

143. Etude de la fragmentation par impact électronique en ions positifs et négatifs de dérivés nitrés de l' amino-2-benzothiazole¹⁾

par Saturnin Claude et Raffaele Tabacchi

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel

et Laurent Duc et Jean-François Marrel

Laboratoire de recherche Lonza SA, Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel

(13. V. 81)

Study of Positive and Negative Ions Electron Impact Fragmentation of 2-Amino-benzothiazole Nitro Derivatives

Summary

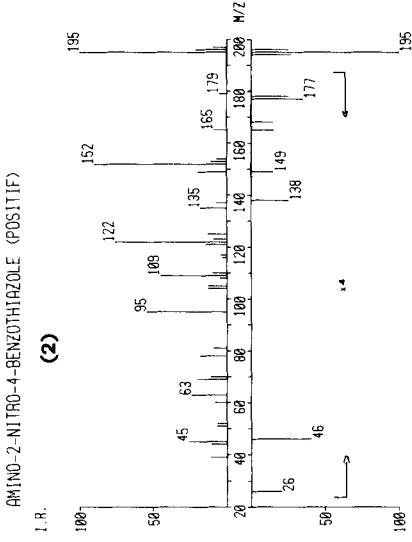
The positive and negative ions mass spectra of 2-amino-4,6-dinitrobenzothiazole (1), 2-amino-4-nitrobenzothiazole (2), 2-amino-6-nitrobenzothiazole (3) are reported and discussed. These compounds give an intense molecular ion and show interesting fragmentations in both positive and negative ions spectra. Specific ¹⁵N-labelling was used in order to confirm the fragmentation patterns.

Introduction. - Nous avons déjà décrit [1] la fragmentation par impact électronique d'une série de dérivés du benzothiazole et remarqué que, le noyau aromatique contribuant de manière importante à la stabilité thermodynamique de ces composés, des substituants tels que NO₂ ou OCH₃, sur les noyaux, orientent la fragmentation. Nous avons aussi noté que l' amino-2-dinitro-4,6-benzothiazole (1) élimine une molécule d'acide isocyanique (HNCO), et admis sans en préciser le processus, un réarrangement de l'ion moléculaire.

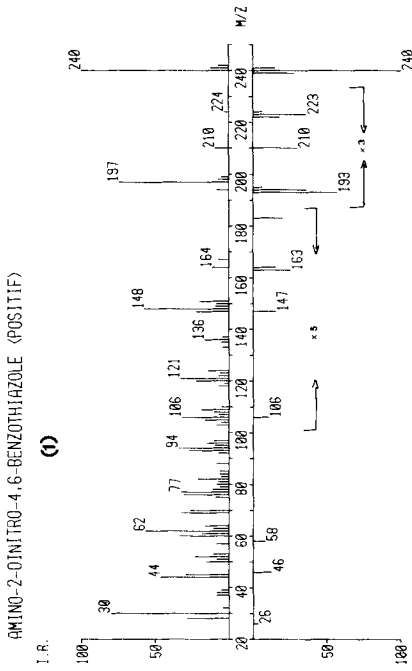
Dans le présent travail, nous décrivons en détail cette fragmentation dont le mécanisme a été établi grâce à l'étude de l' amino-2-nitro-4-benzothiazole (2) et au marquage isotopique de l'hétérocycle au ¹⁵N. Nous décrivons aussi les spectres des ions négatifs de ces mêmes composés. Les spectres (ions positifs et négatifs) des composés étudiés sont représentés dans la *Figure*.

Discussion. - *Fragmentation en ions positifs.* D'une manière générale, les fragmentations de l' amino-2-nitro-4-benzothiazole (2) et de l'isomère nitré en position 6 (3) sont voisines, avec perte de O, NO· et NO₂· pour donner les ions *m/z* 179, 165 et 149 respectivement, et avec l'élimination de HCN et de CO (*Schéma 1*). La singularité de l' amino-2-nitro-4-benzothiazole (2) vient de l'expulsion d'un

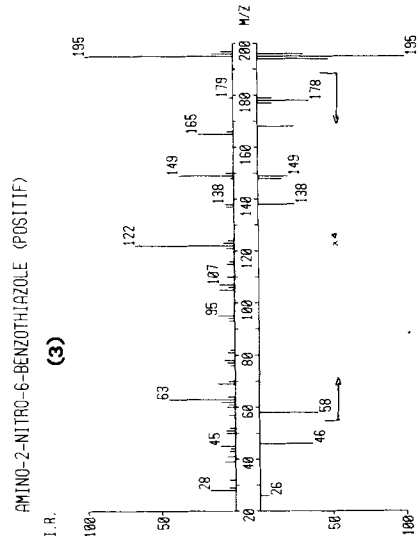
¹⁾ Partie de la thèse de S. Claude, Université de Neuchâtel 1981.



