

- [4] *H. Muhr, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **37**, 403 (1954).  
 [5] *J. L. Bretón, J. Delgado & A. G. Gonzáles*, *Chemistry & Ind.* **1959**, 513; *A. G. Gonzáles, J. L. Bretón-Funes & J. D. Benítez*, *Anales real Soc. españ. Física Quím.* **56 B**, 85 (1960); *Chem. Abstr.* **54**, 1957, (1960).  
 [6] *P. Studer, S. K. Pavanaram, C. R. Gavilantes, H. Linde & K. Meyer*, *Helv.* **46**, 23 (1963).  
 [7] *W. Schnelle & B. Tollens*, *Liebigs Ann. Chem.* **271**, 61 (1892).  
 [8] *R. Tschesche, G. Snatzke, J. Delgado & A. G. Gonzales*, *Liebigs Ann. Chem.* **663**, 157 (1963).  
 [9] *S. Spengel, E. Hauser, H. H. A. Linde, A. X. Vaz & K. Meyer*, *Helv.* **50**, 1893 (1967).  
 [10] *S. Rangaswami & T. Reichstein*, *Helv.* **32**, 939 (1949).  
 [11] *T. Reichstein & E. Weiss*, «The sugars of cardiac glycosides», *Advances Carbohydrate Chem.* **17**, 65–120 (1962), bes. p.99 usw., u. frühere Lit. daselbst.  
 [12] *H. P. Sigg, Ch. Tamm & T. Reichstein*, *Helv.* **36**, 985 (1953).  
 [13] *M. L. Lewbart, W. Wehrli & T. Reichstein*, *Helv.* **46**, 505 (1963), bes. Tab. 5.  
 [14] *A. Windhaus & G. Stein*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **61**, 2436 (1928).  
 [15] a) *A. Meyrat & T. Reichstein*, *Pharmac. Acta Helv.* **13**, 135 (1948); b) *F. Šantavý & T. Reichstein*, *Helv.* **31**, 1655 (1948); c) *H. Hauenstein, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **36**, 87 (1953); d) *Ch. Tamm & J. P. Rosselet* (Struktur), *Helv.* **36**, 1309 (1953).  
 [16] *J. Stanek, M. Černý, J. Kocourek & J. Pačák*, «The Monosaccharides», Academic Press, New York, London 1963 (Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prag), p. 50 etc.  
 [17] *W. Klyne*, *Proc. Biochem. Soc.* 288-th Meet., *Biochem. J.* **47**, xli (1950).  
 [18] *E. Fischer*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 2985 (1894); **28**, 1158 (1895).  
 [19] *E. Fischer, M. Bergmann & D. Rabe*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **53**, 2362 (1920).  
 [20] *G. Spiteller*, *Z. analyt. Chem.* **197**, 1 (1963).  
 [21] *P. Hauschild-Rogat, Ek. Weiss & T. Reichstein*, *Helv.* **50**, 2299 (1967).  
 [22] *G. R. Duncan*, *J. Chromatogr.* **8**, 37 (1962).  
 [23] *M. Pesez*, *Ann. pharmac. franc.* **10**, 104 (1952).

## 210. Spectres de masse des composés organiques

5<sup>e</sup> communication<sup>1)</sup>

### Perte de méthane et d'éthylène à partir des ions butyle

par Rémy Liardon et Tino Gäumann

Institut de Chimie-Physique, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne

(28 VI 71)

*Summary.* The loss of methane and ethylene in the mass-spectrometric fragmentation of different isomeric butyl ions which originate from butyl halides has been studied. The different carbon atoms in *n*-butyl are already equivalent after  $10^{-7}$  s, whereas the statistical distribution of the hydrogen atoms within the molecule can only be observed for the metastable peaks. A protonated cyclobutane structure is proposed as an intermediate product in the fragmentation of the *n*-butyl ion. The fragmentation of this model has been simulated by a computer. This allows prediction as to the time-scale of fragmentation. The comparison of this model fragmentation with that of isomeric butyl ions shows that, even in the decay of the tertiary butyl ion, the formation of the proposed rearranged cyclic structure competes favorably with the direct fragmentation.

**1. Introduction.** – Au cours de deux travaux précédents [1] [2], nous avons démontré que les ions du type alkyle, quoique formés la plupart du temps de manière spécifique à partir de paraffines marquées au deutérium, se décomposent générale-

<sup>1)</sup> 4<sup>e</sup> communication, voir [1].

ment de façon tout à fait statistique. De cela on peut donner plusieurs explications: Les atomes d'hydrogène et de deutérium pourraient se déplacer en profitant de la acune que constitue la valence inutilisée de l'un des atomes de carbone. Une autrel possibilité serait que les ions alkyle se réarrangent en une forme plus stable que la structure originale et qu'au cours de cette transformation les atomes de deutérium se trouvent répartis de manière aléatoire. Toutefois, seule une détermination expérimentale permet de trancher entre ces hypothèses. C'est ainsi que nous nous sommes attachés à l'étude d'un cas relativement simple: l'ion  $C_4H_9^+$ . Pour ce travail, les iodures ou bromures de butyle s'avèrent particulièrement appropriés. Sous bombardement électronique, il y a facilement rupture de la liaison halogène-carbone avec formation d'un ion butyle. Ainsi le spectre de masse de ces composés correspond-il presque exclusivement à la fragmentation de cet ion. En marquant les molécules de départ de différentes manières au deutérium ou au  $^{13}C$ , on doit pouvoir tirer de leur fragmentation des indices permettant de reconstituer le mécanisme de dégradation.

