

GERMACYCLOPENTANOLS: SPECTRES DE MASSE DE DÉRIVÉS MÉTHYLÉS

Cl. LAGEOT et J. C. MAIRE

Laboratoire des Organométalliques, Université de Provence, 13479, Marseille, Cedex 4 (France)

G. MANUEL et P. MAZEROLLES

Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 31 - Toulouse (France)

(Reçu le 22 septembre 1972)

SUMMARY

The mass spectra of several methyl-substituted germacyclopentanol are reported and discussed. Absence of molecular ions, loss of water, hydroxyl-group migration and "germylenoïde" ion formation are the main features of these mass spectra.

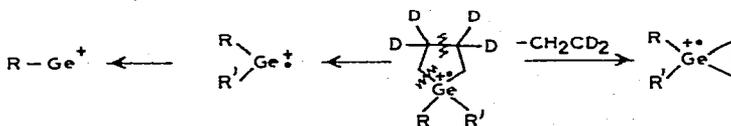
RÉSUMÉ

Les spectres de masse de quelques dérivés du germacyclopentanol, substitués par des groupements méthyles, sont décrits et interprétés. Les principales conclusions en sont, l'absence de pic moléculaire, l'élimination d'eau, la migration du groupement hydroxyle et la formation d'ions "germylénœïdes".

INTRODUCTION

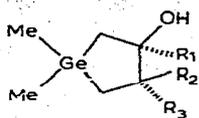
Les informations concernant les spectres de masse de cycles pentagonaux incluant l'atome de germanium sont limitées. Une première étude¹ a été consacrée aux germacyclopentanes et a mis en évidence la formation aisée d'ions germylénœïdes du type $RR'Ge^+$ ainsi que le départ d'un fragment neutre contenant les carbones C(2) et C(3) conformément au Schéma 1. Le départ d'éthylène et la formation d'ions RGe^+ avait en auparavant été remarqués sur le spectre de masse du germacyclopentane².

SCHÉMA 1



Ces ions $RR'Ge^+$ et RGe^+ se retrouvent aussi dans les spectres de masse des germacyclopentènes¹⁻³. En revanche aucune étude, à notre connaissance, n'a été consacrée

aux germacyclopentanols en spectrométrie de masse. Nous nous sommes donc penchés sur l'étude d'une série de ces composés diversement substitués.



- Composé I $R_1 = R_2 = R_3 = H$
 II $R_1 = Me, R_2 = R_3 = H$
 III $R_1 = R_2 = H, R_3 = Me$
 IV $R_1 = R_3 = Me, R_2 = H$
 V $R_1 = R_2 = Me, R_3 = H$

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'interprétation des spectres de masse de ces cinq composés (qui sont rassemblés dans les tableaux 1-5) met en évidence des mécanismes communs de fragmentation, de réarrangement et de migration. Il faut noter en premier lieu l'absence de pic moléculaire, ce qui n'est pas le cas pour les cyclopentanols^{4,5}. Les ions relevés aux masses les plus élevées correspondent à la perte d'eau. L'hydrogène impliqué dans ce départ peut provenir des carbones 2 ou 5. Nous préférons, à défaut de deutération

TABLEAU 1

SPECTRE DE MASSE DU COMPOSÉ I

Type d'ion	m/e	I(%)	Type d'ion	m/e	I(%)	Type d'ion	m/e	I(%)
	176	1.3	<i>j</i>	133	32.4		93	5.4
	174	1.2		132	12.1		91	40.5
	163	6.7		131	27		90	9.5
	162	1.4		130	5.4	<i>e</i>	89	100
	161	24.3		129	18.9		88	28.4
	160	14.9		128	2.7		87	85.5
<i>a</i>	159	24.2		123	21.6		86	9.5
	158	39.2		122	2.7		85	43.2
	157	23	<i>c</i>	121	97.3		84	6.7
	156	28.4		120	27.8		77	2.7
	155	2.7		119	70.2		76	1.3
	154	20.2		118	6.7		75	14.9
	150	4		117	71.5		74	12.2
	149	1.3		116	2.7		73	13.3
<i>f</i>	148	23		115	8.1		72	6.8
	147	6.7		113	4		71	8.1
	146	14.9		109	4.1		70	5.4
	145	12.2		107	18.9		60	2.7
	144	16.2		106	25.6		57	4.1
<i>b</i>	143	66.2		105	33.8		56	7.6
	142	13.5	<i>d</i>	104	82.9		55	24.3
	141	44.6		103	40.5		54	2.7
	140	1.3		102	67.5		53	4.1
	139	31.1		101	14.8		45	6.8
	137	1.4		100	43.2	<i>l</i>	44	4.1
	135	6.7		99	6.8	<i>m</i>	43	16.2
	134	2.7		97	4		42	4.1
							41	13.5
							39	10.8

