

Etude par spectrométrie de masse du diaza-2,5 dioxo-1,6 thia-6a λ IV pentalène et de ses analogues sélénés et tellurés

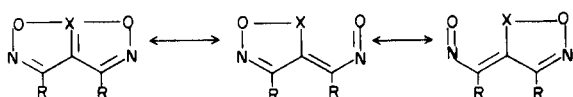
Michel Perrier, Raoul Pinel et Jean Vialle

Laboratoire des Composés Thioorganiques, E. R. A. N°391 Université de Caen
14032 CAEN CEDEX (France)

Reçu le 8 Mai 1974

Les spectres de masse du diaza-2,5 dioxo-1,6 thia-6a λ IV pentalène et de ses analogues sélénés et tellurés sont étudiés. Ces spectres montrent la très bonne stabilité de ces produits sous l'impact électronique et une bonne reproductibilité des fragmentations indépendamment de la nature de l'hétéroatome (S, Se ou Te).

La littérature abonde en études par spectrométrie de masse d'hétérocycles sulfurés (1), mais elle est beaucoup moins développée dans l'étude de composés sélénés (2 a 9) et quasi inexistante pour les composés tellurés (5, 6, 10). Nous rapportons ici les spectres de masse observés pour le diaza-2,5 dioxo-1,6 thia-6a λ IV pentalène et ses analogues sélénés et tellurés. Ces composés sont considérés généralement par analogie avec les trithiapentalènes comme des systèmes bicycliques comportant un hétéroatome de la colonne VIa tétralié (11). Des déterminations de structures par diffraction de rayons X effectuées sur des composés de ce type (X = S et Se) ont été publiées par Paul et coll. (12), et très récemment Hordvik et coll. ont déterminé la structure des produits 1a et 3a (X = S et Te) (13). Ces composés sont symétriques et on peut penser que les problèmes concernant les éventuels hybrides de résonance sont du même type que ceux qui existent dans les trithiapentalènes pour lesquels on se reportera à (11).



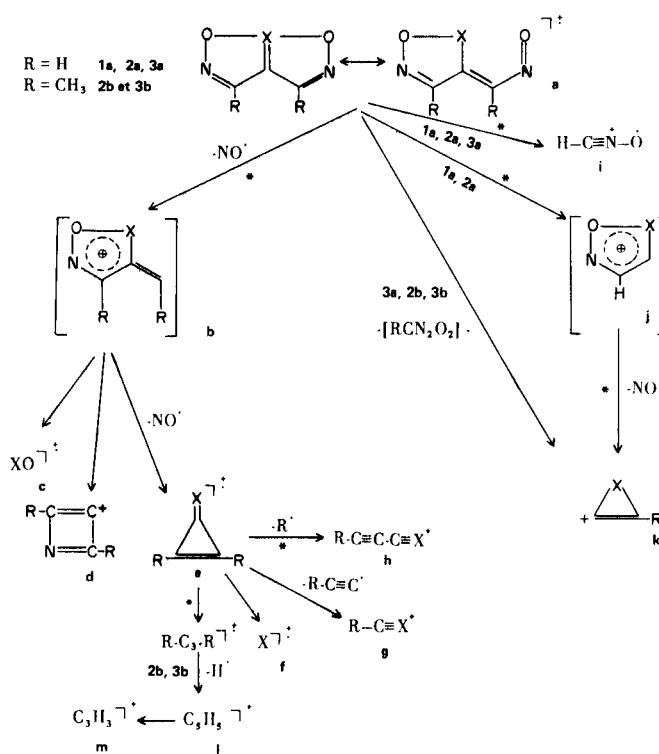
- | | | |
|-----------------|-------------------------------|--|
| 1a X = S R = H | 2b X = Se R = CH ₃ | |
| 2a X = Se R = H | 3b X = Te R = CH ₃ | |
| 3a X = Te R = H | | |

Nous avons rassemblé dans un tableau les résultats observés sur les différents spectres de masse des produits considérés. Afin de rendre la lecture et la comparaison des spectres plus faciles, les intensités des différents pics des amas isotopiques ont été additionnées et ramenées à la masse du pic le plus abondant (80 pour Se et 130 pour Te) de sorte que l'intensité indiquée représente la composition globale du fragment.

[Rappelons tout d'abord que le Sélénium possède 5 isotopes principaux: ⁷⁶Se (9,02%), ⁷⁷Se (7,58%), ⁷⁸Se (23,52%), ⁸⁰Se (49,82%), ⁸⁴Se (9,19%) et le Tellure en possède 6: ¹²²Te (2,46%), ¹²⁴Te (4,61%), ¹²⁵Te (6,99%), ¹²⁶Te (18,71%), ¹²⁸Te (31,79%), ¹³⁰Te (34,48%)] (14).

