

229. Etude par spectrométrie de masse d'une série d'alcanediphtalimides- α, ω

par Pierre-Alain Blanc, Fazıl O. Gülaçar et Armand Buchs¹⁾

Laboratoire de spectrométrie de masse de l'Université, 16, boulevard d'Yvoy, CH-1211 Genève 4

(23. VII. 79)

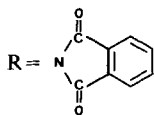
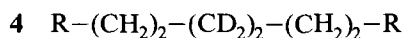
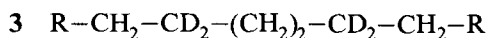
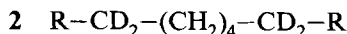
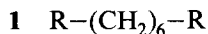
Mass spectrometric study of a series of alkane- α, ω -diphtalimides

Summary

Alkane- α, ω -diphtalimides with three to seven aliphatic C-atoms were synthesized and their mass spectral behaviour investigated in detail with the aid of the deuteriated derivatives of hexane-1, 6-diphtalimide. Besides the expected hydrogen rearrangements, an interesting skeletal rearrangement has been observed.

Introduction. - La fragmentation en spectrométrie de masse d'imides aromatiques [1-7] et cycliques [8-10] a déjà été étudiée à plusieurs reprises, mais essentiellement dans le but d'élucider le mécanisme par lequel se forme l'ion $[M-CO_2]^+$. Lors de l'étude d'alcanediphtalimides- α, ω dont nous publions ici les résultats, nous avons observé des réarrangements inattendus, ainsi que des fragmentations précédées d'intéressants échanges d'atomes d'hydrogène entre les parties aliphatiques et aromatiques de la molécule.

Notre étude a porté sur les alcanediphtalimides- α, ω comptant de 3 à 7 atomes de carbone dans la chaîne aliphatique. Elle a été complétée par un examen détaillé de la fragmentation de l'hexanediphtalimide-1,6 (**1**) effectué avec les analogues deutériés **2, 3** et **4**.



¹⁾ Auteur de correspondance.

Résultats et discussion. - Les spectres de masse des composés 1-4 enregistrés à 70 eV sont représentés sur les *Figures 1-4*; ceux des autres alcanediphtalimides- α, ω étudiées sont donnés dans le *Tableau 1*.

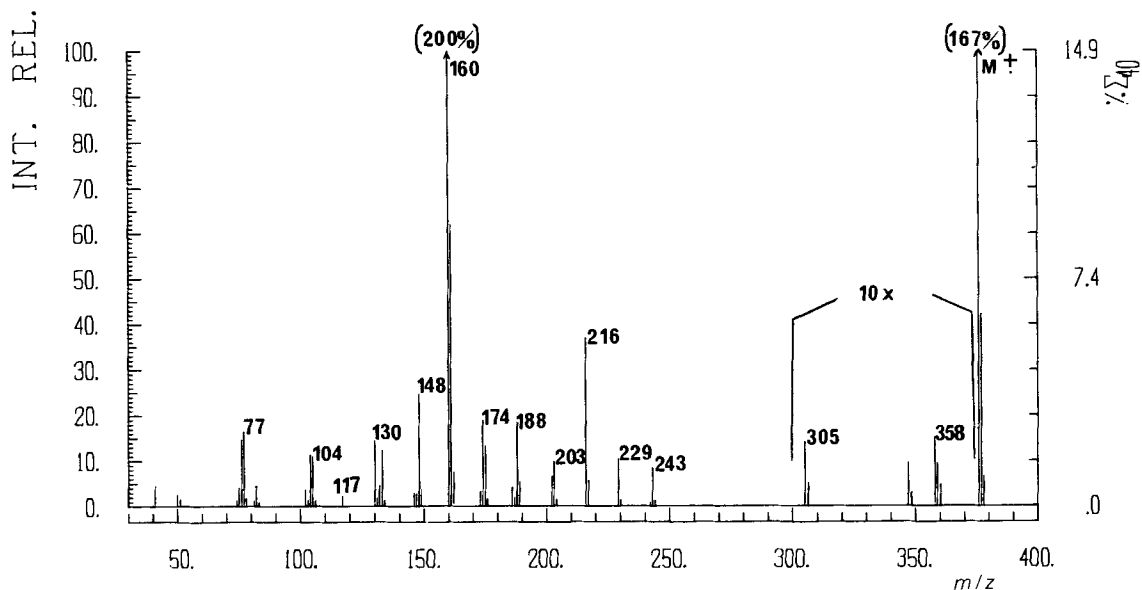


Fig. 1. Spectre de masse à 70 eV de l'hexanediphtalimide-1,6 (1)

