

Journal of Organometallic Chemistry, 66 (1974) 49–55
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SPECTROMÉTRIE DE MASSE D'HÉTÉROCYCLES DES ÉLÉMENTS DU GROUPE IV

IV*. EXPULSION DE FRAGMENTS NEUTRES ET MIGRATIONS DANS LES SPECTRES DE MASSE DE GERMACYCLOPENTÈNES

C. LAGEOT, J.C. MAIRE

*Laboratoire des Organométalliques, Université Aix-Marseille III,
13397 Marseille, Cedex 4 (France)*

P. RIVIÈRE, M. MASSOL et J. BARRAU

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 31 Toulouse (France)
(Reçu le 25 juin 1973)

Summary

The mass spectra of some germacyclopentenes with different substituents on Ge have been examined, and information has been obtained on fragmentation processes leading to the expulsion of neutral molecules and to hydrogen or phenyl migration.

Résumé

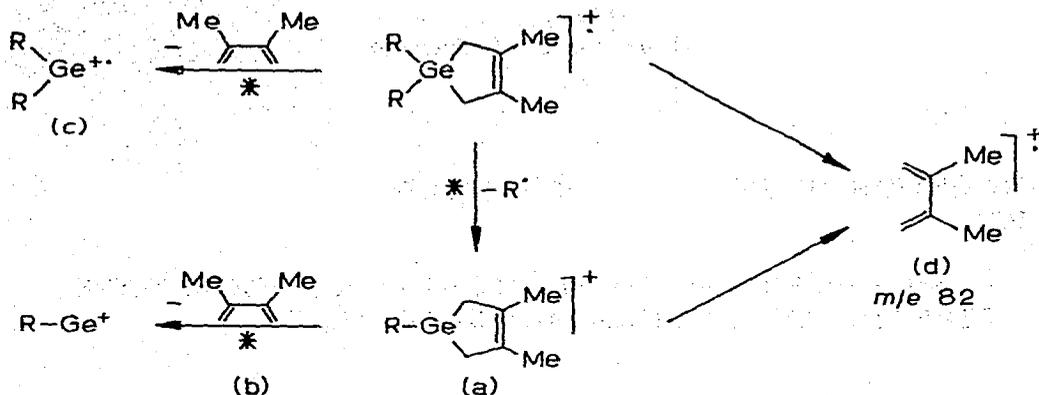
Les spectres de masse de quelques nouveaux germacyclopentènes différemment substitués sur le germanium ont été étudiés. L'expulsion de fragments tels que HR (R = substituant greffé sur le germanium) ou XGe (X = halogène) est mise en évidence et discutée, de même que les migrations d'hydrogène ou du groupement phényle.

Introduction

Une étude antérieure ayant montré l'intérêt de l'étude des spectres de masse des germacyclopentènes, nous avons été tentés d'approfondir cette question. Nous ne nous occuperons pas ici des mécanismes classiques mis en jeu lors du bombardement électronique de ces composés, mais de mécanismes plus discrets faisant intervenir des expulsions de fragments neutres et des migrations. Cependant nous rappellerons tout d'abord ces mécanismes classiques [1], rationalisés dans le Schéma 1, pour le diméthyl-3,4 germacyclopentène-3 diversement substitué sur l'atome de germanium. Ils consistent à partir de l'ion moléculaire en

* Partie III: voir ref. 4.

SCHEMA 1

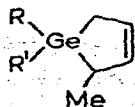
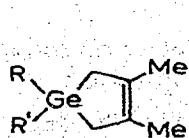


l'expulsion d'un radical R^{\cdot} porté par l'atome de germanium; l'ion a formé peut perdre une molécule de diméthyl-2,3 butadiène pour conduire à l'ion b. Cette expulsion est également observée directement à partir de l'ion moléculaire pour engendrer l'ion "germylèneoïde" c. Pour ces deux fragmentations il y a compétition dans la rétention de la charge entre les ions c et b d'une part et l'ion d (m/e 82) d'autre part correspondant au diméthyl-2,3 butadiène.

