

REFERENCES

- [1] R. Buxtorf & Th. A. Kaden, *Helv.*, in press.
- [2] Th. A. Kaden, *Helv.* 53, 617 (1970) and 54, 2307 (1971).
- [3] D. Cabbiness & D. Margerum, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 2152 (1970).
- [4] B. Bosnich, M. L. Tobe & G. A. Webb, *Inorg. Chemistry* 4, 1109 (1965).
- [5] E. K. Barefield & F. Wagner, *Inorg. Chemistry* 12, 2435 (1973); R. Buxtorf, W. Steinmann & Th. A. Kaden, *Chimia* 28, 15 (1974).
- [6] A. A. Ashton, *Analyt. chim. Acta* 28, 296 (1963).
- [7] M. Eigen, *Pure Appl. Chemistry* 6, 105 (1963).
- [8] G. A. Melson & R. G. Wilkins, *J. chem. Soc.* 1963, 2662.
- [9] F. Basolo & R. Pearson, 'Mechanism of Inorganic Reactions', John Wiley & Sons Inc., New York 1967, p. 216.
- [10] R. F. Childers & R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chemistry* 8, 2218 (1969).
- [11] D. K. Cabbiness & D. W. Margerum, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 6540 (1969).

148. Etude par spectrométrie de masse des O-isopropylidène-1,2-thréo- et -érythro-furannoses et des quatre désoxy-5-O-isopropylidène-1,2-pentofurannoses

par **Armand Buchs, Alain Glangetas et Jean M.J. Tronchet**

Laboratoire de Spectrométrie de masse, 16, Bd d'Yvoy, 1211 Genève 4 et
 Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 30 Quai E. Ansermet, 1211 Genève 4

(14. V. 74)

Summary. The mass spectra of the O-isopropylidene derivatives of *threo*- and *erythro*-furanose and those of the four C(4) methylated stereoisomers have been studied. Fragmentation modes based upon deuterium labelling, metastable peaks and high-resolution measurements are proposed. Each stereoisomer can be characterized by its low-resolution mass spectrum.

Ce mémoire décrit une étude de la fragmentation des substances représentées dans la Figure 1. Cette étude a été effectuée à l'aide des spectres de masse des molé-

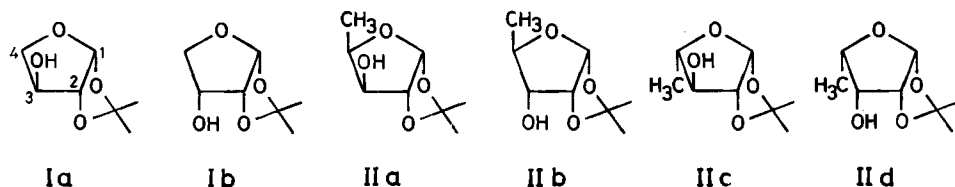


Fig. 1. Composés étudiés

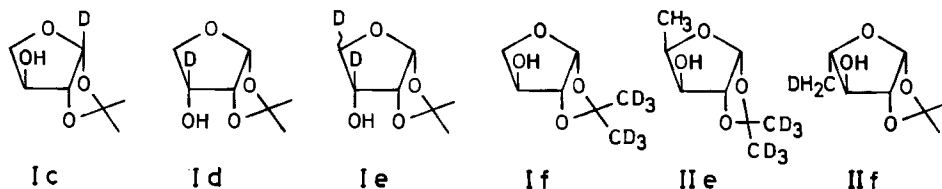


Fig. 2. Substances deutériées utilisées

cules deutériées indiquées dans la Fig. 2 ainsi que de spectres enregistrés après échange des atomes H hydroxyliques par du deutérium.

1. Partie Expérimentale. – 1.1. *Préparation des composés deutériés.* L'*O-isopropylidène-1,2-β-D-thréo-furanose-D₁-1* (**Ic**) a été obtenu par réduction de la thréonolactone par LiAlD₄ selon le mode opératoire décrit par *Isbell & al.* [1] suivie de l'acétonation du thréose formé. La thréonolactone a été synthétisée par oxydation de l'acide ascorbique selon *Herbert et al.* [2].