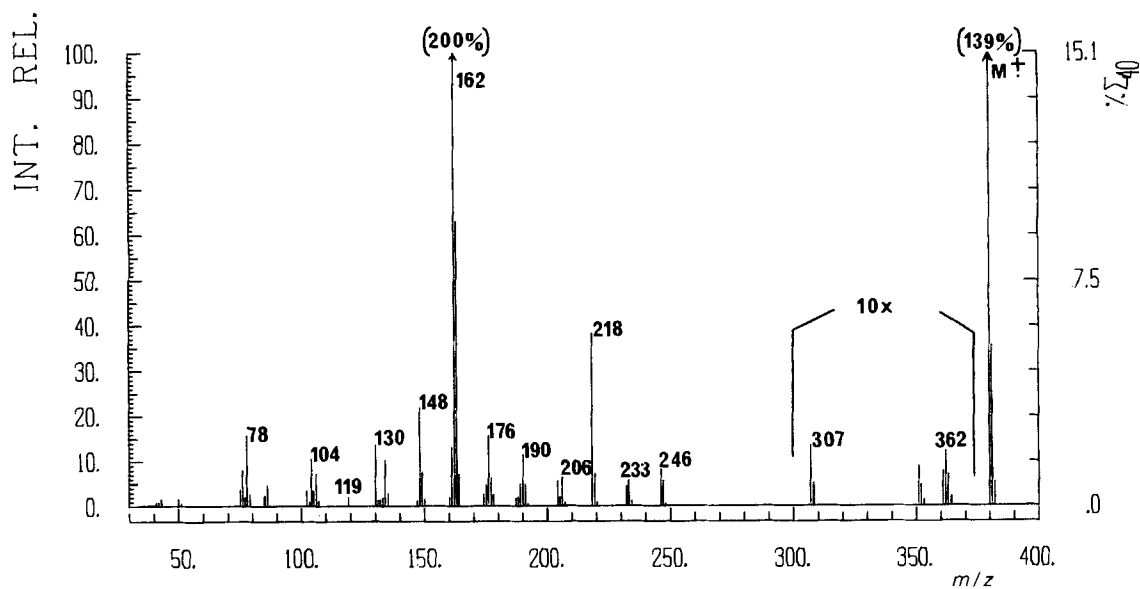
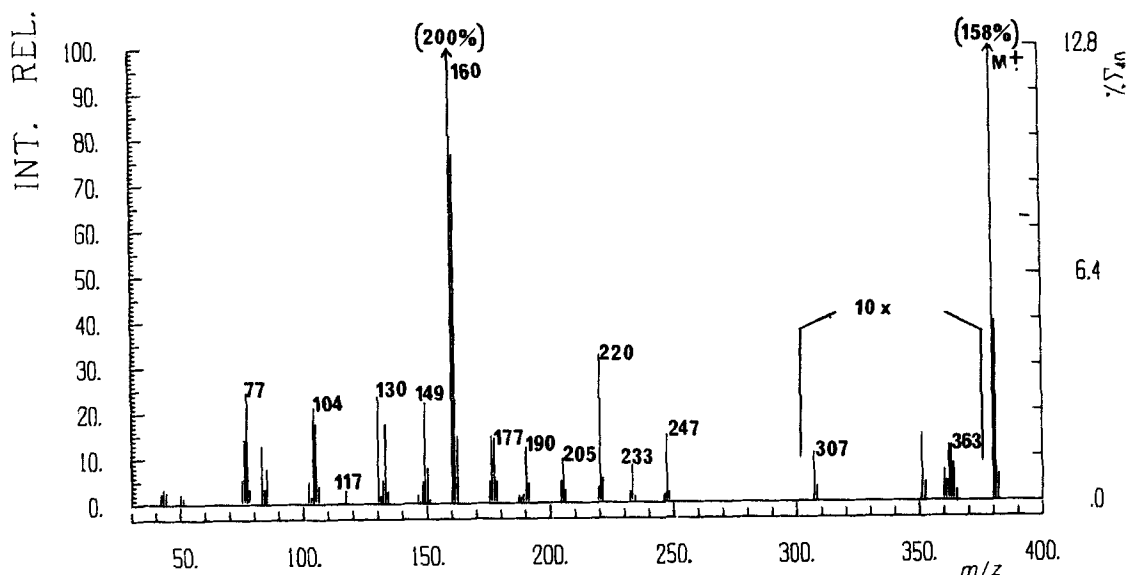