TABLEAU 2

SPECTRE DE MASSE DU COMPOSÉ II

Type d'ion	m/e	I(%)	Type d'ion	m/e	I(%)	Type d'ion	m/e	I(%)
	177	1.2		132	1.1		91	45
	175	10.2		131	9		90	9
	174	10.3		130	2.5	e	89	100
	173	12.8		129	12.8		88	23.2
a	172	41.2		128	2.6		87	73.1
	171	18		127	14.2		86	5.3
	170	25.6		125	3.8		85	41
	169	3.8		123	12.8		75	11.5
	168	24.4		122	2.6		74	7.2
	164	10.2	c	121	64.1		73	9
	163	2.6		120	18		72	3.8
f	162	41		119	64.2		71	6.4
	161	15.4		118	5.1		70	2.4
	160	36		117	44.1		69	7.7
	159	19.2		116	2.5		68	2.5
	158	32		115	6.4		67	2.6
b	157	74.4		114	1.2		59	2.6
	156	19.2		113	3.8		58	3.8
	155	60		107	10.2		57	3.9
	154	2.6		106	19.2		56	1.2
	153	42.3		105	25.6		55	10.2
	149	10.2	d	104	83.5		54	1.2
	148	2.5		103	33.4		53	9
j	147	45		102	55.1		52	1.2
	146	14		101	12.8		51	3.8
	145	37.2		100	39.8		45	1.1
	144	3.8		99	5.1		44	2.6
	143	28.2		93	6.4	m	43	28.2
	142	1.2		92	2.6		42	3.8
	133	3.8					41	38.5
							38	19.2

adéquate, retenir le départ d'hydrogène du carbone 2 car l'ion *a* ainsi formé est stabilisé par résonance.

La position en β des groupements OH par rapport à l'hétéroatome ainsi que l'intervention des orbitales *d* du germanium favorisent grandement ce processus (Schéma 2). Cet ion *a* peut perdre un radical méthyle pour donner *b* (Schéma 3).

SCHÉMA 2

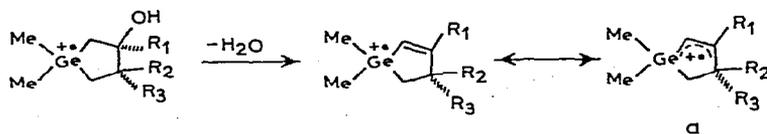
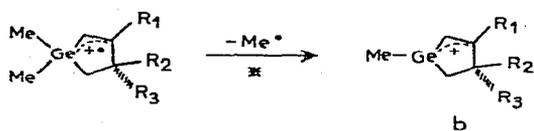


TABLEAU 3

SPECTRE DE MASSE DU COMPOSÉ III

Type d'ion	m/e	I(%)	Type d'ion	m/e	I(%)	Type d'ion	m/e	I(%)
	175	2.9		142	16.4		101	9.1
	174	3.6		135	7.3		100	51
	173	4.5	<i>j</i>	133	32.8		99	1.8
<i>a</i>	172	20		132	9.1		91	25.4
	171	7.3		131	23.6		90	3.0
	170	14.5		129	18.2	<i>e</i>	89	56.4
	168	10.9		123	7.3		88	12.7
	159	7.3	<i>c</i>	121	34.6		87	43.6
	158	1.8		120	7.3		86	3.6
<i>b</i>	157	32.8		119	30.9		85	27.3
	156	7.3		118	1.8		84	1.8
	155	23.6		117	20.9		75	7.3
	154	1.8		116	1.8		74	7.2
	153	16.8		115	3.6		73	9
	150	5.4		114	1.8		71	3.6
<i>f</i>	149	1.7		113	3.5		59	23.6
	148	32.8		107	9.1		58	7.2
	147	9.1		106	20		55	5.4
	146	45.5		105	14.6		45	7.3
	145	7.3	<i>d</i>	104	100		43	9
	144	34.6		103	34.6		42	3.6
	143	1.8		102	69.1		41	23.3
							39	11