L'*O-isopropylidène-D₈-1,2-β-D-thréo-furanose* (**If**) a été préparé par acétonation du L-thréose à l'aide d'acétone-D₈ suivant la technique de *Steiger & Reichstein* [3]; 0,02 ml de D₂SO₄ concentré et 1 g de CuSO₄ anhydre ont été ajoutés à 5 ml d'acétone-d₈ contenant 1 g de L-thréose. La solution a ensuite été agitée à température ambiante durant 5 h. Après neutralisation par Ca(OH)₂ et récupération de l'excès d'acétone deutérié, **If** a été extrait par 3 fois 5 ml d'éther et purifié par chromatographie en phase gazeuse.

Le *désoxy-5-O-isopropylidène-D₈-1,2-α-D-xylofuranose* (**Iie**) a été préparé à partir du composé non deutérié par échange avec l'acétone-d₈. 200 mg de substance non deutériée ont été dissous dans 2 ml d'acétone-d₈ contenant 0,2 ml de D₂SO₄ concentré et 200 mg de CuSO₄ anhydre. Après 20 h d'agitation à température ambiante et récupération par distillation de l'acétone-d₈, **Iie** a été extrait par 3 fois 5 ml de CHCl₃ et purifié par chromatographie en phase gazeuse. Rendement: env. 20%. Les synthèses de **Id** et de **Ie** ont été décrites par *Tronchet & Tronchet* [4], celle de **IIf** par *Graf* [5]. L'échange des atomes H hydroxyliques par du deutérium a été effectuée par introduction simultanée de D₂O et des substances dans le spectromètre de masse; les spectres ont ensuite été corrigés à 100% d'échange. La pureté isotopique des substances deutériées est donnée dans le tableau 1.

Tableau 1. *Pureté isotopique des composés deutériés*

Composé	Nombre théorique de D par molécule ^{a)}	mol % à			
		0	1	2	3
		atomes de D par molécule ^{a)}			
Ic	1	22	78		
Id	1	5	95		
Ie	2	2	6	92	
If	3	0	4	9	87
Iie	3	0	6	8	86
IIf	1	4	96		

a) Par ion $[M-CD_3]^+$ dans les cas de **Ie** et **Iie**.

1.2. *Enregistrement des spectres de masse.* Les spectres ont été enregistrés à basse résolution avec un spectromètre *Varian CH-4* à 12 eV¹⁾ et à 70 eV (temp. système d'introduction: 150°, temp. source d'ionisation: 210°). Lorsqu'il y a eu ambiguïté à propos de la composition élémentaire d'un ion des mesures en haute résolution ont été effectuées avec un spectromètre *Varian SM-1-B*.

2. Résultats et discussion. – Les spectres de masse de **Ia** et de **IIa**²⁾ enregistrés à 70 eV et à 12 eV sont représentés dans les Figures 3 et 4.

2.1 *Fragmentation des O-isopropylidène-1,2-thréo- et -érythro-furanoses.* Les mécanismes par lesquels on peut rationaliser la formation des principaux ions sont illustrés dans les schémas 1 et 2. Dans le tableau 2 sont rassemblées les fragmentations qui se font à partir d'ions métastables.

1) Valeur nominale.

2) Les spectres des divers stéréoisomères sont qualitativement semblables; les principales différences dans les abondances relatives des ions sont données plus loin.