Nous avons toutefois commencé par examiner les spectres d'échantillons non marqués des quatre isomères du  $C_4H_9^+$ . Une estimation du taux de fragmentation

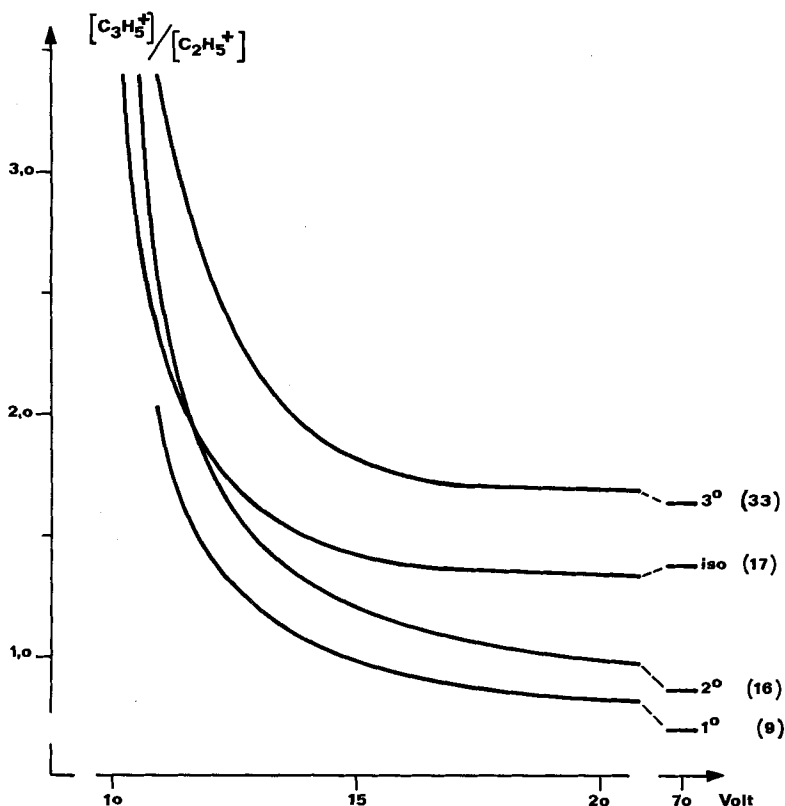
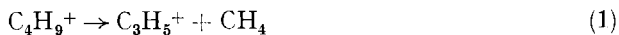


Fig. 1. Variation de la répartition des produits de fragmentation des ions butyle en fonction de l'énergie des électrons et de la structure de l'ion précurseur

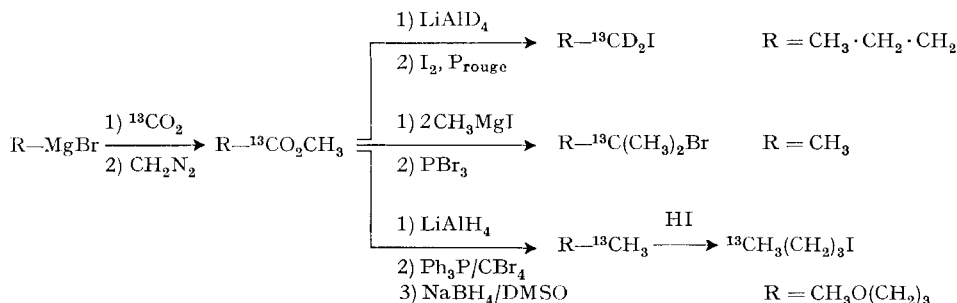
En parenthèses la répartition pour les pics métastables

montre qu'à 70 eV, 60 à 65% des ions butyle formés dans la source se décomposent avant de parvenir sur le collecteur. L'importance de cette fraction ne dépend que très peu de la structure originale des ions  $C_4H_9^+$ . Les spectres métastables montrent que le schéma de décomposition est le même, quelle que soit la structure de départ. On a essentiellement les réactions (1) et (2):



On constate cependant que l'abondance relative des produits de ces réactions dépend de la nature de l'ion précurseur. Dans les spectres normaux et métastables, la contribution de la réaction (2) est plus importante pour l'ion primaire que pour le tertiaire, ainsi que le montre la figure 1. On ne peut toutefois en conclure de manière définitive que les ions précurseurs ont des structures différentes, car il peut s'agir également d'une différence d'énergie interne. Il convient du reste de citer ici deux travaux dont les conclusions peuvent paraître contradictoires. *Munson* [3], dans le cadre d'une étude effectuée sur l'ionisation chimique, a montré que les ions *n*-butyle et isobutyle présentent une différence de réactivité lors de l'addition sur une double liaison. Selon les conclusions de l'auteur, ceci implique deux structures. *Davis, Williams & Yeo* [4] ont de leur côté étudié les spectres métastables d'ions butyle marqués. Les résultats indiquent que, quelle que soit la structure initiale, après quelques microsecondes, l'ion précurseur s'est réarrangé. La répartition des produits de décomposition est en effet toujours statistique. Dans les deux cas les auteurs n'ont considéré qu'une partie du problème, l'un d'eux s'occupant des réactions qui ont lieu durant le temps de séjour des ions dans la source, alors que les autres n'étudient que les décompositions tardives intervenant pendant le parcours des ions dans le spectromètre. Pour notre part, nous avons fait en parallèle les deux types d'observations et tenté d'établir un modèle rendant compte de toutes les données expérimentales.

**2. Partie expérimentale.** – Les substances marquées au  $^{13}C$  ont été synthétisées selon le schéma esquissé ci-dessous, avec des rendements (calculés à partir de  $^{13}CO_2$ ) de l'ordre de 20–25% :



La préparation des échantillons deutériés passait par des chemins classiques. La teneur en deutérium se situe entre 97 et 99,4% de la théorique. Etant donné la faible quantité d'isomères isotopiques, nous n'avons généralement pas tenté de corriger les spectres. Pour la synthèse des échantillons marqués au  $^{13}C$ , nous avons utilisé un carbonate de Ba enrichi à environ 55%. Les chiffres des distributions des fragments ont été corrigés en fonction de l'abondance naturelle du  $^{13}C$  et ensuite rapportés à une concentration de 100% de  $^{13}C$  dans la position marquée. Les conditions expérimentales pour l'obtention des spectres ont déjà été décrites [2].