I. R. AMINO-2-NITRO-4-BENZOTHAZOLE (NEGATIF)



I. R. AMINO-2-DINITRO-4,6-BENZOTHAZOLE (NEGATIF)



I. R. AMINO-2-NITRO-6-BENZOTHAZOLE (NEGATIF)

Figure

Schéma 1

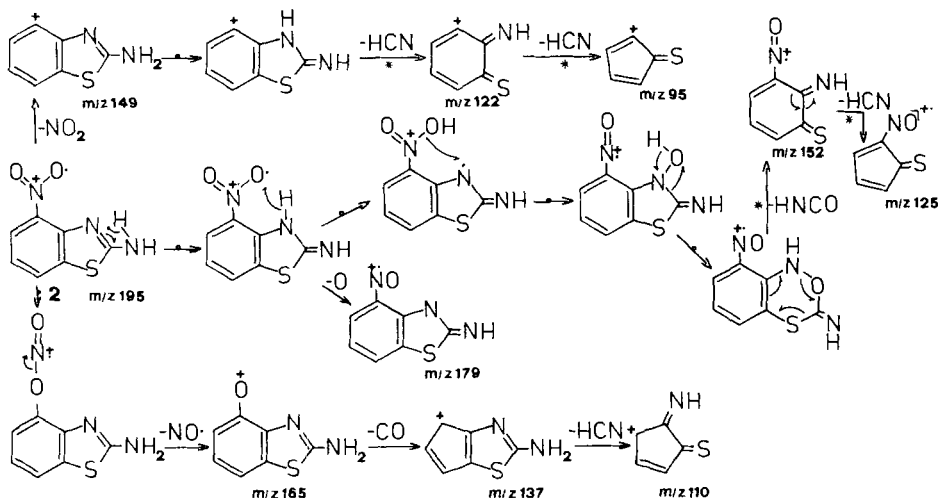
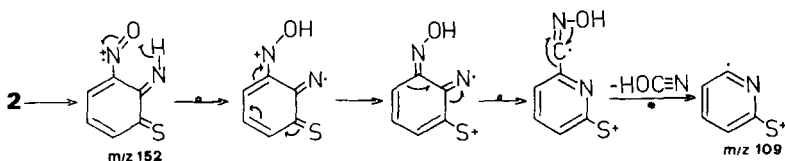


Schéma 2



fragment de masse 43 correspondant à l'acide isocyanique, pour donner m/z 152. Ce fait est confirmé par un intense pic métastable à 118,5. Le mécanisme que nous proposons (*Schéma 1*) implique d'abord le passage à la forme imine, suivi de la migration de l'atome d'hydrogène en position 3 sur l'un des atomes d'oxygène du groupe nitro. L'hydroxyle formé migre à son tour en position 3, ce qui permet, après réarrangement, l'élimination d'acide isocyanique par une rétro-cycloaddition 1,4. Cette formation d'un groupe hydroxyle et sa migration rappelle le comportement du nitro-1-naphtalène, pour lequel s'observe l'élimination de monoxyde de carbone, confirmée par un pic métastable [2].

La fragmentation de m/z 152 révèle le départ d'acide cyanhydrique et la perte d'une molécule d'acide cyanique (HOCN), deux faits en accord avec la présence d'ions métastables. Le *Schéma 2* montre le mécanisme proposé pour l'élimination de HOCN qui conduit à m/z 109.

L' amino-2-dinitro-4,6-benzothiazole (**1**) subit aussi l'élimination d'acide isocyanique (confirmation par ion métastable), pour donner m/z 197. L'atome d'azote du groupe amino était inclus dans le mécanisme proposé [1]. Dans le but de confirmer cette hypothèse, nous avons synthétisé **1** marqué en position 3 au moyen de ^{15}N (*Tabl. 1*), dont le spectre montre un fragment m/z 198, par départ de HNCO non marqué. Notre proposition est ainsi justifiée.

Tableau 1. Comparaison des spectres de masse de **1** et de [¹⁵N-3]-**1** (ions positifs)

<i>m/z</i> (1)	240	224	210	197	194	167	164	151	148	136	124	120	121
<i>m/z</i> [¹⁵ N-3]- 1	241	225	211	198	195	168	165	152	149	137	124	121	122

Contrairement au cas de **2**, nous ne notons pas d'élimination ultérieure d'acide cyanique, mais le départ de NO· et de NO₂· à partir de *m/z* 197. Ceci reflète l'influence déterminante du second groupe nitro (Schéma 3).