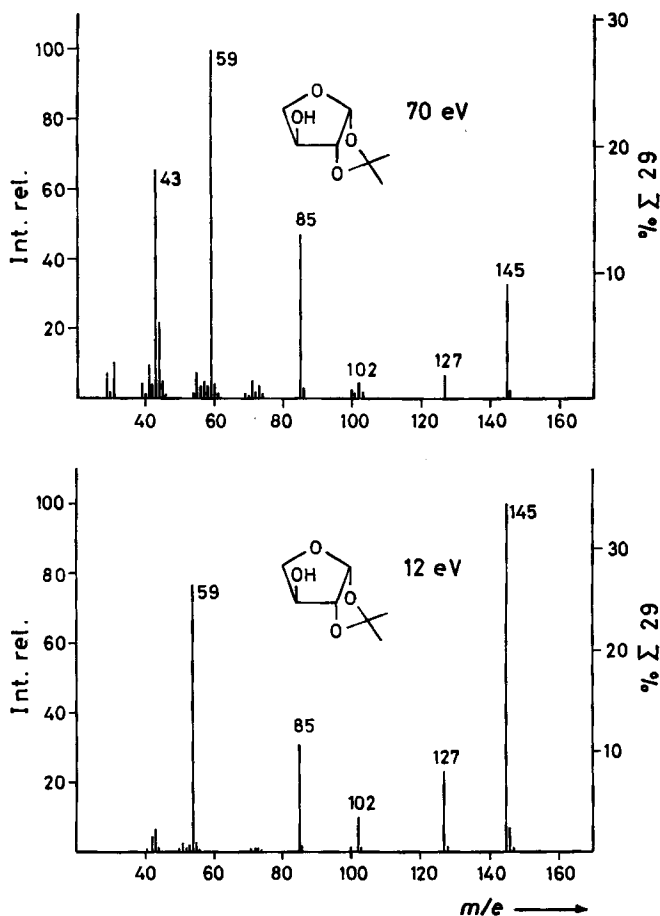


Fig. 3. Spectres de masse de l'*O*-isopropylidène-1,2-β-D-thréofuranose

Élimination de H₂O par l'ion [M-CH₃]⁺. Les changements de masse que subit l'ion *m/e* 127 dans les spectres des molécules deutériées (voir ci-après) indiquent que l'atome H éliminé avec OH· provient uniquement de C(2). Il s'agit d'une élimination 1,2, peu fréquente en spectrométrie de masse. Les atomes D fixés en C(1), C(3), C(4) ainsi que ceux des radicaux méthyle ne participent en effet pas à l'élimination; l'échange de l'atome H hydroxylique par D conduit dans tous les cas à une élimination de HDO·. La perte de H₂O se fait à partir d'un ion [M - 15]⁺ métastable comme en témoigne la présence à *m*^{*} = 111,2 d'un pic métastable relativement intense.

m/e 100 et *m/e* 85. Le signal à *m/e* 85 est dû à deux fragmentations différentes. La plus importante consiste en une élimination de cétène par l'ion *m/e* 127 avec transfert d'un atome d'hydrogène méthylique sur le cycle furannosique (fragment C). L'autre ion *m/e* 85, environ 10 fois moins abondant que l'ion C, se forme par perte d'un radical CH₃· à partir de *m/e* 100, ion qui représente le cycle dioxolanne. En effet, environ 90% du signal à *m/e* 85 se trouve à *m/e* 86 dans les spectres de **Ic** et **Id** et