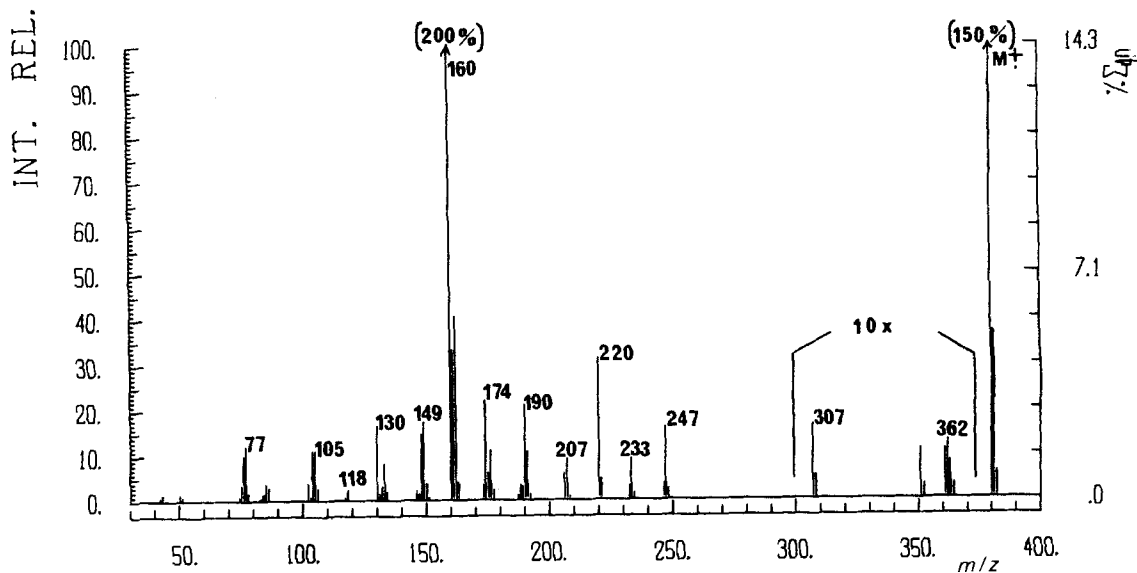