3. *n*-Butyle. – Le premier cas étudié est celui de l'ion primaire. Les mesures ont été faites sur les échantillons suivants:

bromo-1-butane-1-<sup>13</sup>C, 1-d<sub>2</sub>  
 bromo-1-butane-1-d<sub>2</sub>  
 bromo-1-butane-2-d<sub>2</sub>  
 iodo-1-butane-4-<sup>13</sup>C

Les résultats sont donnés dans les tableaux 1 et 2. Dans le cas de l'ion marqué d'un

Tableau 1. Répartition des fragments neutres de l'ion CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>13</sup>CD<sub>2</sub><sup>+</sup>

spectre métastable		spectre normal	
calc. <sup>a)</sup>	obs.	obs.	
21%	25%	CH <sub>4</sub>	} 26,5% ± 0,7 <sup>b)</sup>
49%	54%	CH <sub>3</sub> D + <sup>13</sup> CH <sub>4</sub>	
26%	19%	CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub> + <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> D	
4%	2%	<sup>13</sup> CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	
} ← CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>13</sup> CD <sub>2</sub> <sup>+</sup> →		<sup>13</sup> CH <sub>4</sub>	9%
		<sup>13</sup> CH <sub>3</sub> D	11%
} ← CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>13</sup> CD <sub>2</sub> <sup>+</sup> →		<sup>13</sup> CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	7%
		CH <sub>4</sub>	34%
		CH <sub>3</sub> D	32%
} ← CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>13</sup> CD <sub>2</sub> <sup>+</sup> →		CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	8%
		<sup>13</sup> CCH <sub>4</sub>	13%
} ← CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>13</sup> CD <sub>2</sub> <sup>+</sup> →		<sup>13</sup> CCH <sub>3</sub> D	21%
		<sup>13</sup> CCH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	22%
} ← CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>13</sup> CD <sub>2</sub> <sup>+</sup> →		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	18%
		C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> D	19%
		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	7%
14%	13%	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	} 56% ± 1
42%	42%	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> D + <sup>13</sup> CCH <sub>4</sub>	
36%	33%	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> D <sub>2</sub> + <sup>13</sup> CCH <sub>3</sub> D	} 44%
8%	12%	<sup>13</sup> CCH <sub>3</sub> D <sub>2</sub>	

a) Calculé sur la base d'une fragmentation statistique.

b) Chaque valeur est la moyenne de trois mesures, l'erreur étant donnée par l'écart-type  $\sigma/\sqrt{n}$ .

Tableau 2. Répartition des fragments neutres de l'ion <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>

		Spectre normal	Spectre métastable
<sup>13</sup> CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	→	<sup>13</sup> CH <sub>4</sub>	24,7%
		CH <sub>4</sub>	75,3%
	→	<sup>13</sup> CCH <sub>4</sub>	54,4%
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	45,6%

<sup>13</sup>C en position 1, le spectre normal indique qu'environ 25% de cet isotope sont éliminés lors de la réaction (1), alors que c'est près de 50% qui s'en vont avec la molécule d'éthylène lors de la réaction (2). Ces valeurs correspondent à une décomposition statistique de l'ion butyle, c'est-à-dire au cas où tous les atomes de carbone sont équivalents. Or, on voit que les atomes de deutérium (placés sur le <sup>13</sup>C) peuvent changer de place avec des hydrogènes. Le spectre métastable ne fournit pas de renseignement direct dans ce cas, étant donné qu'il n'est pas possible de distinguer les transitions correspondant à la formation de deux fragments tels que CH<sub>3</sub>D et <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>. Toutefois, par un calcul en retour, on constate que la répartition des transitions correspond globalement à une élimination quasi-statistique du <sup>13</sup>C et du deutérium (Tableau 1). La même observation a été faite par Davis *et al.* [4]. La répartition des fragments neutres dans la molécule marquée en position 4 avec <sup>13</sup>C confirme cette

observation (Tableau 2). Néanmoins, la distribution des deux types de méthanes formés lors de la fragmentation directe n'est pas entièrement statistique, ce qui montre que l'on a un certain pourcentage de formation du méthane à partir de la position 4. Il faut rapprocher ces constatations de celles qu'on peut tirer des spectres des échantillons marqués seulement avec du deutérium (Tableau 3). Le point impor-

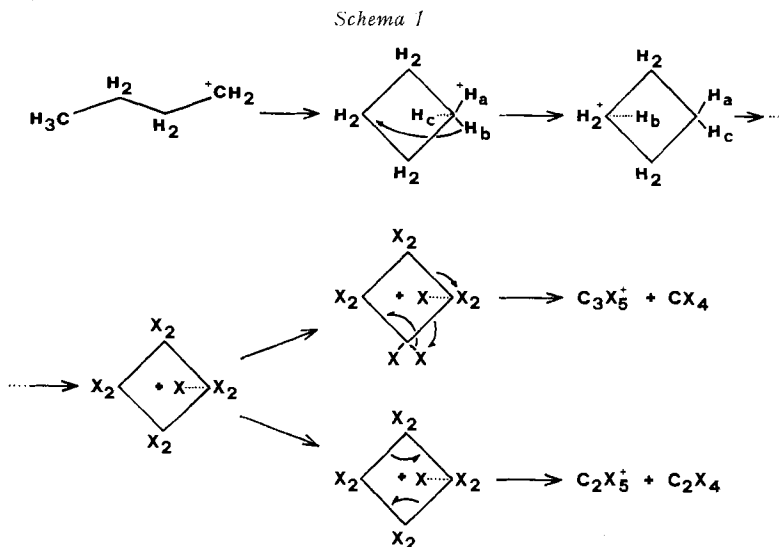
Tableau 3. Répartition des fragments neutres des ions  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CD}_2^+$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}_2^+$

	Spectre normal	Spectre métastable	Dist. statist.	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CD}_2^+$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_4 \\ \text{CH}_3\text{D} \\ \text{CH}_2\text{D}_2 \end{array} \right.$	40% $\pm$ 1	30% $\pm$ 2	28
		41	52	56
		19	18	16
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{D} \\ \text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2 \end{array} \right.$	26	32	28
		36	53	56
		36	15	16
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}_2^+$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_4 \\ \text{CH}_3\text{D} \\ \text{CH}_2\text{D}_2 \end{array} \right.$	39	29	28
		48	55	56
		13	16	16
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{D} \\ \text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2 \end{array} \right.$	26	26	28
		42	57	56
		32	17	16

tant est la nette différence qui existe entre la répartition mesurée dans le spectre normal et celle que fournissent les transitions métastables, cette dernière correspondant assez exactement à la distribution statistique. Ainsi la différence qui existe entre les ions butyle issus de molécules marquées en position 1 ou 2 a complètement disparu quelques microsecondes après l'impact électronique.