Résultats et discussion

Les composés I - XIII ont été étudiés sur un spectromètre AEI MS 9 à double focalisation. Les conditions expérimentales étaient les suivantes. Introduction indirecte; énergie des électrons, 70 eV; température source, 200 °C; pression tube, $5 \cdot 10^{-7}$ mm Hg. Les composés sont décrits dans une publication antérieure [2]. (Nous rappellerons que le germanium possède cinq isotopes naturels qui sont les suivants: ^{70}Ge , 20.52%; ^{72}Ge , 27.43%; ^{73}Ge , 7.76%; ^{74}Ge , 36.54%; ^{76}Ge , 7.76%. Le germanium ^{74}Ge sera pris en considération lors de l'évaluation ultérieure des rapports m/e).

Nous discuterons successivement trois séquences de fragmentations consécutives à trois processus primaires: perte de $\text{R}'\text{H}$, de GeR' et de R rencontrées dans les composés étudiés et un réarrangement particulier observé avec le composé V. L'ion fille issu de l'élimination du radical R^{\cdot} subit un réarrangement qui sera également examiné.

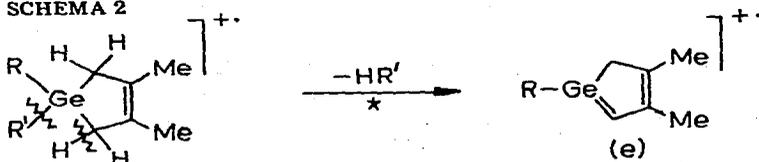
(X) $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{Cl}$ (XII) $\text{R} = \text{Et}, \text{R}' = \text{Cl}$ (XI) $\text{R} = \text{Et}, \text{R}' = \text{Cl}$ (XIII) $\text{R} = \text{Et}, \text{R}' = \text{H}$ (II) $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{F}$ (VI) $\text{R} = \text{Et}, \text{R}' = \text{MeO}$ (III) $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{Cl}$ (VII) $\text{R} = \text{Et}, \text{R}' = \text{Cl}$ (VIII) $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{Br}$ (VIII) $\text{R} = \text{Et}, \text{R}' = \text{Et}$ (IV) $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{I}$ (IX) $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{H}$ (V) $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{MeO}$

Expulsion de R'H

Cette fragmentation (accompagnée des ions métastables correspondants) observée seulement pour les composés I, II, III, IV et X conduit à l'ion e (Schéma 2).

Deux conditions doivent être réunies pour que l'on ait cette expulsion. En premier lieu le départ de R'H est fonction de la nature du substituant R' (pas d'expulsion pour R' = Et ou H par exemple). Nous remarquons d'autre part que l'autre substituant R greffé sur le germanium a une influence prépondérante sur ce mécanisme. En effet quand R = C₆H₅, l'ion formé par départ de R'H a alors un domaine de conjugaison étendu, donc une stabilité certaine (pas d'expulsion pour R = Et).

