array}$	3,1	33	7,6	60	4,2	3,6	16

Substance (sans pic moléculaire)	Perte de					
	C ₂ H ₅ Cl ₂ M-99	C ₄ H ₈ OCl M-107	CCl ₃ M-117	CH ₄ CCl ₃ M-133	CCl ₃ OH ₂ M-135	C ₂ H ₆ CCl ₃ M-147
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCCl}_3 \\ \\ \text{OH} \\ (M = 176) \end{array}$	22	—	100	50	22	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCCl}_3 \\ \\ \text{OH} \\ (M = 190) \end{array}$	13	9,1	83	—	49	100

un pic métastable à m/e 25,5 et se trouve déplacé à m/e 46 dans le spectre du produit deutéré XV. L'origine d'autres fragments est aussi évidente d'après l'étude de ce dernier spectre (v. p. 2105).

Le spectre de masse du tétrachlorobutane (**12**) ressemble au dernier type mentionné en ce que la dégradation est gouvernée par la scission au niveau de l'atome de carbone quaternaire selon le schéma suivant :



Nous tenons à remercier M. A. MELERA, de la «VARIAN A.G.», Zürich, de discussions intéressantes.

Partie expérimentale. - Les appareils utilisés ont déjà été décrits¹⁾.

La chromatographie gaz-liquide est effectuée dans les conditions décrites¹⁾; voici les temps de rétention relatifs non encore donnés (rapportés au temps de rétention du benzène comme unité):

<i>cis</i> -trichloro-1,2,4-méthyl-3-butène-2 (7)	2,54
<i>trans</i> -trichloro-1,2,4-méthyl-3-butène-2 (8)	2,76
trichloro-2,3,4-méthyl-3-butène-1 (9)	2,50
dichloro-3,4-chlorométhyl-2-butène-1 (10)	1,99
dichloro-1,4-chlorométhyl-2-butène-2 (11)	3,07
tétrachloro-1,2,3,4-méthyl-2-butane (12)	3,71

d_5 -1,1,1,3,3-Trichlorométhyl-2-butanol-2. Préparé par la méthode décrite¹⁾ à partir de la butanone-2- d_5 ⁵⁾, ce produit contient 18,9% d_5 , 38,5% d_4 , 30% d_3 , 10,9% d_2 et 1,5% d_1 .

d_4 -1,1,1,3-Trichlorométhyl-2-butène-2. Préparé par déshydratation du produit précédent au moyen du chlorure de thionyle¹⁾, il contient 24% d_4 , 42% d_3 , 26% d_2 , 8% d_1 .

Le réarrangement de ce composé aussi bien par voie thermique que sur colonne d'oxyde d'aluminium neutre¹⁾ donne le d_2 -3,3-dichloro-1,1-chlorodéutériométhyl-2-butène-1, qui contient 25% d_4 , 42% d_3 , 26% d_2 , 7% d_1 .

SUMMARY

The NMR. and mass spectra of some chlorinated methylbutenes, methylbutanes and related substances derived from isobutane have been measured. Plausible mechanisms for the principal fragmentation processes have been obtained by deuteration studies.

Laboratoires de Recherches
(Direction: D^r M. STOLL)
FIRMENICH & C^{ie}, Genève

THE DISTILLERS COMPANY LIMITED,
Research Department,
Development Division
Great Burgh, Epsom, Surrey

⁵⁾ V. J. SHINER & S. CROSS, J. Amer. chem. Soc. 79, 3599 (1957).