SCHÉMA 3



Le groupement méthyle expulsé ne provient pas des positions 3 ou 4; en effet pour le diméthyl-1,1 germa-1 cyclopentanol-3 nous observons aussi cette perte de CH_3 , de même que pour le diméthyl-1,1 germacyclopentane¹ et le diméthyl-1,1 germacyclopentène-3. Ce mécanisme est confirmé par la présence d'un pic métastable (noté par un astérisque). Nous constatons d'autre part pour tous ces composés la migration du groupement hydroxyle sur le germanium pour donner les ions *c*.

SCHÉMA 4

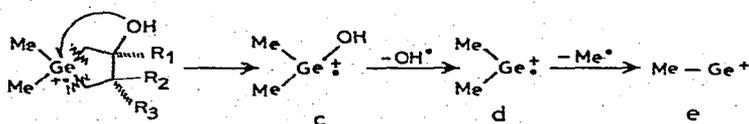


TABLEAU 4

SPECTRE DE MASSE DU COMPOSÉ IV

Type d'ion	m/e	I(%)	Type d'ion	m/e	I(%)	Type d'ion	m/e	I(%)
	191	0.5		139	2.9		84	2.8
	189	2.1		131	5.3		83	13.7
	187	2.8		129	4.5		75	4.2
<i>a</i>	186	7.3		128	0.7		74	3.1
	185	3.8		127	3.8		73	3.2
	184	5.6		123	3.9		71	3.1
	182	4.2	<i>c</i>	121	19.9		69	6.3
	173	4.9		119	19.2		67	3.8
	172	2.2		118	2.8		60	4.5
<i>b</i>	171	24.2		117	14		59	100
	170	6.3		116	1.7		58	24.1
	169	16.1		115	3.1		57	7.7
	167	12.9		107	3.8		56	16.8
	164	7.3		106	10.5		55	19.2
	163	2.5		105	9.1		53	4.5
<i>f</i>	162	32.2	<i>d</i>	104	43.8		51	1
	161	9.4		103	17.1		46	1
	160	23.4		102	31.8		45	38.5
	159	2.1		101	16.7		44	4.2
	158	17.5		100	25.2	<i>m</i>	43	41.2
	149	6.3		99	2.1		42	11.3
	148	2.5		93	2.2		41	43.1
<i>j</i>	147	31.8		91	14.3		40	3.8
	146	11.2		90	11.2		39	18.9
	145	22	<i>e</i>	89	37.8		38	2.1
	144	1		88	8.4		37	1.8
	143	1.5		87	28			
	142	2.8		86	2.9			
	141	2.1		85	19.5			

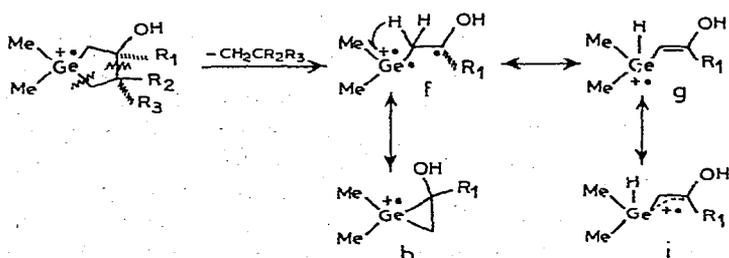
Ceux ci peuvent perdre ce même radical OH pour donner les ions diméthylgermylène *d*, qui donnent naissance eux mêmes à *e*. Des migrations de groupements méthyle et phényle ont été observées pour des composés cycliques incluant des hétéroatomes de la quatrième colonne. Les ions *d* et *e*, conformément aux travaux précédents sur les germacyclopentanes et germacyclopentènes, sont les plus importants dans ces spectres de masse. C'est dire la facilité avec laquelle sont formés les composés du germanium divalent. Cette aisance à former ces "germylènes" par bombardement électronique se retrouve lorsque les halogénoalcoxyalkylgermanes sont laissés à température ambiante^{7,8}. Nous trouvons difficilement en revanche dans les spectres de masse des silacyclopentanes^{2,9} et silacyclopentanol¹⁰ cette formation d'entités divalentes de la quatrième colonne (silylène). Celle ci est donc moins aisée et il faut pour l'observer sous bombardement électronique choisir convenablement les composés tels que l'octaphénylcyclotétrasilane⁶ et la dibenzosilépine¹¹ ou par effet thermique chauffer aux alentours de 200° le diméthoxy-1,2 tetraméthylsilane¹². Un autre mécanisme important et commun à toute cette série de composés consiste en une double fragmentation du cycle pentagonal avec expulsion des carbones en