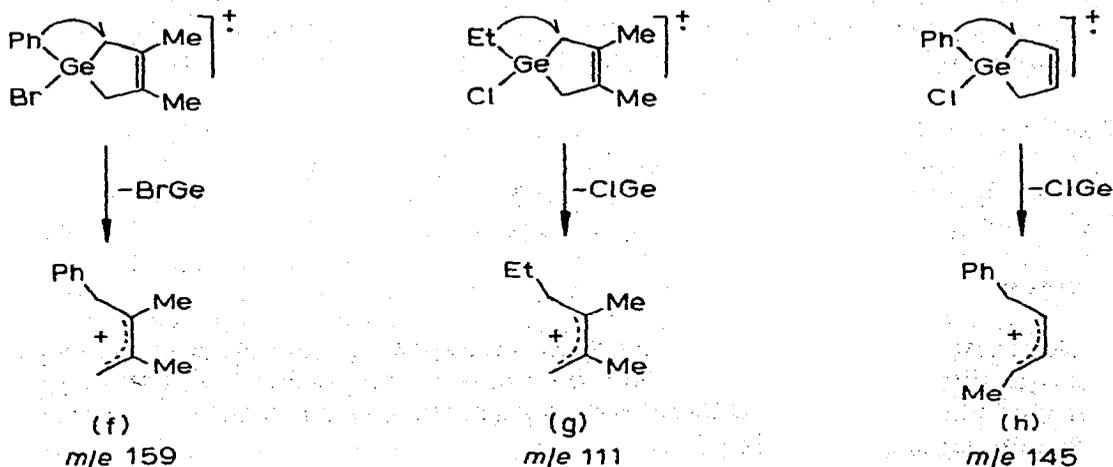
SCHEMA 2



Expulsion de R'Ge

Cette élimination est observée avec les dérivés I à X. Elle nécessite un réarrangement de l'ion moléculaire impliquant la rupture du cycle penténique et la migration du radical R' pour conduire à un ion allylique représenté dans le Schéma 3 pour trois composés examinés. L'importance des ions f, g et h formés selon ce processus est variable. Il dépend de la nature du groupement migrateur, donc du domaine de conjugaison de l'ion formé (comparativement le radical phényle migre plus aisément que le radical éthyle) et du nombre de substituants greffés sur le cycle penténique (on n'observe pas en effet de migration pour le composé XI qui ne comporte qu'un substituant méthyle).

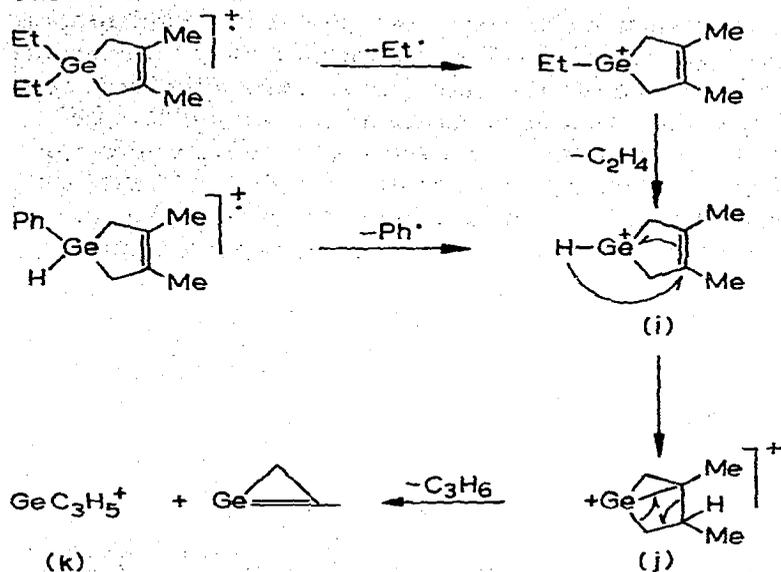
SCHEMA 3



Elimination de R

Un autre mécanisme commun aux dérivés VIII, IX, XII et XIII est rationalisé dans le Schéma 4 pour l'élimination d'un radical R.

SCHEMA 4

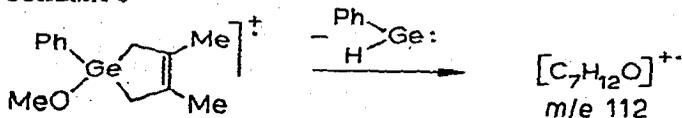


Le composé IX après élimination d'un radical $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$ subit une perte d'éthylène pour donner l'ion i lui même formé directement à partir du composé X par élimination d'un radical phényle. Cet ion i par transfert d'un radical hydrogène sur la double liaison du cycle penténique se réarrangerait en ion j qui peut perdre aisément une molécule de propène et conduit ainsi à l'ion k.

Fragmentation particulière du composé V

Le spectre à 12 eV du composé V présente un pic m/e 112 (Schéma 5) important dont la formation implique un profond réarrangement. Ce mécanisme n'est pas décelable pour le composé VI où le groupement phényle est remplacé par le groupement éthyle. Cela est dû comme il fallait s'y attendre à la stabilité plus grande du fragment neutre $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeH}$ par rapport à celle de $\text{C}_2\text{H}_5\text{GeH}$.

SCHEMA 5



Conclusion

Nous nous sommes donc attachés dans cette étude à expliquer certains mécanismes qui s'ils ne sont pas primordiaux n'en sont pas moins décelables sur les spectres de masse et surtout utilisables dans les problèmes d'identification dans la série des germacyclopentènes.