Enfin, l'atome d'¹⁵N n'est éliminé qu'en tout dernier lieu sous forme de HCN. Ceci permet d'établir que l'atome d'azote en position 3 n'est éliminé qu'à partir de *m/z* 151, 136 et 121.

Fragmentation en ions négatifs. – Les substances aromatiques nitrées ont fait l'objet de nombreuses investigations dans le domaine des ions négatifs, à cause du caractère fortement attracteur d'électrons du groupe nitro, propriété qui est à la base des réarrangements souvent observés dans les composés nitrés [3]. En règle générale, les spectres d'ions négatifs de telles substances révèlent l'élimination d'espèces neutres, telles que OH·, HONO, NO· et dans une moindre mesure de NO₂·. La perte de OH· et de HONO est habituellement le résultat d'un effet *ortho* et celle de NO· d'un réarrangement nitro → nitrite [4]. La formation de NO₂⁻ semble résulter d'un processus rapide, par exemple une capture dissociative d'électrons; Todd *et al.* [5] en trouvant la preuve dans le fait qu'on n'observe jamais d'ion métastable accompagnant leur formation.

Les spectres des amino-2-benzothiazoles nitrés étudiés ici sont caractérisés par un ion moléculaire qui est le plus important. Ces faits tendent à prouver la grande stabilité des ions moléculaires, leur formation par capture d'électrons secondaires