Fig. 2. Spectre de masse à 70 eV de l'hexanediphtalimide-1,6 (D_4 -1,1,6,6) (2)

Fig. 3. Spectre de masse à 70 eV de l'hexanediphtalimide-1,6 (D_4 -2,2,5,5) (3)Fig. 4. Spectre de masse à 70 eV de l'hexanediphtalimide-1,6 (D_4 -3,3,4,4) (4)

Dans les spectres de toutes ces substances, les fragments les plus abondants sont à m/z $(160+n \times 14)$; ils sont issus de clivages dans la chaîne aliphatique, sans migration d'atomes d'hydrogène. L'ion m/z 160 provient de la rupture α , et il est le plus important de la série puisqu'il donne le pic de base dans tous les spectres, à l'exception de celui de la propanediphtalimide-1,3. La série m/z $(160+n \times 14)$

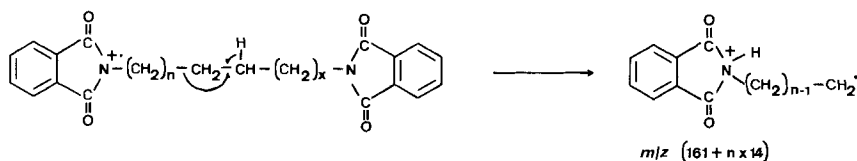
Tableau 1. Spectres de masse à 70 eV des alcanediphthalimides- α,ω ayant n atomes de carbone dans la chaîne (% Σ_{70})

m/z	n					m/z	n				
	3	4	5	6	7		3	4	5	6	7
74	0,9				0,7	215		4,9	3,4		
75	3,2	1,9	3,6	2,1		216		0,7	0,5	18,5	2,7
76	8,5	7,6	18,1	7,4	6,1	217				2,9	1,8
77	10,8	8,5	10,9	8,3	9,4	229			2,7	5,2	
78	1,1	0,8	0,3	0,9	0,9	230			0,4	0,7	17,7
81				0,7	8,8	231					4,4
82				2,4	3,8	243				4,3	4,4
83				0,5	11,6	244				0,7	0,7
84					0,8	255					2,7
102	2,4	1,8	3,6	1,9	1,6	277		0,4			
103	0,8	0,7	0,6	0,7	0,5	291			0,3		
104	9,6	7,6	11,5	5,7	8,8	305				0,7	
105	5,7	9	9,7	5,4	8,3	319					0,4
106	0,7	1,1	1,2	0,7	1,1	320		0,3			
117	3,5	0,9	2,4	1,2	1,3	330		1			
130	8,5	6,7	9,9	7,3	11	331		0,3			
131	0,7	0,4	1,1	1	1,2	333			0,2		
132	3,2	2,5	3,1	2,4	2,7	334	100		0,2		
133	8,5	8	12	6,2	7,7	335	24,8				
134	0,8	0,7	1	0,7	0,6	336	3,5				
147	5,7	1,5		1,4		344			2,4		
148	4,8	1,9	7,7	12,4	14,4	345			0,9		
149	0,5		0,7	1,9	2,1	347				0,5	
160	67,9	100	100	100	100	348		65,8			
161	75	22,8	24,9	31	33,3	349		15,2			
162	7,1	3,2	2,4	3,8	4,9	350		2,2			
173		12,3	1,8	1,7	1,6	358				0,7	
174	71,5	7,6	7,2	9,5	9,9	359				0,5	
175	7,1	0,9	4	6,7	7,7	361					0,5
176	0,7			0,6	0,8	362			86,4		
186	8,5	1,9	1,3	2,1		363			22,7		
187	31,7	0,7	0,6	1		364			3,4		
188	3,9	45,7	4,9	9,3	7,7	372					0,6
189		5,2	2	2,7	0,8	376				83,4	
199		1,9				377				21,2	
200		3				378				3,3	
201	1,4	33,3				390					44,4
202		4,6	8,8	3,3	5,5	391					11,1
203			1,5	5	2,7	392					1,6

est complétée par des ions souvent moins importants à m/z ($161 + n \times 14$) provenant du transfert d'un atome d'hydrogène sur l'ion. Les spectres de 2, 3 et 4 montrent que dans le cas de l'hexanediphthalimide-1,6 l'atome d'hydrogène provient spécifiquement du groupe CH_2 en position β par rapport à la liaison rompue (Schéma 1).

Les ions m/z 160, 148, 132, 130, 102 et 76, caractéristiques du groupe phthalimide, se retrouve évidemment dans tous nos spectres; leur formation a déjà été décrite par *Aplin & Jones* [2] [3] et nous n'y reviendrons pas ici.

Schéma 1



1. *Formation de l'ion $[M - 133]^+$* . La formation de l'ion $[M - C_6H_4(CO)_2 - H]^+$ à m/z 243 nécessite la rupture simultanée de deux liaisons N-CO d'un des substituants et le transfert d'un atome d'hydrogène sur le fragment éliminé. Les déplacements de masse de m/z 243 indiquent que cet atome provient essentiellement des positions α, α' de la chaîne (Tabl. 2). L'élimination du groupe phtalique - sans l'atome d'azote -, telle qu'elle est proposée dans le Schéma 2, se produit vraisemblablement à partir de l'ion moléculaire plutôt qu'à partir des ions $[M - CO]^+$ et $[M - COH]^+$, car on observe ce type d'élimination dans le spectre de la propane-diphthalimide-1,3 bien que les ions $[M - CO]^+$ et $[M - COH]^+$ ne s'y trouvent pas. Cette fragmentation ne se déroule pas avec les composés possédant un seul groupe phtalimide, comme par exemple la *N*-(hydroxy-6-hexyl-1)-phtalimide, la *N*-(hydroxy-8-octyl-1)-phtalimide, la *N*-(bromo-4-butyl-1)-phtalimide ou la *N*-pentyl-1-phtalimide dont nous avons étudié les spectres de masse. Comme le brome et le groupe hydroxyle ne sont pas aptes à bien stabiliser la charge, nous avons synthétisé la *N*-(phényl-4-butyl-1)-phtalimide pour voir l'influence d'un substituant aromatique sur cette fragmentation; l'ion $[M - 133]^+$ est également absent. C'est donc bien la présence simultanée de deux groupements phtalimides qui est à l'origine de ce clivage.