**4. Calcul d'un modèle.** – Sur la base de ces observations, nous avons construit un modèle susceptible de rendre compte des différents phénomènes. Nous admettons qu'aussitôt après leur formation, la plupart des ions butyle primaires se réarrangent en une structure où tous les atomes de carbone sont équivalents. Le faible pourcentage de décomposition directe montre que le réarrangement à quatre carbones est une réaction rapide (Tableau 1). En accord avec cette hypothèse on peut envisager deux modèles: une structure tétraédrique ou un carré plan. La première structure présente la difficulté que tous les atomes de carbone y sont tertiaires et qu'il ne reste ainsi que quatre valences libres pour les neuf atomes d'hydrogène que contient l'ion butyle. Avec la forme monocyclique le problème est moins compliqué: huit atomes d'hydrogène ou de deutérium trouvent place sur le cycle. Nous les appellerons «atomes périphériques». Quant au neuvième, on peut imaginer qu'il se fixe sur l'un des groupes méthylène, tout comme un proton se fixe sur une molécule de méthane pour donner un ion  $\text{CH}_5^+$ . Au cours de ce réarrangement les atomes de deutérium conservent leur position spécifique, mais les observations faites indiquent qu'il doit y avoir un certain mélange dont l'importance croît au cours du temps au point que, après quelques microsecondes, les atomes de deutérium sont répartis de manière tout à fait statistique. Il faut donc prévoir dans notre modèle un processus d'échange. On peut, par

exemple, concevoir que chacun des atomes de carbone contribue à tour de rôle à fixer le proton central. Ce dernier se déplace donc d'un carbone à l'autre. On admettra d'autre part qu'à l'occasion de ces migrations un échange puisse intervenir au niveau des trois hydrogènes fixés sur le carbone momentanément pentavalent, de sorte que ce n'est pas toujours le même atome qui se déplace à l'intérieur du cycle, selon le schéma suivant :



On comprend dès lors que la répartition des produits de décomposition de cet ion butyle réarrangé dépende du nombre d'échanges ayant eu lieu avant la réaction. Ce modèle explique donc la différence observée entre le spectre normal et le spectre métastable.

Un modèle n'est vraiment satisfaisant que s'il permet une confrontation quantitative de la théorie avec l'expérience. On peut simuler le comportement de la structure envisagée par un ordinateur en se servant de la méthode de Monte-Carlo. Voici comment nous opérons: L'ion butyle réarrangé est symbolisé pour l'ordinateur par des cellules prenant les valeurs 0 et 1 (fig. 2). Par définition, 0 représente un atome d'hydrogène, et 1, un atome de deutérium. Les huit premières cellules correspondent aux atomes périphériques, tandis que la neuvième représente le proton central. Un certain nombre d'échanges sont alors effectués sur ce modèle. Pour cela l'ordinateur choisit de façon aléatoire un nombre  $r_1$  entre 1 et 8 et détermine ainsi la position de la cellule dont il échange alors le contenu avec celui de la neuvième. Lorsque toutes ces permutations ont été effectuées, l'ordinateur simule la décomposition de l'ion butyle, selon la réaction (1) par exemple. A nouveau sur la base de nombres  $r_2$  et  $r_3$  choisis au hasard, il détermine la position du groupe méthylène et des deux atomes d'hydrogène qui sont éliminés simultanément sous la forme d'une molécule de méthane. L'ordinateur identifie alors le contenu en isotope lourd de cette molécule.

Tout ce processus d'échange et de décomposition est répété sur un grand nombre d'échantillons; on obtient de la sorte pour un nombre d'échanges donné la répartition moyenne des produits de décomposition. Quant au mécanisme de fragmentation de

l'ion cyclique, nous avons essayé plusieurs modèles. Dans le cas de la réaction (1), celui qui donne les meilleurs résultats se résume ainsi: la molécule de méthane éliminée est formée d'un des groupes méthylène, de l'atome d'hydrogène central et d'un des

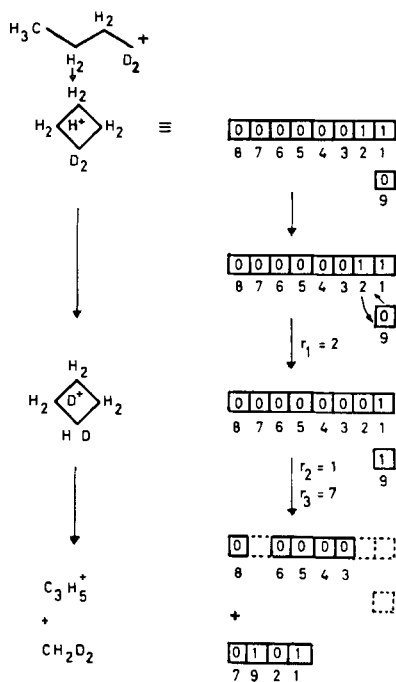


Fig. 2. Illustration de la simulation des déplacements d'hydrogène et de la décomposition du cyclobutane protoné selon la réaction (1)

atomes d'hydrogène voisins. Pour la réaction (2) nous admettons que la molécule d'éthylène est tout simplement formée de deux groupes méthylène voisins dans l'ion précurseur.