Appendice

Les valeurs m/e des ions et leur intensité relative: m/e (%) sont données ci-dessous pour chacun des composés étudiés dans ce travail.

I

254(6.5), 253(3.9), 252(28.2), 251(9.2), 250(23.4), 249(4.7), 248(15),
 247(3), 246(8.2), 244(3), 246(8.2), 244(3), 235(1.3), 234(3), 233(5.2), 232(4),
 231(4.2), 230(3.1), 175(4.6), 173(3.9), 172(4), 171(4.1), 170(15.7), 169(5.3),
 168(11.2), 166(9.2), 159(21.6), 153(2.6), 151(9.2), 150(2.7), 149(7.9),
 111(7.9), 109(17.7), 108(3.2), 106(13.8), 104(7.9), 97(2.6), 96(3), 93(36.8),
 92(9.2), 91(29.6), 89(23), 87(4), 86(4.2), 85(34.8), 84(3), 83(21), 82(100),
 81(13), 79(6.5), 78(7), 77(21.6), 69(8.9), 68(6), 67(64), 57(12.1), 56(8.2),
 55(13.3), 54(11.7), 53(12.6), 52(14.6), 50(7.8), 43(13.6), 42(12), 41(15.6),
 40(8.7), 39(17.8), 29(12), 28(4), 27(10).

II

270(3), 269(1.5), 268(6), 267(2), 266(5), 264(4), 235(1.5), 234(2.7),
 233(3.7), 232(4), 231(3.5), 230(2.5), 229(2), 228(2), 188(5), 187(2), 186(8),
 185(2), 184(6), 182(4), 165(3), 163(3), 159(6), 151(3), 149(2.5), 147(2.5),
 141(3), 123(4), 122(3), 121(7), 115(9), 111(7), 109(14), 108(3), 107(11),
 106(5), 104(7), 99(12), 98(8), 97(6), 96(10), 95(5.5), 94(3.5), 93(4), 91(5),
 89(4), 87(3), 86(3.5), 85(16), 84(9), 83(49), 82(92), 81(20), 79(9), 78(3),
 77(9), 75(11), 74(3), 73(19), 72(9), 71(5), 70(4), 69(14), 68(13), 67(100),
 66(4.5), 65(12), 63(4), 60(2), 59(26), 58(18), 57(17), 56(8), 55(43), 54(30),
 53(22), 52(16), 51(12), 50(7), 45(13), 44(16.5), 43(82), 42(18), 41(93),
 40(16), 39(69), 38(8).

III

316(6), 315(5.5), 314(36), 313(12), 321(50), 311(12), 310(38), 309(5),
 308(16), 307(2), 247(7), 246(4), 245(35), 244(12), 243(58), 242(10), 241(41),
 240(3), 239(17), 160(7), 159(37), 158(5.5), 157(4), 155(26), 154(6), 153(44),
 152(6), 151(57), 150(11.5), 149(36), 148(3), 147(25), 125(4), 123(3.5),
 121(3), 101(2), 99(6), 97(5.5), 95(3), 84(7), 83(100), 82(58.5), 81(6), 78(10),
 77(15.5), 67(33), 55(26), 54(10), 53(10), 51(13), 43(7), 41(34), 39(18.5).

IV

362(5.5), 361(3.4), 360(23), 359(7.5), 358(17), 357(2), 356(13), 311(7),
 310(3), 309(10), 307(7.5), 305(3.5), 278(3), 276(11.5), 275(3.5), 274(8),
 272(7), 268(3), 266(7), 264(5), 263(3.5), 235(11), 234(7.5), 233(47.5),
 232(16.5), 231(34.5), 230(12.5), 229(25.4), 228(8), 226(4), 203(3),
 201(12.5), 200(3.5), 199(9.5), 197(7.5), 188(3), 186(6), 184(5), 182(3),
 159(8), 155(5), 153(22.5), 152(7.5), 151(100), 150(29), 149(72), 148(5),
 147(60.5), 128(3.5), 127(3), 125(8), 123(7), 121(5), 111(4), 101(3.5),
 99(10.3), 97(8), 95(6.5), 82(27.5), 77(28), 53(13), 52(9.5), 51(13.5), 50(11),
 41(25), 33(22.5).