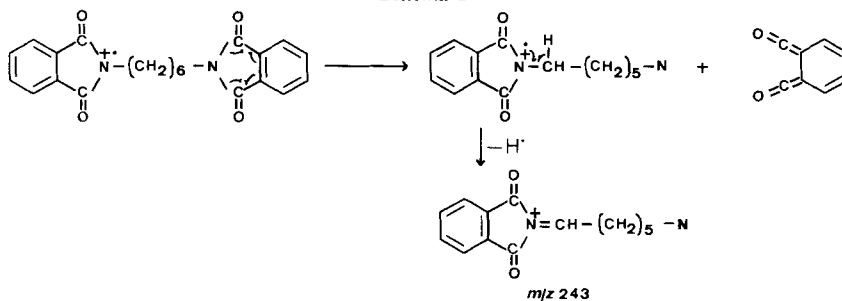
Tableau 2. Déplacement de l'ion m/z 243 de l'hexanediphthalimide-1,6 dans les spectres des dérivés deutériés 2, 3 et 4

Composé ^{a)}	m/z 243 %	m/z 246 %	m/z 247 %
1	100		
2		65	35
3 ^{b)}		12	88
4		18	82

a) Calculs effectués après déduction du pic isotopique dû au ^{13}C .

b) Calculs effectués après déduction des pics dus aux espèces D_3 .

Schéma 2



Dans des études sur des imides cycliques analogues tels que les dimaléimides [8], les auteurs n'ont pas discuté ce type de fragmentation. Pourtant l'examen des spectres de masse des alcanedimaléimides- α, ω publiés par *Feast et al.* [8] montre chez tous les composés ayant plus de trois atomes de carbone aliphatiques des ions équivalents à ceux des alcanediphtalimides- α, ω mais qui apparaissent dans ce cas à la masse $[M - 83]^+$.

2. *Elimination de CO_2* . La présence d'un ion $[M - CO_2]^+$ dans les spectres des imides conjuguées ou aromatiques a fait l'objet de plusieurs études [1-7]. Cet ion se retrouve en effet dans les spectres de toutes les *N*-arylphtalimides qui ont été étudiées [6] [7], alors que parmi les *N*-alkylphtalimides, seule la *N*-méthylphtalimide montre cette élimination [1] [5]. On n'observe pas non plus d'ion $[M - CO_2]^+$ dans les spectres des alcanediphtalimides- α, ω que nous avons étudiées, mais on y trouve en revanche toujours un ion à m/z 117, ayant la même composition élémentaire C_8H_7N que celle de l'ion $[M - CO_2]^+$ de la *N*-méthylphtalimide.

L'examen des spectres montre que l'ion m/z 161 n'est pas uniquement le pic isotopique de m/z 160, mais qu'une partie (15 à 20%) correspond à un fragment de composition élémentaire identique à celle de l'ion moléculaire de la *N*-méthylphtalimide. Les déplacements de masse de m/z 161 et m/z 117 dans les spectres de 2, 3 et 4 étant identiques, on peut raisonnablement déduire que m/z 161 est le précurseur de m/z 117. L'ion m/z 161 lui-même contient, outre les protons du cycle aromatique, deux atomes H(α) et un atome H(γ), et le mécanisme de sa formation est identique à celui qui fournit l'ion m/z 113 à partir de la *N*-butylsuccinimide [10]. Un mécanisme pour la formation de m/z 161 et 117 est proposé dans le Schéma 3.