Le processus de simulation décrit nous permet de voir comment évolue la répartition des produits des réactions (1) et (2) en fonction du nombre d'échanges ayant eu lieu avant la décomposition. On peut décrire cette évolution par exemple en comparant pour chaque nombre d'échanges la distribution obtenue avec celle qu'on attend après un nombre infini de permutations. Pour cela, on calcule une grandeur qui se définit de la manière suivante:

$$\sigma = \sum_{i=0}^m (x_{i,n} - x_{i,\infty})^2,$$

où  $x_{i,n}$  représente la contribution du fragment  $i^2$ ) après  $n$  échanges. Les  $x_i$  sont exprimés en pourcent, c'est-à-dire que

$$\sum_{i=0}^m x_{i,n} = 100.$$

<sup>2)</sup> Nous distinguons les fragments, issus d'une réaction donnée, par le nombre  $i$  d'atomes de deutérium qu'ils contiennent;  $i$  est donc un nombre entier compris entre 0 et une valeur maximum  $m$ . Il est utilisé comme indice pour caractériser toute grandeur se rattachant au fragment en question.

$\sigma$ , qui a une valeur maximum lorsque les deux distributions présentent la plus grande divergence, c'est-à-dire lorsqu'aucun échange n'a encore eu lieu, doit tendre vers zéro lorsque  $n$  croît. C'est ce comportement qu'on retrouve sur la figure 3a qui illustre

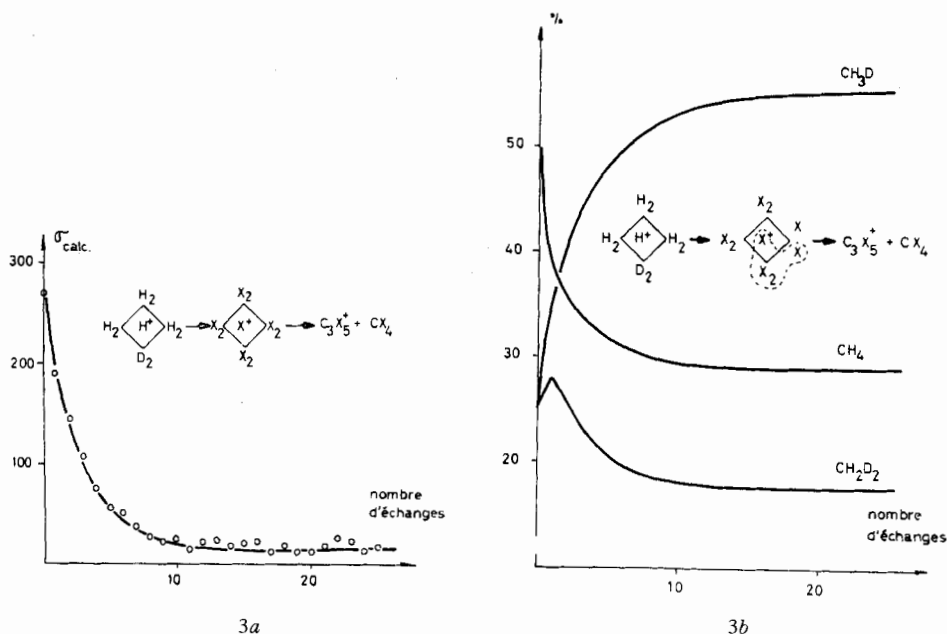


Fig. 3. a) Variation de  $\sigma$  en fonction du nombre d'échanges H–H et H–D, calculée sur la base des données de la simulation. b) Evolution de la répartition des produits de fragmentation des ions butyle cycliques déterminée par le procédé de simulation

les résultats obtenus avec l'ordinateur pour la réaction (1). Si la courbe n'atteint pas effectivement zéro, cela tient au fait que nous avons opéré sur un nombre limité d'échantillons, 1000 dans ce cas. La valeur minimale de  $\sigma_{\text{calc.}}$  correspond donc à la dispersion statistique des déterminations faites par l'ordinateur. Comme on le voit sur la figure, une dizaine d'échanges suffit pour que les atomes de deutérium soient dispersés de manière tout à fait aléatoire. La figure 3b montre mieux encore comment varie la répartition des fragments en fonction du nombre d'échanges dans le cas de la réaction (1), comment une distribution spécifique se transforme peu à peu en une distribution statistique.

Cependant, pour que notre modèle soit une représentation aussi fidèle que possible de la réalité, il faut y introduire encore un élément. Les ions précurseurs n'ont pas une probabilité uniforme de décomposition sur tout l'intervalle de temps séparant leur formation dans la source du spectromètre de leur détection sur le collecteur. *Ottinger* [5] et *Beckey* [6] ont montré qu'il y a au contraire une distribution continue de constantes de vitesse de décomposition. Si  $p(t)$  est la probabilité de décomposition de l'ion butyle au temps  $t$ , l'abondance des fragments  $i$  lors de cette réaction s'exprime par le relation

$$dH_i(t) = p(t) \cdot x_{i,n} \cdot dt$$



où  $n$  est le nombre d'échanges qui ont eu lieu dans l'ion précurseur avant la fragmentation. Nous admettons que  $n$  est proportionnel à  $t$ . En intégrant, on obtient

$$H_i(t) = \int_0^t p(t) \cdot x_{i,n} \cdot dt,$$

où  $H_i(t)$  représente la quantité des fragments  $i$  formés entre l'impact électronique et le temps  $t$ . Par normalisation des fonctions  $H_i$ , on obtient une nouvelle série de fonctions que décrivent l'évolution de la répartition des fragments au cours du temps:

$$x_i(t) = H_i(t) / \sum_{i=0}^m H_i(t).$$

Pour l'application numérique, nous nous sommes servis des valeurs mesurées par *Ottinger*, dans le cas de la décomposition de l'ion pentyle, comme estimation de la fonction  $p(t)$  (Fig. 4). Quant à la constante de vitesse d'échange dans l'ion butyle