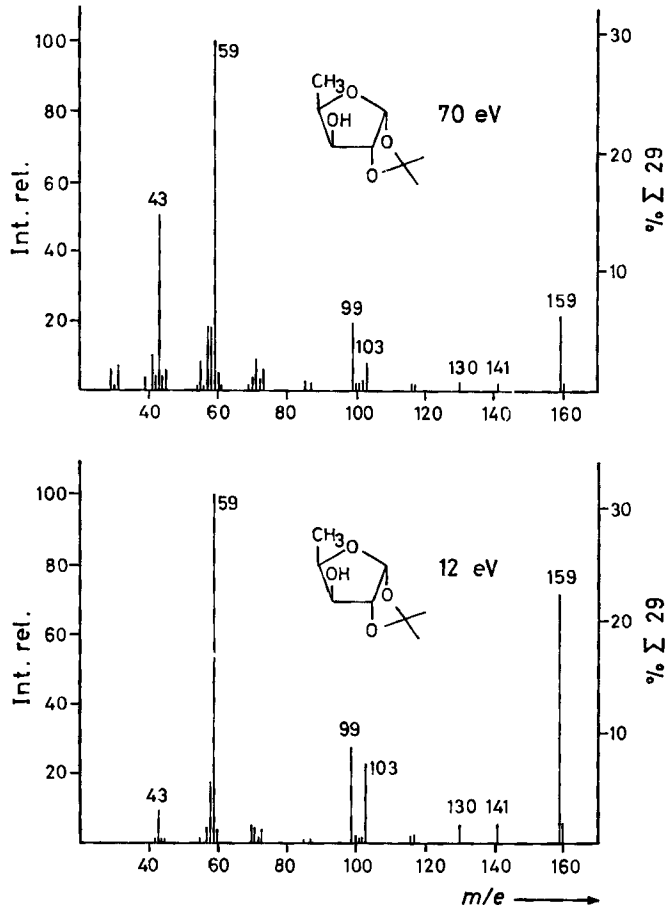
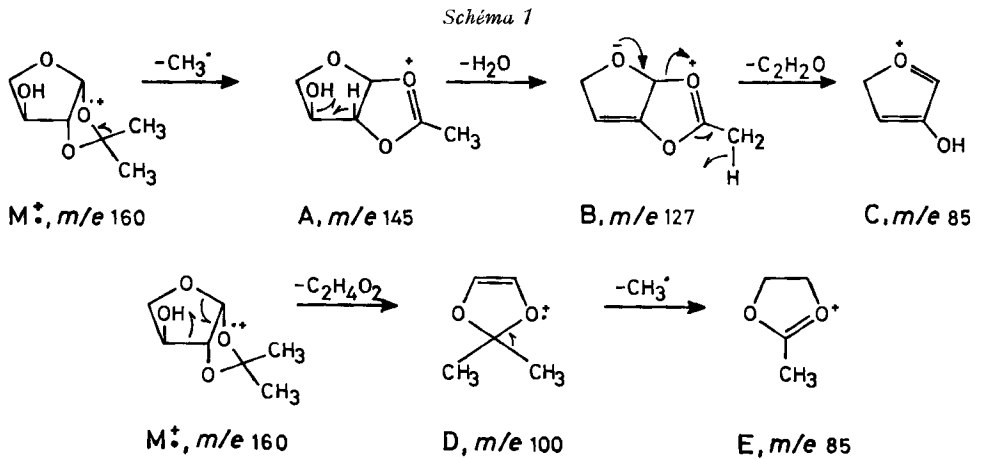


Fig. 4. Spectres de masse du désoxy-5-O-isopropylidène-1,2- α -D-xylofuranose



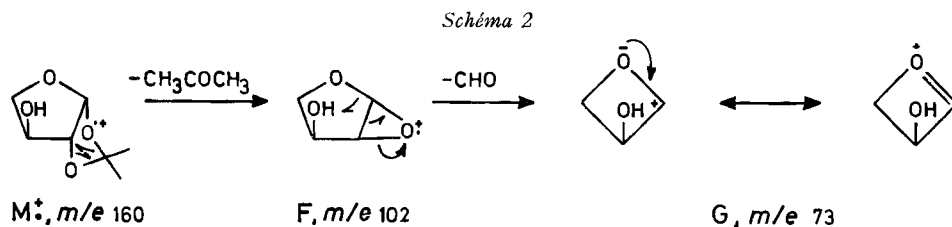


Tableau 2. Pics métastables dans les spectres des *O*-isopropylidène-1,2-thréo- et -érythro-furannose (70 eV)

m_1	160	145	127	102	100	73	59	58	41	41	40
m_2	102	127	85	73	85	55	41	43	40	39	39
m^* mesuré	65,0 ^{a)}	111,2	56,9	52,2	72,3	41,5	28,5	31,9	39,0	37,1	38,0
m^* calculé	65,03	111,23	56,89	52,25	72,25	41,44	28,49	31,88	39,02	37,10	38,02

^{a)} Observé seulement dans les spectres de **Ib**.