Schéma 3

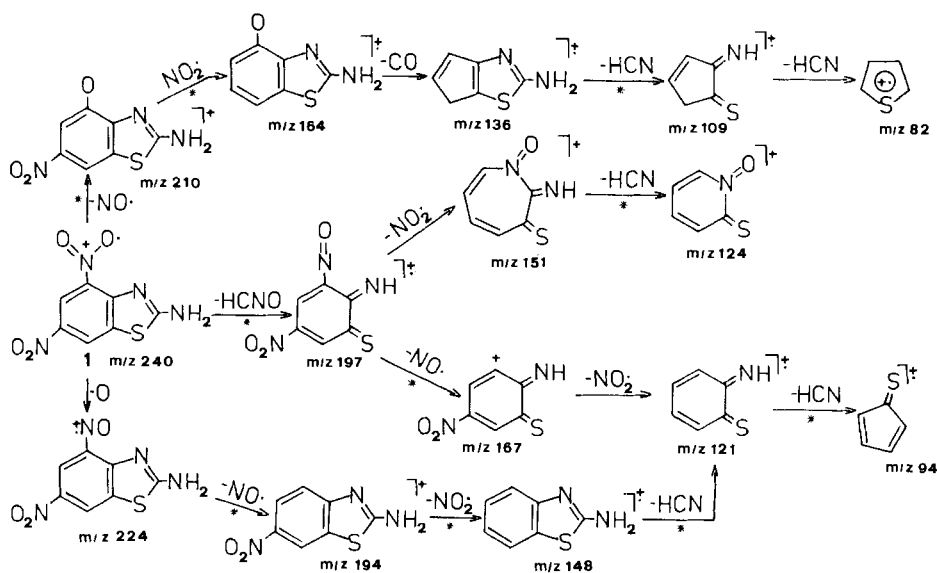


Schéma 4

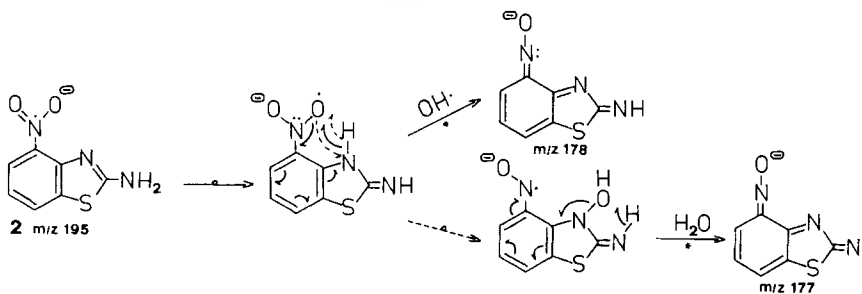


Schéma 5

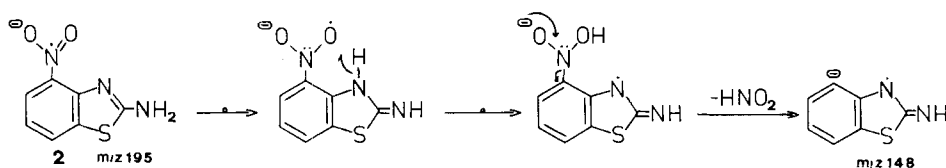
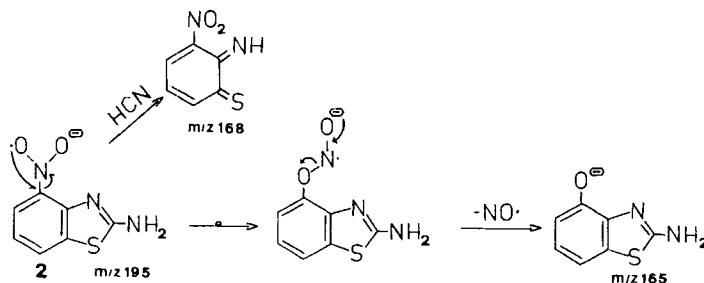


Schéma 6



lents et leur faible énergie interne. Pour 1 et 2 nous avons observé des pics métastables.

L' amino-2-nitro-4-benzothiazole (2) perd des fragments de 17 et 18 unités de masse qui correspondent à l'élimination d'un radical hydroxyle et d'une molécule d'eau respectivement; ces fragmentations sont confirmées par la présence d'ions métastables à 162,5 et 160,7. Si la perte de $\cdot\text{OH}$ ne surprend guère parce qu'elle résulterait d'une rupture de type *McLafferty*, après passage à la forme imino, celle de H_2O est étonnante. Cette élimination serait la conséquence d'un réarrangement conduisant à la présence d'un hydroxyle en position 3 (Schéma 4). La seule mention d'une telle élimination a été faite par *Bowie* [6] dans le cas d'oximes de composés α -dicarbonylés.

Trois autres faits restent à signaler: a) le départ d' HONO pour conduire à m/z 148, toujours après passage à la forme imino (Schéma 5); b) la perte de $\text{NO}\cdot$ pour engendrer m/z 165 selon un processus qui suppose le passage à la forme nitrite (Schéma 6); c) le départ de HCN à partir de $\text{M}^{\cdot+}$ pour conduire à m/z 168 (Schéma 6).

Schéma 7

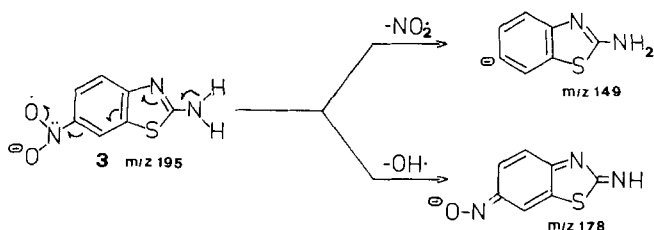
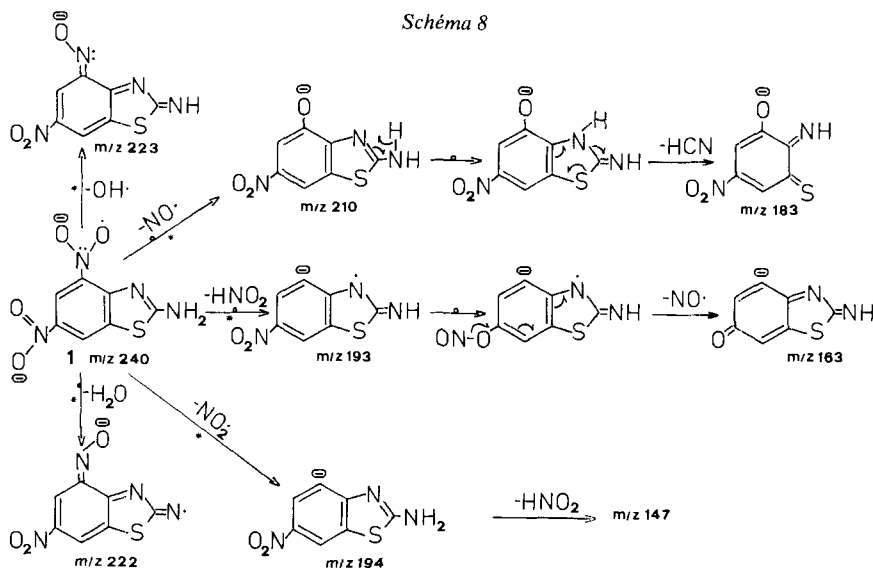


Schéma 8



Aucun pic métastable n'est présent dans le spectre de l'amino-2-nitro-6-benzothiazole (3). Ce composé, comme 2, élimine HCN , NO_2 , $\text{OH}\cdot$. Pour le départ de $\text{OH}\cdot$ on peut envisager un processus concerté (Schéma 7). Par contre, le mécanisme conduisant à l'élimination de HNO_2 doit être rapproché de celle de cette même entité constatée par Bowie [7] dans l'étude de l'acide *p*-nitrobenzoïque. Il y a lieu de remarquer la grande intensité du fragment m/z 46 correspondant à NO_2^- .