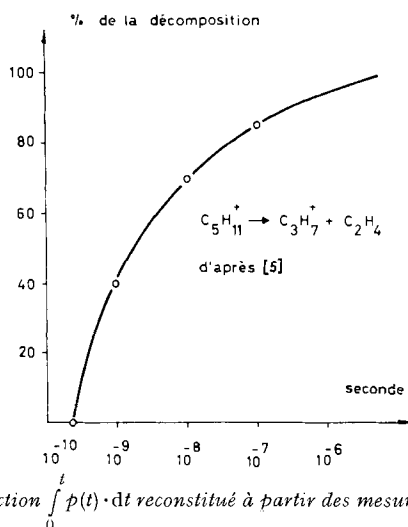


Fig. 4. Graphique de la fonction  $\int_0^t p(t) \cdot dt$  reconstitué à partir des mesures de Hertel & Ottinger [5]

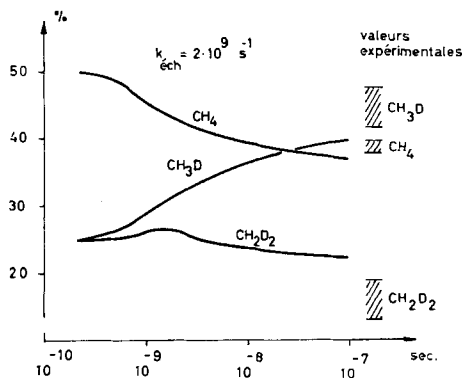


Fig. 5. Evolution au cours du temps de la répartition intégrée des produits de fragmentation des ions butyle cycliques

réarrangé, nous l'avons prise comme paramètre. Le résultat des calculs est illustré par la figure 5. On voit comment évolue la répartition des produits de la réaction (1) dans le cas d'un échantillon contenant deux atomes de deutérium. On peut remarquer qu'après environ  $10^{-7}$  s, ce qui correspond au temps de séjour moyen des ions dans la source, la distribution calculée ressemble beaucoup à la distribution expérimentale telle qu'on la mesure dans le spectre normal. Etant donné les approximations faites, il y a lieu d'être satisfait de cette concordance. En analysant, par ailleurs, la divergence existant entre les deux distributions, on voit qu'elle peut s'expliquer si l'on admet qu'une petite partie des ions butyle, ceux qui contiennent probablement le plus d'énergie interne, réagissent avant même que le réarrangement n'ait eu lieu. Ici, il convient de citer encore un fait expérimental. La figure 6 montre qu'au voisinage du

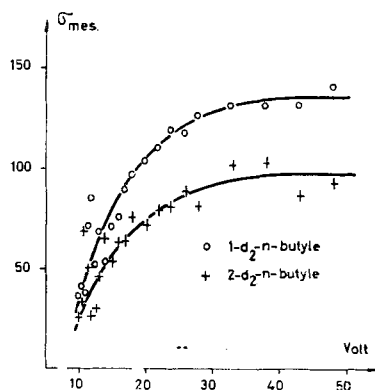


Fig. 6.  $\sigma$  expérimental mesuré en fonction de l'énergie des électrons pour deux échantillons de n-butyle deutérié

potentiel d'apparition, la répartition des fragments se rapproche de la distribution statistique, ce qui indique que le nombre moyen d'échanges précédant la réaction a augmenté. On en conclut que le phénomène de déplacement des atomes d'hydrogène dans l'ion cyclique doit être caractérisé par une énergie d'activation relativement faible et que par conséquent sa constante de vitesse ne dépend que peu de l'énergie interne de l'ion précurseur, contrairement à ce qui se passe pour la réaction de décomposition.

En résumé, le comportement des ions butyle primaires formés par bombardement électronique de molécules de bromo-1-butane peut être décrit de la manière suivante: la plupart des ions se réarrangent rapidement sous forme de cyclobutane protoné. Chacun des atomes de carbone contribue à tour de rôle à la fixation du proton, qui passe ainsi de l'un à l'autre, stabilisant de la sorte cet ion cyclique. Au cours de ces déplacements, des échanges entre atomes d'hydrogène peuvent avoir lieu. On peut estimer la fréquence de ces déplacements à environ  $2 \cdot 10^9$  s<sup>-1</sup>.

Un réarrangement de l'ion butyle a également été observé pour des réactions radiolytiques en phase gazeuse [7]. Les auteurs, en se basant sur l'analyse des produits finals, proposent parmi d'autres possibilités également une structure cyclique intermédiaire. Une comparaison directe est néanmoins difficile vu la grande différence des conditions expérimentales.

**5. *s*-Butyle et *t*-butyle.** – Il est intéressant de voir de quelle manière notre schéma s'applique à d'autres isomères du  $C_4H_9^+$ . Les résultats expérimentaux pour le *s*-butyle sont résumés par le tableau 4. Ils montrent que le temps à disposition

Tableau 4. Répartition des fragments neutres de l'ion  $CH_3 \cdot CD_2 \cdot (CD_3)CH^+$ 

	spectre normal	spectre métastable	distr. statistique	
$CH_3 \cdot CD_2 \cdot (CD_3)CH^+$	$\left\{ \begin{array}{l} CH_4 \\ CH_3D \\ CH_2D_2 \\ CHD_3 \\ CD_4 \end{array} \right.$	4%	1%	0,8%
		21	19	15,9
		37	49	47,6
		31	29	31,7
		7	2	3,9
	$\left\{ \begin{array}{l} C_2H_4 \\ C_2H_3D \\ C_2H_2D_2 \\ C_2HD_3 \\ C_2D_4 \end{array} \right.$	3	—	0,8
		21	—	15,9
		38	—	47,6
		30	—	31,7
		8	—	3,9

pour une fragmentation dans la source ne permet pas assez d'échanges H/D pour arriver à la distribution statistique de ces isotopes dans les fragments, tandis que la répartition des fragmentations métastables est statistique. L'intensité des pics métastables qui correspondent à une perte de  $C_2X_4$  est malheureusement trop faible pour nous permettre d'arriver à des conclusions valables. Le tableau 5 présente les résultats pour deux échantillons de l'ion *t*-butyle. Relevons que les valeurs obtenues pour le spectre normal de l'ion  $(CH_3)_3^{13}C^+$  correspond très exactement aux mesures faites par *Johnson & Langer* [8] sur le néopentane portant un  $^{13}C$  quaternaire. Ces valeurs