Les amas isotopiques et la diversité des hétéroatomes présents dans ces molécules nous ont permis de trouver

Schéma de fragmentation



Réf.	Nature de X	Nature de R	m/e et Intensité relative des Fragments possédant l'atome X										Fragments dans lesquels X est absent					
			m/e	a	b	j	e	h	k	c	g	f	d	i	a	l	m	
1a	S	H	m/e	130	100	87	70	69	57	48	45	32	52	43	38			
			Ir	100	11	50	24	50	65	19	31	46	28	5	19			
2a	Se	H	m/e	178	148	135	118	117	105	96	93	80	52	43	38			
			Ir	100	14	16	43	31	29	5	6	13	7	3	12			
3a	Te	H	m/e	228	198	185	168	167	155	146	143	130	52	43	38			
			Ir	95	13	0	100	37	26	14	10	67	17	10	42			
2b	Se	CH ₃	m/e	206	176	149	146	131	119	96	107	80	80		66	65	39	
			Ir	100	3,5	0	87	22	15	2,5	4	5	2		3,5	26	19	
3b	Te	CH ₃	m/e	256	226	199	196	181	169	146	157	130	80		66	65	39	
			Ir	100	8	0	97	6	13	5	0	18	4		45	34	34	

2b montre en plus m/e = 93 (Ir = 14%) et m/e = 189 (5%).

sans ambiguïté la formule brute des différents fragments observés.

Enfin la structure proposée pour les différents fragments obtenus est en accord avec les structures généralement admises pour diverses fragmentations de composés sulfurés (1).

Le pic de base coïncide avec le pic moléculaire dans le cas où X = S et Se et reste très important lorsque X = Te (**3a**) ce qui semble en accord avec la structure aromatique de ces composés et montre leur grande stabilité sous l'impact électronique. En particulier on n'observe pas de pic correspondant à M-1 ou M-CH₃.

A partir de l'ion moléculaire, les fragments observés correspondent à une perte soit d'une molécule de NO dans tous les cas, soit d'une molécule de HCNO pour **1a**, **2a** et **3a** ou de CH₃-CN₂O₂ pour **2b** et **3b**.

La perte de NO est observée dans les 5 cas étudiés et est toujours suivie de la perte d'un second fragment NO pour conduire à une structure plus stable, probablement de type thione, sélénone ou tellurone cyclopropanique. De tels composés ont été décrits dans le cas des thiones en particulier (15) et montrent une assez bonne stabilité. L'importance du pic 38 + X par rapport au pic (38 + X)-1 traduirait une stabilité croissante du composé sulfuré au composé telluré. On note en effet que l'ion radical correspondant à 38 + Te donne le pic de base du spectre de **3a**.

A la place de la perte d'une deuxième molécule de NO on peut observer aussi la perte de XO mais ces fragments sont moins importants et la charge est portée soit par le fragment de XO soit par le reste carboné.

La perte de RCNO n'est trouvée que dans **1a** et **2a** (R = H), l'ion restant étant très intense dans **1a** et

beaucoup moins important dans **2a** pour être inexistant dans **3a**. Les structures proposées pour ces fragments (oxathiazoles) sont isomères de structures connues mais restent purement spéculatives (16). La perte correspondante de CH₃-CNO n'est pas observée dans les deux produits méthylés (**2b** et **3b**). De plus dans le spectre de **2b** on trouve un fragment à $\frac{m}{e} = 189$ (5%) correspondant à la perte de OH. Un phénomène comparable a été observé par Pedersen et coll. dans le spectre du diphenyl-2,5 trithiapentalène qui perdait SH (17).

On note enfin dans ces spectres les pics $\frac{m}{e} = 45$ de **1a**, 93 de **2a** et 143 de **3a**. Ces trois pics correspondent à des structures de type H-C≡X⁺. Si H-C≡Se⁺ et surtout H-C≡S⁺ ont été très fréquemment trouvés dans les études de spectres de masse de produits sélénies et sulfurés, il semble que la formation de H-C≡Te⁺ n'ait pas encore été observée à partir des produits tellurés (10). De même dans **2b** on retrouve un pic $\frac{m}{e} = 107$ correspondant à CH₃-C≡Se⁺ mais l'équivalent telluré n'est pas observé. Un fragment H-C≡Se⁺ est retrouvé dans le spectre de **2b** mais sa provenance n'est pas expliquée.

Ces spectres de masse montrent donc la bonne stabilité de ces produits et une très bonne reproductibilité de fragmentation en dépit de la variation dans la nature de l'hétéroatome.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de masse ont été déterminés sur un appareil Varian Mat Type CH5 avec introduction directe, sous 70 eV, et à température minimum (environ 50°). Les fragmentations sont prouvées par les mesures des amas isotopiques et la présence de pics métastables. Ces derniers sont notés m* dans le schéma de fragmentation proposé. La synthèse des produits **2a**, **2b**, **3a**, et **3b**

a fait l'objet de précédentes publications (18, 19) et la synthèse de **1a** sera publiée ultérieurement (20).