TABLEAU 5

SPECTRE DE MASSE DU COMPOSÉ V

Type d'ion	m/e	I(%)	Type d'ion	m/e	I(%)	Type d'ion	m/e	I(%)
a	189	0.8	c	145	16.3	e	89	27.6
	188	0.9		144	2.4		88	7.3
	187	1.6		143	12.2		87	23.8
	186	6.5		142	0.8		86	0.9
	185	2.4		131	3.2		85	9.7
	184	4.9		129	3.3		75	3
	182	3.3		127	2.4		74	2.5
	173	4.1		123	3.2		73	3.1
	172	1.6		121	15.4		69	2.6
	b	171		17.1	120		3.2	67
170		6.5	119	10.5	59	1.6		
169		14.6	118	1.7	58	21.1		
168		0.9	117	10.6	57	1.6		
167		12.2	115	2.3	55	5.7		
164		5.7	107	2.4	54	1.5		
163		1.4	106	6.5	53	3.2		
f		162	26	105	6.6	45	2.4	
		161	7.3	104	32.5	44	3.3	
		160	18.7	103	11.3	43	100	
	159	1.6	102	17.1	42	5.7		
	158	13	101	3.2	41	19.5		
	155	2.4	100	17.2	40	2.4		
	149	5	99	0.9	39	13.8		
	148	0.9	91	12.2	38	2.4		
	j	147	21.1	90	2.4			
		146	8.1					

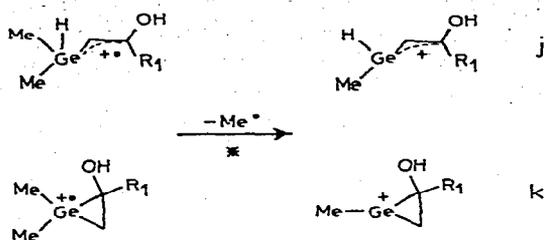
SCHÉMA 5



C(4) et C(5). Les ions *f* du Schéma 5 se stabilisent par formation d'un germacyclopropane *h* ou avec migration d'hydrogène par formation d'une double liaison (structures *g* et *i*). Ces ions *g*, *h* ou *i* peuvent expulser à leur tour un radical méthyle (présence de pics métastables) pour donner *j* ou *k* (Schéma 6).

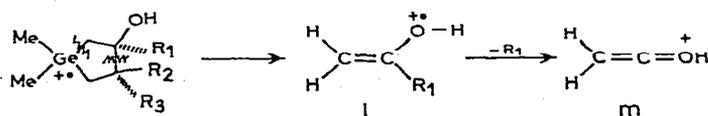
Cette expulsion des carbones C(4) et C(5) avec leurs substituants est conforme aux travaux antérieurs effectués sur les hétérocycles pentagonaux tels que les germacyclopentanes^{1,2}, les silacyclopentanes^{2,9}, les tétrahydrothiophènes^{2,13} et les pyro-

SCHÉMA 6



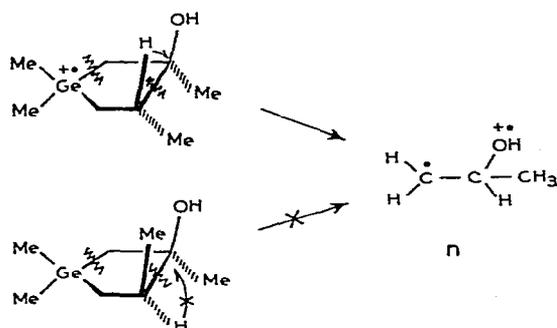
lidines^{14,15}. Enfin, parallèlement à l'expulsion des carbones C(4) et C(5), nous assistons au départ des carbones C(2) et C(3) avec fixation de la charge sur l'oxygène (Schéma 7). Cet ion *l* qui peut perdre un hydrogène, suivant les composés, est parmi les ions les plus importants des spectres de masse considérés.