Tableau 5. Répartition des fragments neutres des ions  $(CH_3)_3^{13}C^+$  et  $CH_3(CD_3)_2C^+$ 

	Spectre normal		Spectre métastable	
	exp.	calc. a)	exp.	calc. b)
$(CH_3)_3^{13}C^+$	$\left\{ \begin{array}{l} ^{13}CH_4 \\ CH_4 \end{array} \right.$	$13\% \pm 2$		$19\% \pm 2$
		87		81
	$\left\{ \begin{array}{l} ^{13}CCH_4 \\ C_2H_4 \end{array} \right.$	$49\% \pm 1$		$53\% \pm 2$
		51		47
$\begin{array}{c} CD_3 \\   \\ CD_3-C^+ \\   \\ CH_3 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} CH_4 \\ CH_3D \\ CH_2D_2 \\ CHD_3 \\ CD_4 \end{array} \right.$	0	0	0
		17	19	6
		22	18	36
		41	40	47
	$\left\{ \begin{array}{l} C_2H_4 \\ C_2H_3D \\ C_2H_2D_2 \\ C_2HD_3 \\ C_2D_4 \end{array} \right.$	20	23	11
		0	—	0
		7	—	5
		31	—	31
		42	—	49
		20	—	15

a) Voir texte.

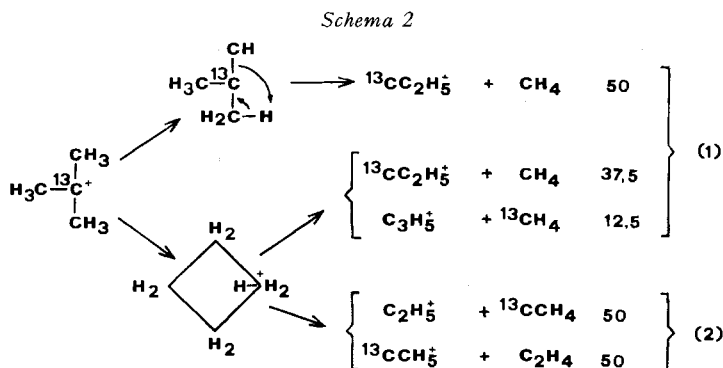
b) Calculé sur la base d'une fragmentation statistique.

indiquent que l'élimination du  $^{13}\text{C}$  est statistique lors de la réaction (2), mais non dans le cas de la réaction (1), quoiqu'une fraction non négligeable de cet isotope soit éliminée sous forme de méthane (13% représentent approximativement la moitié des 25% prévus par la statistique). Le spectre métastable est quelque peu différent. Ce sont maintenant 19% du  $^{13}\text{C}$  qui sont éliminés au cours de la réaction (1).

Pour comprendre ces résultats, nous concevons le schéma suivant: Les ions *t*-butyle formés après bombardement électronique peuvent être formellement divisés en deux catégories. Il y a d'une part ceux qui, du fait de l'énergie d'excitation élevée reçue lors de l'interaction avec l'électron incident, se décomposent rapidement et sans aucun réarrangement. La seule réaction possible est alors l'élimination d'une molécule de méthane (réaction (1)), au cours de laquelle le carbone tertiaire demeure sur le fragment  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ . Il est en effet exclu qu'une molécule d'éthylène soit formée directement à partir d'un précurseur ayant la forme d'un *t*-butyle<sup>3)</sup>. La seconde catégorie comprend les ions  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  relativement peu excités. Leur probabilité de décomposition étant plus petite que dans le premier cas, leur durée de vie s'en trouve accrue et ils ont le temps de se réarranger. Nous admettons que la nouvelle structure est, cette fois encore, un cycle protoné. A partir de là, nous retrouvons le schéma déjà vu pour l'ion primaire. Pour des raisons de stabilité relative et de complexité du réarrangement, on doit toutefois s'attendre à ce que la durée de vie de la forme réarrangée soit plus grande dans le cas du *t*-butyle et que le nombre moyen de déplacements des atomes d'hydrogène intervenant avant la fragmentation en soit accru d'autant.

Le fait que la réaction (1) possède deux mécanismes distincts est mis en évidence par l'analyse de la variation du rapport des ions  $^{13}\text{CC}_2\text{H}_5^+$  et  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  en fonction de l'énergie des électrons.

On constate en effet que ce rapport n'est pas constant et tend au contraire à diminuer lorsqu'on se rapproche du potentiel d'apparition (Fig. 7). C'est précisément ce qu'on attend si l'on admet que la contribution de la décomposition directe devient



<sup>3)</sup> Rappelons que *Meyerson & Grubb* [9] ont proposé, pour expliquer les observations de *Johnson & Langer* [8], une structure réarrangée sous forme de cyclopropane méthylé dans laquelle chacun des quatre atomes de carbone a la même probabilité de se trouver dans le cycle. Nous préférons pour notre part le cycle tétragonal qui explique mieux le phénomène de distribution statistique du deutérium.

négligeable à basse énergie. Les valeurs mesurées pour  $\text{CH}_3(\text{CD}_3)_2\text{C}^+$  doivent nous permettre de vérifier si le modèle ci-dessus est une bonne représentation de la réalité (Tableau 5).