à m/e 87 dans celui de **Ie**. Dans le cas du composé **If** on observe un déplacement à m/e 86 (90%) et à m/e 88 (10%). Les deux voies de décomposition, conduisant aux fragments m/e 85 **C** et **E** sont confirmées par des pics métastables. Une perte de cétène telle qu'elle est illustrée dans le schéma 1 à partir de l'ion $[M - CH_3 - H_2O]^+$ à également été mise en évidence à partir de l'ion $[M - CH_3]^+$ par McCloskey & McLelland [6] dans la fragmentation des diols vicinaux isopropylidénés qui permet de localiser la position de la double liaison dans les acides gras monoinsaturés. Ces auteurs donnent également comme voie de dégradation importante l'expulsion de CH_3COOH par l'ion $[M - CH_3]^+$; de même De Jongh & Biemann [7] qui ont étudié la fragmentation de sucres isopropylidénés trouvent que la perte d'acide acétique par l'ion $[M - CH_3]^+$ constitue un mode de décomposition important. Une telle élimination n'intervient pas dans la formation de l'ion **C**, puisque m/e 85 est totalement absent du spectre de **If**. Il est également intéressant de relever que l'ion m/e 85 **E** est parmi les ions importants du spectre de l'*O*-isopropylidène-2,3-D-ribofurannose [7] alors que dans le cas des composés **Ia** et **Ib** cet ion n'a qu'une importance mineure. Selon De Jongh & Biemann [7] le fragment ionisé **D** du schéma 1, précurseur de l'ion m/e 85, se forme à partir d'un ion $[M - 15]^+$ et nécessite donc la présence initiale de deux cycles dioxolanes. Cela n'est pas le cas avec les composés **Ia** et **Ib**; bien que ne donnant qu'un signal de faible intensité (1% à 2% du pic de base), l'ion m/e 100 est présent dans les spectres de ces molécules. En accord avec le mécanisme de formation sans réarrangement tel qu'il est présenté dans le schéma 1, m/e 100 voit sa masse augmenter respectivement de une et de six unités dans les spectres de **Ic** et de **If**; sa masse ne change pas dans les spectres des autres molécules deutériées de la Fig. 2 ni lorsque l'atome H hydroxylique est remplacé par D.

m/e 102 et m/e 73. La perte d'acétone par l'ion moléculaire qui aboutit à la formation de l'ion m/e 102 est nettement plus importante à 12 eV qu'à 70 eV. Un pic métastable correspondant à cette élimination n'a pu être observé qu'avec l'isomère *cis* (**Ib**). L'ion m/e 102 dont la formation et la décomposition sont illustrées dans le

schéma 2 est le précurseur de m/e 73. D'après les changements de masse du fragment **G** (*schéma 2*) mis en évidence dans les spectres des molécules deutériées, l'atome H emporté par le radical CHO· provient de C(1) et il est probable que C(1) soit l'atome de carbone éliminé.

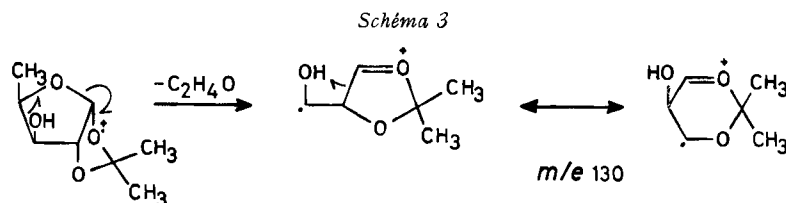
En plus des ions dont la formation est rationalisée dans les *schémas 1 et 2* on trouve encore dans les spectres de **Ia** et de **Ib** des signaux importants à m/e 59, 44 et 43 ainsi qu'un signal à m/e 55 dû à l'ion $C_4H_7^+$ dont la formation semble compliquée et à l'ion $C_3H_5O^+$. L'acétone protonée est un ion caractéristique de la fragmentation des dérivés isopropylidénés; m/e 59 donne fréquemment le pic de base, comme c'est le cas dans les spectres à 70 eV et à 12 eV de **Ia** et dans celui de **Ib** à 12 eV. Les changements de masse observés avec les molécules deutériées montrent que les atomes H de C(1), C(3) et de C(4) ne participent pas à l'élimination, environ 90% des ions m/e 59 contiennent l'atome H hydroxylique et 10% l'atome H de C(2). Des pics métastables (tableau 2) indiquent que l'ion m/e 41 provient, en partie du moins, de m/e 59 et qu'il perd respectivement un et deux atomes H. L'ion acétylium à m/e 43 provient en partie de m/e 58, mais son précurseur principal est probablement l'ion $[M - CH_3]^+$ à partir duquel il peut se former selon un mécanisme analogue à celui proposé par *De Jongh & Biemann* [7] pour les sucres isopropylidénés. L'ion m/e 44, important à 70 eV seulement, résulte probablement d'une rupture des liaisons C(2)–C(3) et C(4)–O; il renferme les atomes H de C(3) et de C(4) et le radical OH·. Le signal à m/e 55 provient de $C_4H_7^+$ (70%) et de $C_3H_5O^+$ (30%); ce dernier a pour précurseur l'ion m/e 73 $C_3H_5O_2^+$. En revanche, la formation de $C_4H_7^+$ doit faire intervenir un mécanisme complexe; dans le spectre de **If** environ 70% du signal donné par m/e 55 se retrouve à m/e 61; $C_4H_7^+$ renferme donc les deux groupes méthyle. Le signal à m/e 55 n'a malheureusement pas une intensité suffisamment différente de celles des signaux voisins à m/e 56, 57 et 58 pour que les changements de masses dans les spectres des molécules marquées autres que **If** puissent être clairement interprétés.