Pics métastables

Produit sulfuré

m* théorique = 16,92	m* observé = 17,0	130 $\xrightarrow{-NO}$	100
m* théorique = 58,22	m* observé = 58,2	130 $\xrightarrow{-HCNO}$	87
m* théorique = 37,34	m* observé = 37,2	87 $\xrightarrow{-NO}$	57
m* théorique = 14,22	m* observé = 14,2	130 $\xrightarrow{-87}$	43

Produits sélénisés

2a	m* théoriques (125,00 123,06 121,11 120,14 119,16)	178 $\xrightarrow{-NO}$	148	m* observés (125,0 123,0 121,0)
	m* théoriques (104,27 102,38 100,50 99,56 98,63)	178 $\xrightarrow{-HCNO}$	135	m* observés (102,4 100,5 99,6 98,6)
	m* théoriques (83,57 81,66 79,76 78,82 77,87)	135 $\xrightarrow{-NO}$	105	m* observés (83,5 81,7 79,9 78,8 77,9)
2b	m* théoriques (152,32 150,36 148,41 147,43 146,45)	206 $\xrightarrow{-NO}$	176	m* observés (152,3 et 150,4)
	m* théoriques (119,52 117,54 115,56 114,57 113,58)	146 $\xrightarrow{-CH_3}$	131	m* observés (119,5 117,5 115,5)
	m* théoriques (29,43 29,83 30,25 30,46 30,67)	146 $\xrightarrow{-Se}$	66	m* observés (29,2 a 30,7)
	m* théoriques (175,38 173,40 171,41 170,42 169,43)	206 $\xrightarrow{-OH}$	189	m* observés (175,5 173,4 171,4 170,4 169,4)

Produits tellurés

3a	m* théoriques (171,95 169,98 168,02 167,03 166,05 164,09)	228 $\xrightarrow{-NO}$	198	m* observés (172,0 170,0 168,0 167,0 166,0 164,0)
3b	m* théoriques (199,51 197,54 195,57 194,58 191,61)	m* observés (199,5 et 197,5)	254 $\xrightarrow{-NO}$	226
	m* théoriques (22,22 22,45 22,68 22,80 22,92 23,17)	196 $\xrightarrow{-Te}$	66	m* observés (22,2 a 23,2)

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Q. N. Porter and J. Baldas, "Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds," A. Weissenberg and E. C. Taylor, Eds., 1970 p. 225.
- (2) L. B. Agenas, *Acta Chem. Scand.*, 1968, **22**, 1763.
- (3) N. P. Buu-hoi, P. Jacquignon et M. Mangane, *Chem. Commun.*, 624 (1965).
- (4) N. P. Buu-hoi, M. Mangane, M. Renson et L. Christaens, *J. Chem. Soc., B*, 971 (1969).
- (5) O. S. Chizhov, B. M. Zocotarev, A. N. Sukiasan, V. P. Litvinov et Y. L. Goldfarb, *Org. Mass Spectrom.*, 1379, (1970).
- (6) A. M. Duffield, H. Budzikiewickz et C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2920 (1965).
- (7) H. J. Svec et G. A. Junk, *ibid*, **89**, 790 (1967).
- (8) G. M. Bogolyubov, N. N. Grismin et A. A. Petrov, *J. Gen. Chem. USSR*, **39**, 290 (1969).
- (9) D. L. Klayman et G. W. A. Milne, *J. Org. Chem.*, **31**, 2349 (1966).
- (10) N. P. Buu-hoi, M. Mangane, P. Jacquignon, J. L. Piette et M. Renson, *Bull. Soc. Chim., France*, 925 (1971).
- (11) N. Lozac'h, "dans Advances in Heterocyclic Chemistry," A. R. Katritzky et A. J. Boulton, Eds., Vol. 13, p. 161.
- (12) E. C. Llaguno et I. C. Paul, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 2001 (1972); et E. C. Llaguno et I. C. Paul, *Tetrahedron Letters*, 1565 (1973).
- (13) F. A. Amundsen, L. K. Hansen et A. Hørdvik (comm. privée).
- (14) "Handbook of Chemistry and Physics," The Chemical Rubber Co., 47th Ed., B.21 et B.42.
- (15) Y. Kitahara et M. Funamizu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1897 (1964).
- (16) C. Musante, *Gazz. Chim. Ital.*, **68**, 331 (1938).
- (17) C. Th. Pedersen, N. L. Huaman et J. Møller, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 565 (1972).
- (18) D. Paquer, M. Perrier et J. Vialle, *Bull. Soc. Chem., France*, 4517 (1970).
- (19) M. Perrier et J. Vialle, *ibid.*, 4591 (1971).
- (20) M. Perrier et J. Vialle (à paraître).

English Summary:

The mass spectra of 2,5-diaza-1,6-dioxo-6a- λ -IV-pentalenes and of its selenium and tellurium analogs are recorded. The spectra show strong stability of these compounds under electronic impact and a rather good reproductibility for their fragmentations independently of the nature of the heteroatom (s, Se or Te).