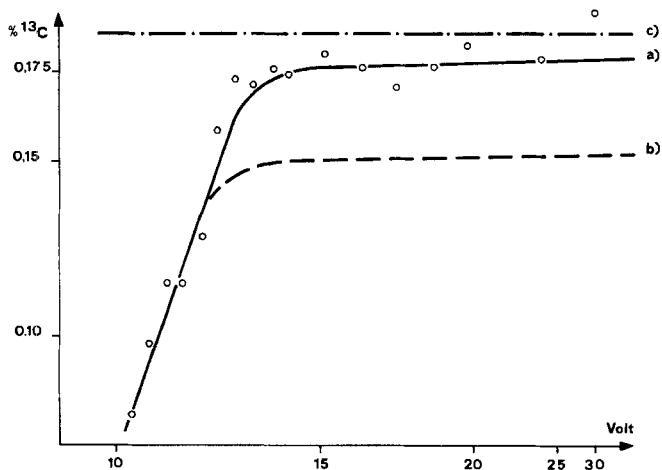


Fig. 7. Variation de la teneur en  $^{13}\text{C}$  en fonction de l'énergie des électrons (spectre non corrigé pour  $^{12}\text{C}$  en position centrale)

A partir de mesures faites avec un spectromètre à simple focalisation, nous avons tracé les courbes a (rapport des intensités des pics 42 et 41 du propényle) et c (rapport des intensités des pics 58 et 57 du butyle). Etant donné que le pic 42 contient, à côté de celle des ions  $^{13}\text{CC}_2\text{H}_5^+$ , une contribution d'environ 15% due aux  $\text{C}_3\text{H}_6^+$ , nous avons corrigé les valeurs expérimentales et obtenu ainsi la courbe b

En ce qui concerne la réaction (1), la répartition des molécules de méthane dans le spectre normal peut être calculée en combinant dans le rapport 1 à 1<sup>4)</sup> la fragmentation directe de l'ion *t*-butyle et celle de l'ion réarrangé, en admettant dans ce dernier cas que, du fait d'un nombre d'échanges suffisamment grand, les atomes de deutérium sont disposés de manière tout à fait aléatoire<sup>5)</sup>. Dans le spectre métastable, on s'attend à trouver une répartition globale pratiquement statistique, étant donné qu'après quelques microsecondes il n'y a pour ainsi dire plus d'ions *t*- $\text{C}_4\text{H}_9^+$  susceptibles de se fragmenter. Le tableau 5 montre que la concordance entre les valeurs prévues et mesurées est tout à fait satisfaisante. De même pour la réaction (2), où l'on prévoit une distribution quasi-statistique dans le spectre normal déjà, puisque les molécules d'éthylène ne peuvent provenir que d'ions butyle réarrangés.

**6. Conclusion.** – La comparaison des résultats expérimentaux avec les valeurs calculées à partir de modèles théoriques a montré qu'on peut expliquer le comportement des ions  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  formés dans la source d'un spectromètre de masse au moyen d'un schéma général. Celui-ci comporte deux modes de réaction distincts. Il y a d'une part la décomposition directe, où l'ion précurseur a conservé sa structure initiale.

<sup>4)</sup> Il faut prendre cette valeur comme résultant d'un hasard. Ce rapport dépend en effet du temps de séjour des ions dans la source, par conséquent en partie de la géométrie de l'instrument.

<sup>5)</sup> Nous admettons en outre que l'effet isotopique est négligeable. Nous avons en effet montré qu'on peut l'estimer à 0,96 [I].

Mais il existe d'autre part la possibilité pour cet ion de se réarranger en une forme plus stable. Nous avons vu qu'on peut se représenter cette nouvelle structure comme celle d'un cyclobutane protoné. La stabilité de cette forme n'est d'ailleurs pas absolue et une fragmentation peut intervenir après le réarrangement<sup>6)</sup>. Dans le premier cas, la constante de vitesse dépend essentiellement de l'énergie interne de l'ion butyle, alors que dans le cas du réarrangement, c'est avant tout l'entropie de la réaction qui détermine la vitesse avec laquelle l'ion se transforme. Par conséquent, l'augmentation de la complexité du réarrangement nécessaire à la cyclisation favorise la décomposition directe. Ceci explique la différence observée entre l'ion butyle primaire et le tertiaire.

Notons enfin qu'il serait intéressant de connaître la chaleur de formation de l'ion butyle réarrangé, ainsi que les énergies d'activation associées au réarrangement des différents isomères. De cette manière nous saurions dans quelle mesure cette nouvelle structure est plus stable que les formes connues jusqu'à présent et si les ions butyle parvenant intacts sur le collecteur ont pour la plupart conservé leur structure originale ou s'ils se sont réarrangés.

Nous tenons à remercier MM. *F. Etzweiler*, *J. P. Müller* et *B. Wirz* de leurs travaux de synthèses, et le *Fonds National* de l'aide accordée pour ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] *R. Liardon & T. Gäumann*, *Helv.* **52**, 1042 (1969).
- [2] *R. Liardon & T. Gäumann*, *Helv.* **52**, 528 (1969).
- [3] *M. S. B. Munson*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1773 (1967).
- [4] *B. Davis, D. H. Williams & A. N. H. Yeo*, *J. chem. Soc. B* 1970, 81.
- [5] *I. Hertel & C. Ottinger*, *Z. Naturforsch.* **22a**, 1141 (1967).
- [6] *H. D. Beckey, H. Hey, K. Levsen & G. Tenschert*, *Internat. J. Mass Spectr.* **2**, 101 (1969).
- [7] *S. G. Lias, R. E. Rebbert & P. Ausloos*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 6930 (1970).
- [8] *C. P. Johnson & A. Langer*, *J. physic. Chemistry* **61**, 891, 1010 (1957).
- [9] *H. M. Grubb & S. Meyerson* dans «*Mass Spectrometry of Organic Ions*», *F. W. McLafferty*, Ed., Academic Press, New York 1963.

<sup>6)</sup> Une estimation du taux de fragmentation montre qu'à 70 eV, 60 à 65% des ions butyle formés dans la source se décomposent avant de parvenir sur le collecteur. L'importance de cette fraction ne dépend que très peu de la structure originale des ions  $C_4H_9^+$ .

## 211. Theoretical Study of the Structure and the Physico Chemical Properties of 1, 2-Benzyne

by **E. Haselbach**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(6. VII. 71)

*Summary.* The structure of 1, 2-benzyne (I) has been optimized with respect to its total molecular energy using the MINDO/2 SCF-procedure. The results indicate a bond length of  $\sim 1.26$  Å for the strained triple bond. The overall geometry suggests that I possesses considerable resonance energy. The calculated heat of formation ( $\Delta H_f(I) = 107$  kcal/mole) is in good agreement with an estimate from mass spectrometric studies ( $\Delta H_f^{\text{exp}}(I) = 118 \pm 5$  kcal/mole). From model calcula-