2.2 *Fragmentation des composés méthylés en C(4)*. La substitution d'un atome H de C(4) par CH_3 ne modifie pas profondément la fragmentation de **Ia** et **Ib**. On retrouve dans les spectres de **Iia**, **Iib**, **Iic** et **Iid** les ions formés selon les mécanismes présentés dans les *schémas 1 et 2*, notamment les homologues des fragments **A**, **B**, **C**, **F** et **G** à respectivement m/e 159, 141, 99, 116 et 87, ainsi que **D** et **E** à m/e 100 et 85. Les pertes de H_2O par l'ion $[M - CH_3]^+$ et d'acétone par l'ion moléculaire sont nettement moins prononcées que dans le cas, de **Ia** et de **Ib**. On trouve à m/e 58 l'homologue de m/e 44; le spectre de **Iif** confirme qu'il s'agit de la scission des liaisons C(2)–C(3) et C(4)–O sans réarrangement. Les transitions métastables rassemblées dans le tableau 3 montrent que l'on observe les mêmes modes de décomposition de m/e 59, 41 et 40 qu'avec **Ia** et **Ib**.

Tableau 3. *Pics métastables dans les spectres des O-isopropylidène-1,2-thréo- et -érythro-furannoses méthylés en C(4) (70 eV)*

m_1	159	141	117	116	100	73	59	58	41	41	40
↓											
m_2	141	99	99	87	85	55	41	43	40	39	39
m^* mesuré	125,1	69,5	83,8	65,3	72,3	41,4	28,5	31,9	39,0	37,1	38,0
m^* calculé	125,04	69,51	83,77	65,25	72,25	41,44	28,49	31,88	39,02	37,10	38,02

En plus des ions formés selon des mécanismes communs aux deux classes de substances on trouve dans les spectres des quatre stéréoisomères méthylés trois ions qui n'ont pas leur équivalent dans ceux de **Ia** et **Ib**, m/e 117, 130 et 103. Chez les composés méthylés l'élimination de cétène ne se produit pas seulement à partir de l'ion $[M - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}]^+$ comme chez **Ia** et **Ib**, mais également à partir de l'ion $[M - \text{CH}_3]^+$; m/e 117 devient m/e 118 dans le spectre de **IIc**, confirmant ainsi le transfert d'un atome H du cycle dioxolanne sur le cycle furannosique. Les changements de masse de m/e 130 dans les spectres de **IIe** et de **IIc** ainsi que dans ceux enregistrés après échange avec D_2O permettent de conclure que l'ion m/e 130 emporte les atomes H du cycle dioxolanne et le radical $\text{OH}\cdot$; un mécanisme en accord avec ces observations est présenté dans le schéma 3. Il est difficile de postuler un mécanisme de formation pour m/e 103. En effet l'ion $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2^+$ contient les neuf atomes H des radicaux méthyle et le radical $\text{OH}\cdot$; m/e 103 se retrouve à m/e 109 dans le spectre de **IIe** et exclusivement à m/e 104 dans celui de **IIc**.