3. *Transfert d'un atome d'hydrogène aliphatique sur le cycle benzénique*. La présence d'un ion m/z 77, $C_6H_7^+$, chez toutes les alcanediphtalimides- α, ω étudiées est relativement surprenante, car elle signifie qu'un atome d'hydrogène a été transféré sur le cycle aromatique. L'examen des spectres de 2, 3 et 4 montre que cet atome d'hydrogène provient de la position α de la chaîne aliphatique puisque l'ion m/z 77 se déplace quantitativement à m/z 78 uniquement dans le spectre de 2. La présence des pics métastables à $m^* = 110,6, 82,9$ et $56,5$ indique que m/z 77 est issu de m/z 160 par pertes successives de HCN et de deux fragments CO. Le Schéma 4 illustre la séquence des fragmentations qui aboutissent à m/z 77.

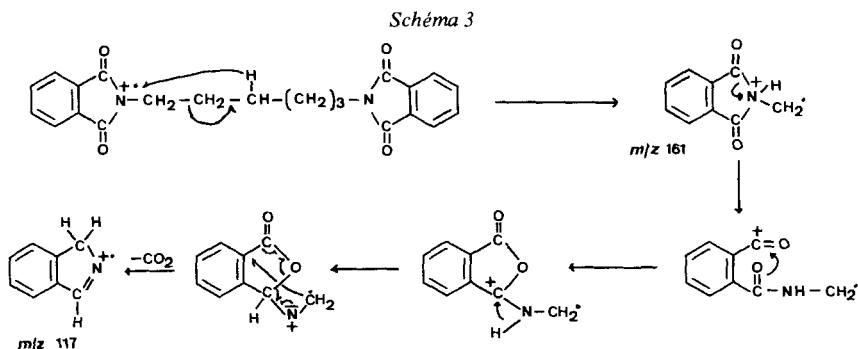
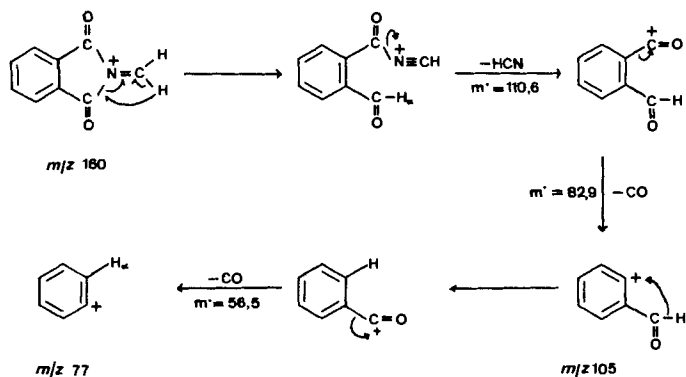


Schéma 4



4. Réarrangement du squelette. On trouve dans les spectres des alcanediphtalimides- α, ω possédant au moins 4 atomes de carbones dans la chaîne aliphatique des ions peu abondants mais intéressants, qui correspondent à l'expulsion de CO et de COH par l'ion moléculaire (Tabl. 3). Dans le cas de 1, l'atome d'hydrogène emporté par le fragment COH provient dans une proportion de 80% environ du cycle aromatique, et pour le reste des positions β, β' de la chaîne aliphatique. Le Schéma 5 montre un mécanisme possible pour l'élimination de COH.

Tableau 3. Ions de la région $(M-71)^+$ à M^+ dans les spectres des alcanediphtalimides- α, ω ayant n atomes de carbone aliphatiques

Composé n	M^+		$(M-H_2O)^+$		$(M-CO)^+$		$(M-COH)^+$		$(M-71)^+$	
	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%	m/z	%
3	334	100								
4	348	65,8	330	1	320	0,3			277	0,4
5	362	86,4	344	2,4	334	0,2	333	0,2	291	0,2
6	376	83,4	358	0,7			347	0,5	305	0,7
7	390	44,4	372	0,6			361	0,5	319	0,4