L'amino-2-dinitro-4,6-benzothiazole (1) est le composé dont le spectre renferme le plus grand nombre d'ions métastables. Les départs de $\text{OH}\cdot$, H_2O , HNO_2 , $\text{NO}\cdot$ et NO_2 sont ainsi confirmés (Schéma 8). Le fragment m/z 193 élimine $\text{NO}\cdot$ après réarrangement pour donner m/z 163, tandis que m/z 210 conduit à m/z 183 par expulsion d'acide cyanhydrique. Contrairement aux composés 2 et 3, il n'y a pas départ d' HCN à partir de l'ion moléculaire. Ce fait illustre l'influence du second groupe nitro sur le processus de fragmentation.

Comme autre particularité de 1, signalons la présence d'un fragment m/z 147 que nous faisons dériver de l'ion m/z 194, par un processus à rapprocher de celui admis par Bowie [7] dans le cas de l'acide *p*-nitrobenzoïque.

Tableau 2. Comparaison des spectres de masse de **1** et de [¹⁵N-3]-**1** (ions négatifs)

<i>m/z</i> (1)	240	223	222	210	194	193	183	163	147
<i>m/z</i> [¹⁵ N-3]- 1	241	224	223	211	195	194	184	164	148

Le marquage de la position 3 au ¹⁵N engendre les déplacements attendus (Tabl. 2) et confirme les mécanismes proposés dans le Schéma 8. Par ailleurs, les filiations 241 → 224, 241 → 223, 241 → 211, 241 → 194 sont soutenues par des pics métastables.

Conclusion. - Qu'il s'agisse de la fragmentation en ions positifs ou négatifs, la présence d'un groupement nitro en position 4 influence fortement le processus. Les singularités observées, à savoir perte de HNCO (cas des ions positifs), élimination de H₂O (cas des ions négatifs), montrent que la spectrométrie de masse est un moyen rapide et commode pour caractériser la substitution en position 4 de ces composés par un groupement nitro.

Nous remercions MM. les Prof. A. Jacot-Guillarmod et V. Franzen, ainsi que le Dr. K.J. Boosen de l'intérêt porté à ce travail et Mlle L. Béguelin pour son aide dans la réalisation des schémas.

Partie expérimentale

Généralités. - Voir [1].

Synthèses. - Amino-2-dinitro-4,6-benzothiazole (**1**) et amino-2-nitro-6-benzothiazole (**3**), voir [1]. Amino-2-nitro-4-benzothiazole (**2**): préparé à partir de nitro-2-phénylthiourée [8] par cyclisation au moyen de S₂Cl₂ [9], Rdt. 41%, F. 150° (déc). Le composé [¹⁵N-3]-**1** a été obtenu par nitration de l'amino-2-benzothiazole-[¹⁵N-3] [1].

Les spectres de masse des ions négatifs ont été enregistrés sur un appareil Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6L en inversant les polarités de la source. Température de la source 220°; pression 1,5 · 10⁻⁶ Torr.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Claude, R. Tabacchi, L. Duc, R. Fuchs & K.J. Boosen, *Helv. Chim. Acta* 63, 682 (1980).
- [2] H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D.H. Williams, 'Mass Spectrometry of Organic Compounds', Holden Day, San Francisco 1967.
- [3] S. Pignataro, *Chimica e Industria* 57, 25 (1975).
- [4] J. H. Bowie, T. Blumenthal & I. Walsh, *Org. Mass Spectrom.* 5, 777 (1971).
- [5] J. F. S. Todd, R. B. Turner, B. C. Webb & C. H. J. Welis, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1967 (1973).
- [6] J. H. Bowie & S. Janposri, *Org. Mass Spectrom.* 11, 1290 (1976).
- [7] J. H. Bowie, *Org. Mass Spectrom.* 9, 304 (1974).
- [8] H. Erlenmeyer & H. Ueberwasser, *Helv. Chim. Acta* 23, 328 (1940).
- [9] R. Fuchs, *Ger. Offen.* 2.601.700 (1976), *Chem. Abstr.* 85, 143090v (1976).