V

266(1), 265(0.5), 264(7), 263(1.5), 262(5), 260(3), 234(2), 233(1), 232(10),
 231(4), 230(7), 229(1), 228(5), 215(1), 214(2.5), 213(4), 212(2), 211(2),
 210(1), 184(2), 183(2), 182(7), 181(2), 180(5), 159(4), 154(2), 153(4),
 152(12), 151(10), 150(9), 149(6), 148(6), 147(4), 112(6), 107(5), 104(6),
 103(20), 101(14), 83(3), 82(8), 81(3), 78(5), 67(8), 59(2), 58(2), 55(3), 54(2),
 53(3), 51(3), 43(6), 41(10), 39(8), 32(89), 31(100), 30(10), 29(24).

VI

218(3), 217(1), 216(8.5), 215(2), 214(6.5), 212(6), 190(6), 189(2.5), 188(14), 187(3.2), 186(11), 184(10.5), 182(4), 181(3.5), 180(3), 159(6), 110(4), 108(10.6), 107(3), 106(24), 105(4.5), 104(20), 102(22), 101(4.5), 100(14), 98(11.5), 79(7), 78(5), 67(10), 65(4), 54(6), 43(4), 42(5), 41(15.5), 39(10.5), 32(60), 31(100), 30(15), 29(80.5).

VII

224(2), 223(1.5), 222(15.5), 221(5), 220(37.5), 219(9), 218(28), 216(16.5), 195(3), 193(25.5), 192(7), 191(60.5), 190(13), 189(44.5), 188(2), 187(29), 185(9.5), 184(4), 183(8), 181(6), 175(3), 173(5), 171(3.5), 159(3), 155(4), 153(3), 151(2), 140(3.5), 139(2), 138(8.5), 137(2.5), 136(5.5), 134(3.5), 115(3), 113(8), 111(42), 110(6), 109(100), 108(16.5), 107(77.5), 105(44), 103(3), 101(4.5), 99(4.5), 89(4), 87(3), 85(2), 83(16.5), 82(18.5), 81(7), 79(3.5), 67(21), 65(9.5), 64(6), 63(10), 43(8), 42(3), 41(30), 40(7), 39(21.5).

VIII

217(1.7), 216(14), 215(7), 214(51), 213(17), 212(43.5), 211(3.5), 210(36), 187(20.5), 186(8.5), 185(100), 184(28), 183(76), 182(5), 181(57), 161(3.5), 159(15.5), 158(5), 157(58.5), 156(17), 155(45), 154(3.5), 153(36), 141(3.5), 139(3.5), 135(2.5), 134(7), 133(8.6), 132(40), 131(15.5), 130(29.5), 129(8.5), 128(24), 127(3.5), 117(5), 115(29), 114(8.5), 113(24), 112(3.5), 111(19), 109(3.4), 106(5), 105(17.5), 104(24), 103(79.3), 102(34.5), 101(65.5), 100(17.5), 99(51.5), 91(5), 89(24), 88(7), 85(14), 83(10.5), 82(7), 77(5), 75(19), 74(12), 73(55), 72(5), 71(12), 67(12), 57(12.5), 43(15.5), 41(31), 39(19).

IX

236(7), 235(4), 234(29), 233(9), 232(21), 231(2.5), 230(19), 220(2), 218(1.5), 216(1), 194(1.5), 192(2.5), 190(2), 188(1.5), 160(5), 159(13), 158(15), 157(9), 156(18), 155(17), 154(14), 153(25), 152(15), 151(78.5), 150(26), 149(55), 148(6.5), 147(38), 145(2), 143(7), 141(6), 139(5), 127(2), 125(5), 123(4), 121(3), 118(5), 117(3), 116(19), 115(16.5), 114(17), 113(12), 112(13), 111(9), 101(7), 100(2), 99(12), 97(8), 95(4), 91(3), 89(15), 87(12), 85(8), 83(9), 81(4), 79(5), 78(10), 74(16), 73(7), 72(10), 67(16), 58(49), 55(30), 54(5), 53(6), 51(5), 44(5), 43(100), 42(7), 41(32), 39(22).