Schéma 5

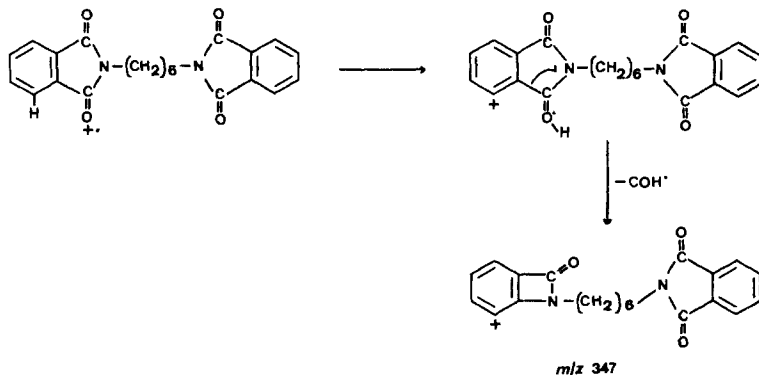
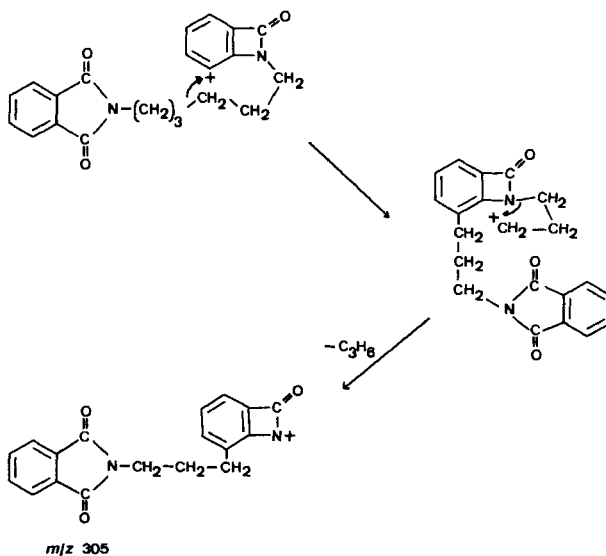


Schéma 6



On observe également dans les spectres des alcanediphtalimides- α, ω ayant au moins 4 atomes de carbone dans la chaîne aliphatique un ion $[M-71]^+$ correspondant à l'élimination d'un fragment C_4H_7O . Cet ion qui apparaît à m/z 305 dans le spectre de **1** et qui se déplace de deux unités de masse dans les spectres des trois molécules marquées, se forme probablement à partir de $[M-COH]^+$ par élimination du fragment neutre C_3H_6 . Ce dernier représente la moitié de la chaîne aliphatique dans le cas du composé **1**. Comme on observe l'élimination du fragment C_3H_6 quelle que soit la longueur de la chaîne aliphatique, on peut supposer qu'une partie de cette chaîne est transférée sur le noyau aromatique, par l'intermédiaire d'un cycle à six atomes, comme cela est proposé dans le Schéma 6.

Conclusion. - Du point de vue mécanistique, la fragmentation des alcanediphtalimides- α, ω présente un certain intérêt, car, parallèlement à de nombreux clivages simples se déroulent des réarrangements importants. Ainsi la formation de l'ion $[M-133]^+$ nécessite une double rupture surprenante au niveau de l'atome d'azote. La présence d'au moins deux imides cycliques est nécessaire pour cette fragmentation.

A part les ions $[M-H_2O]^+$ et m/z 148 qui résultent d'un double transfert d'atomes d'hydrogène, les réactions accompagnées de migrations d'atomes d'hydrogène ont une spécificité remarquable. En effet, chez les composés aliphatiques bifonctionnels que nous avons étudiés jusqu'à présent [11-13], ainsi que chez les dérivés cycliques polyfonctionnels [14-16], les échanges d'atomes d'hydrogène sont en général nombreux. Dans notre cas la stabilisation apportée à la fois par le cycle aromatique et par l'atome d'azote permet des scissions rapides, ce qui diminue les possibilités d'échanges avant la fragmentation. La stabilisation apportée par le groupement phtalimide est confirmée par le petit nombre de fragments

purement hydrocarbonés formés. Le cycle aromatique n'est pas à lui seul responsable de cette stabilisation, car pour les bis-*p*-toluènesulfonates de polyméthylène [13], les échanges intramoléculaires d'atomes d'hydrogène restent encore fréquents malgré l'influence du cycle benzénique.

Pour mener à bien ce travail, nous avons bénéficié de l'aide du *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* (No 2.725-0.77). Nous remercions également *F. et W. Kloeti* ainsi que *O. Clerc* pour leur collaboration.