3. Différences entre les spectres des stéréoisomères. – Des différences parfois importantes dans l'abondance relative de certains ions permettent de caractériser chaque stéréoisomère par son spectre de masse³⁾. Pour certains ions les différences d'abondance relative que l'on trouve entre **Ia** et **Ib**, qui sont dues à la configuration relative (*cis* ou *trans*) des atomes d'oxygène portés par C(2) et C(3) se retrouvent entre les composés méthyles *cis* (**IIb**, **IIc**) et *trans* (**IIa**, **IIc**), sans qu'intervienne l'isomérisation due à la position *exo* ou *endo* du radical $\text{CH}_3\cdot$ de C(4). C'est le cas par exemple de l'ion $[M - \text{acétone}]^+$ à m/e 102 et 116 dont l'abondance est toujours plus grande chez les isomères *cis* (**Ib**, **IIb** et **IIc**). Dans d'autres cas les différences entre **Ia** et **Ib** ne se retrouvent que pour une des configurations du radical $\text{CH}_3\cdot$; c'est par exemple le cas des ions $[M - 75]^+$ à m/e 85 et 99 dont la formation est favorisée chez les isomères *trans* (**Ia**, **IIc**) seulement quand $\text{CH}_3\cdot$ a la configuration *endo*. Les principales différences sont rassemblées dans les tableaux 4 et 5. Les résultats qui figurent dans ce

Tableau 4. Différences entre les spectres des *O*-isopropylidène-1,2-thréo- et -érythro-furanoses

m/e	12 eV		70 eV	
	Ia	Ib	Ia	Ib
	Abondance relative (%)			
59	77	100	–	–
85	–	–	47	36
102	10	25	4	9
145	100	92	33	42

³⁾ Pour autant que les spectres soient enregistrés avec le même instrument.

dernier tableau montrent que presque toujours ce sont les deux isoméries, *cis-trans* et *endo-exo* qui sont responsables des différences dans les abondances relatives. Dans certains cas cependant, comme par exemple pour les ions m/e 103 à 70 eV et m/e 116 à 12 eV et 70 eV, l'isomérie *endo-exo* n'a pas d'influence; dans d'autres cas, plus rares, c'est l'isomérie *cis-trans* qui n'intervient pas, comme c'est par exemple le cas pour les ions m/e 99 de **IIa** et **IIb** à 70 eV et m/e 103 de **IIc** et **IId** à 12 eV.

Tableau 5. Différences entre les spectres des *O*-isopropylidène-1,2-thréo- et -érythro-furannoses méthylés en C(4)

m/e	12 eV				70 eV			
	IIa	IIb	IIc	IId	IIa	IIb	IIc	IId
	abondance relative (%)							
57	4	2	1	4	18	11	9	17
99	28	19	30	16	19	19	25	13
103	23	31	28	28	7	12	9	12
116	2	4	2	4	1	3	1	3
141	4	3	8	4	–	–	–	–
159	72	40	41	23	21	15	16	10

Ce travail a été financé en partie par le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* auquel nous exprimons notre gratitude (subside n° 2.478.71). Nous remercions également Mme F. Kloeti et Mlle B. May pour leur collaboration.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. S. Isbell, H. L. Frush, N. B. Holt & J. D. Moyer, J. of Research NBS, 64A, 177 (1960).
- [2] R. W. Herbert, E. L. Hirst, E. G. Percival, R. J. W. Reynolds & F. Smith, J. chem. Soc. 1933, 1270.
- [3] M. Steiger & T. Reichstein, Helv. 19, 1016 (1936).
- [4] J. M. J. Tronchet & J. Tronchet, Helv. 53, 1174 (1970).
- [5] R. Graf, Thèse de Doctorat ès-Sciences, n° 1613, Université de Genève (1973).
- [6] J. A. McCloskey & M. J. McLelland, J. Amer. chem. Soc. 87, 5090 (1965).
- [7] D. C. DeJongh & K. Biemann, J. Amer. chem. Soc. 86, 67 (1964).

149. Chelate Complexes with Methylmercury and Phenylmercury Cations

by **Giorgio Andereggi**

Inorganic Chemical Laboratory, Swiss Federal Institute of Technology,
CH-8006 Zürich, Switzerland

(30. I. 74)

Summary. The complex formation of Hg^{2+} , CH_3Hg^+ and $C_6H_5Hg^+$ with eight substituted quinolines, α, α' -bipyridyl and 1,10-phenanthroline has been investigated in water and 75(v)% dioxane by pH and pHg methods. Hg^{2+} forms mercurated products with 8-hydroxyquinolines, if the 5- or 7-positions are unsubstituted. The formation of chelates by CH_3Hg^+ and $C_6H_5Hg^+$ is postulated.