X

256(9), 255(3), 254(20), 253(5), 252(15), 250(9), 220(3), 218(16), 216(15), 214(4), 190(2), 189(2), 188(15), 187(6), 186(34), 185(9), 184(26.5), 183(2), 182(16), 177(3), 175(9), 174(2), 173(15), 172(3), 171(12), 169(10), 167(5), 165(3), 159(2), 151(7), 150(2), 149(6), 147(4), 145(11), 144(7), 113(3), 111(18), 110(2), 109(39), 108(7), 107(30), 105(21), 103(3), 101(3), 99(4), 78(26), 77(10), 69(15), 68(100), 67(21), 65(2), 53(10), 52(2), 51(12), 50(4), 42(4), 41(16), 40(6), 39(12).

XI

210(2), 208(17), 207(5.5), 206(41), 205(9), 204(30), 202(20), 181(5), 180(3), 179(33), 178(9), 177(80), 176(16), 175(55), 174(2), 173(36), 171(5), 170(2), 169(5), 168(2), 167(5), 166(3.5), 165(2), 163(2), 161(5), 160(2), 159(4), 157(3), 143(4), 142(4), 141(4), 140(10), 139(7), 138(22), 137(32), 136(15), 135(3), 134(10), 133(5), 132(2), 131(6), 129(4), 115(3), 113(8), 111(49), 110(6), 109(100), 108(18), 107(78), 105(56), 104(8.5), 103(10), 101(2), 100(5), 99(7), 75(4), 74(5), 73(3), 72(3), 71(12), 69(61), 68(31), 67(4), 66(8), 57(2), 56(7), 54(2), 51(4), 42(5), 41(33), 39(25).

XII

210(2), 208(12.5), 207(4), 206(28.5), 205(7), 204(23), 202(14), 181(2.5), 179(20), 178(5), 177(43.5), 176(9.5), 175(33.5), 173(21), 171(7.5), 170(3.5), 169(6.5), 168(2), 167(4), 143(2.5), 142(2.5), 141(3.5), 140(6.5), 139(4), 138(14.5), 137(3.5), 136(11.5), 134(6), 123(6.5), 122(2), 112(4), 111(37), 110(5.5), 109(100), 108(14), 107(62), 105(41), 103(4), 101(6.5), 99(6), 97(4), 94(7), 93(25), 92(9.5), 91(4.5), 81(4.5), 80(4), 79(6), 77(4.5), 75(4), 74(4.5), 73(5), 72(4), 71(4), 70(3.5), 69(20.5), 68(34), 67(19.5), 57(5), 56(8.5), 55(6), 53(20), 52(3), 51(4), 43(6.5), 42(6.5), 41(34.5), 40(6), 39(24.5), 36(3), 31(4).

XIII

174(8.5), 173(3), 172(38.5), 171(12.5), 170(27.5), 169(3.5), 168(21.5), 146(2), 145(23), 144(9.5), 143(100), 142(39.5), 141(77.5), 140(10.5), 139(59.5), 138(5.5), 137(2), 129(3.5), 127(5), 125(3.5), 123(3), 117(7), 116(5), 115(27.5), 114(15), 113(26), 112(5.5), 111(20), 110(3), 109(2), 105(3.5), 104(3), 102(7), 101(41.5), 100(10.5), 99(34.5), 98(6), 97(19.5), 91(5.5), 89(29), 88(8.5), 87(20.5), 86(2), 85(17.5), 78(2), 77(3.5), 76(4), 75(17), 74(17), 73(13.5), 72(12.5), 71(8.5), 70(8), 69(5.5), 68(9.5), 67(11), 55(3.5), 53(9.5), 51(2.5), 42(3.5), 41(15), 40(5), 39(16.5), 29(10).

Bibliographie

- 1 A.M. Duffield, C. Djerassi, P. Mazérolles, J. Dubac et G. Manuel, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 123.
- 2 M. Massol, P. Rivière, J. Barrau et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 270 (1970) 237.
- 3 A.M. Duffield, H. Budzikiewicz, C. Djerrassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87(1965) 2920.
- 4 C. Lageot et J.C. Maire, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 55.