Partie expérimentale

1. Synthèses. - *Hexanediphthalimide-1,6* ($D_4-1,1,6,6$) (**2**). La réduction de l'adipate de diméthyle dans le THF par $LiAlD_4$ nous a livré l'hexanediol-1,6(1,1,6,6- d_4), dont on a effectué la tosylation par la méthode classique. Le bis-*p*-toluènesulfonate d'hexaméthylène- d_4 ainsi obtenu (0,2 g; 0,47 mmol) a été mis à reflux pendant 1 h avec 0,2 g (1,08 mmol) de phthalimide de potassium dans 20 ml de DMF. Le mélange a été versé dans 50 ml d'eau et extrait au chloroforme pour fournir 0,12 g (0,33 mmol) de **2** (99% d_4 , 1% d_3). La recrystallisation a été effectuée dans l'acide acétique.

Hexanediphthalimide-1,6 ($D_4-2,2,5,5$) (**3**). L'adipate de sodium est échangé 6 fois dans $D_2O + OD^-$ à 170°, selon la méthode décrite par *Atkinson et al.* [17]. L'acide adipique (D_4) est libéré et réduit en hexanediol-1,6 ($D_4-2,2,5,5$). Celui-ci, traité comme pour **2**, donne **3** (92% D_4 , 8% D_3).

Hexanediphthalimide-1,6 ($D_4-3,3,4,4$) (**4**). L'adipate de diméthyle ($D_4-3,3,4,4$) est préparé selon le procédé décrit par *Djerassi et al.* [18]. La méthode habituelle nous donne ensuite **4** (98% D_4 , 2% D_3).

Alcanediphthalimides- α, ω . Elles sont préparées à partir des diols commerciaux selon la méthode générale décrite ci-dessus.

Enregistrement des spectres de masse. - Les spectres à basse résolution ont été enregistrés avec un spectromètre *Varian CH-4* à 70 eV (température du système d'introduction 160-180°; température de la source d'ionisation 150°). Les spectres à haute résolution ont été obtenus avec un instrument *Varian SM-I-B* (introduction directe, pouvoir de résolution $M/\Delta M$ 10000).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *R. A. W. Johnstone, B. J. Millard & D. S. Millington*, Chem. Commun. 1966, 600.
- [2] *R. T. Aplin & J. H. Jones*, Chem. Commun. 1967, 261.
- [3] *R. T. Aplin & J. H. Jones*, J. chem. Soc. (C) 1968, 1770.
- [4] *C. M. Anderson, R. N. Warrener & C. S. Barnes*, Chem. Commun. 1966, 166.
- [5] *T. W. Bentley & R. A. W. Johnstone*, J. chem. Soc. (C) 1968, 2354.
- [6] *J. L. Cotter & R. A. Dine-Hart*, Chem. Commun. 1966, 809.
- [7] *J. L. Cotter & R. A. Dine-Hart*, Org. Mass Spectr. 1, 915 (1968).
- [8] *W. J. Feast, J. Pui, F. C. de Schryver & F. C. Compernelle*, Org. Mass Spectr. 3, 507 (1970).
- [9] *A. Maquestiau & P. Lejeune*, Bull. Soc. chim. Belges 1969, 309.
- [10] *A. M. Duffield, H. Budzikiewicz & C. Djerassi*, J. Amer. chem. Soc. 87, 2913 (1965).
- [11] *P.-A. Blanc, G. A. Singy & A. Buchs*, Org. Mass Spectr. 11, 995 (1976).
- [14] *P.-A. Blanc, F. O. Gülaçar & A. Buchs*, Org. Mass Spectr. 13, 135 (1978).
- [13] *P.-A. Blanc*, résultats non publiés.
- [14] *G. A. Singy & A. Buchs*, Helv. 54, 537 (1971).
- [15] *G. A. Singy & A. Buchs*, Helv. 56, 1395 (1973).
- [16] *G. A. Singy & A. Buchs*, Helv. 56, 449 (1973).
- [17] *J. G. Atkinson, J. J. Csakyary, G. T. Herbert & R. S. Stuart*, J. Amer. chem. Soc. 90, 498 (1968).
- [18] *M. K. Strong, P. Brown & C. Djerassi*, Org. Mass Spectr. 2, 1201 (1969).