SCHÉMA 7



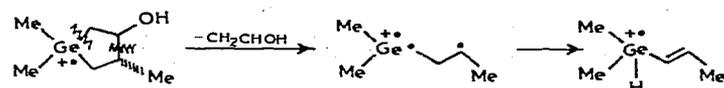
A côté de ces mécanismes communs à tous les dérivés étudiés du germacyclopentanol nous sommes en présence de quelques mécanismes particuliers. Ainsi la présence d'un pic important à m/e 59 (*n*) pour le composé IV s'explique par la migration d'hydrogène sur le carbone 3. Ce mécanisme très défavorisé en chimie "classique" n'a pas lieu pour le composé V car la présence du groupement méthyle entraîne une gêne stérique (Schéma 8).

SCHÉMA 8



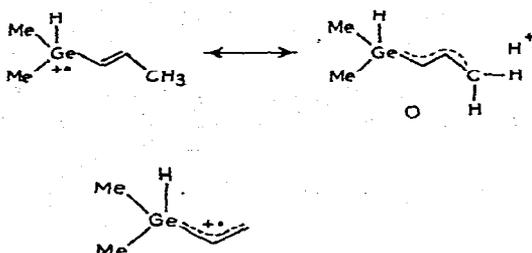
Un deuxième mécanisme est particulier au composé III (Schéma 9). Il faut

SCHÉMA 9



en rechercher la cause dans l'effet inductif attracteur de l'oxygène qui affaiblit les liaisons en $\alpha\beta$ et favorise la rupture indiquée. Cet effet est contrarié par l'effet inductif donneur de CH_3 dans les autres composés. D'autre part nous devons envisager une hyperconjugaison du groupement méthyle en 3 pour stabiliser l'ion formé *o* car l'ion n'est pas observé dans les autres spectres de masse.

SCHÉMA 10



En conclusion les spectres de masse de ces germacyclopentanol ont montré une homogénéité dans les mécanismes de fragmentation et de réarrangement : nous assistons en effet, à la rupture des liaisons en 1-2 et 1-5 avec rétention de charge sur le germanium ; et à la rupture des liaisons en 1-2 et 3-4 avec rétention de charge sur l'oxygène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil AEI MS9 à double focalisation dans les conditions suivantes : énergie d'ionisation : 70 eV ; introduction : directe ; température source : 200° ; pression tube : $2 \cdot 10^{-6}$ mmHg. Les composés ont été préparés suivant la méthode décrite dans la littérature¹⁶.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. M. Duffield, C. Djerassi, P. Mazerolles, J. Dubac et G. Manuel, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 123.
- 2 A. M. Duffield, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2920.
- 3 C. Lageot et J. C. Maire, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.
- 4 P. Natalis, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 69 (1960) 224.
- 5 H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, Inc., 1967, p. 94.
- 6 T. H. Kinstle, I. Haiduc et H. Gilman, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 373.
- 7 M. Massol, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 270 (1970) 237.
- 8 M. Massol, J. Satgé, P. Rivière et J. Barrau, *J. Organometal Chem.*, 22 (1970) 599.
- 9 J. Laane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1144.
- 10 C. Lageot et J. C. Maire, résultats non publiés.
- 11 C. S. Liu et J. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1100.
- 12 W. H. Atwell, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 8 (1969) 469.
- 13 M. Pailer, W. Oesterreicher et E. Simonitsch, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 1391.
- 14 A. M. Duffield, H. Budzikiewicz, D. H. Williams et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 910.
- 15 N. J. Leonard, D. A. Durand et F. Uchimaru, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 3607.
- 16 P. Mazerolles, G. Manuel et F. F. Thoumas, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 267 (1968) 623.