

FRAGMENTATIONS DE MOLECULES ALIPHATIQUES BIFONCTIONNELLES EN SPECTROMETRIE

MASSE (1) : ω -aminoesters aliphatiques.

Robert E. WOLFF et Alain CASPAR.

Laboratoire associé au CNRS. Institut de Chimie, Strasbourg, France.

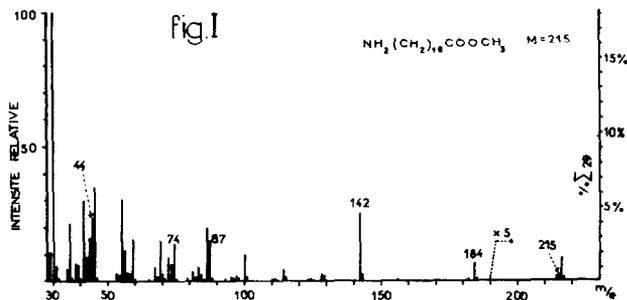
(Received in France 14 February 1970; received in UK for publication 6 April 1970)

De nombreuses molécules aliphatiques bifonctionnelles, soumises à l'impact électronique, subissent d'importantes fragmentations induites par l'interaction des deux fonctions (2); dans le cas des hydroxyesters, un transfert de l'atome d'hydrogène du groupe OH au groupe carbométhoxyle a lieu, même lorsque les deux groupes sont séparés par une longue chaîne carbonée (3). Nous avons entrepris l'étude des fragmentations des aminoesters qui pouvaient, a priori, présenter des analogies avec celles des hydroxyesters. Nous examinons ici celles des ω -aminoesters*, sur l'exemple de l' amino-11 undécanoate de méthyle (Fig.1), qui est représentatif de ce type de composés.

Le pic moléculaire $M^+ = 215$ est de faible intensité; de même que $(M-1)^+$ et $(M+1)^+$. Plusieurs fragments sont typiques de la fonction ester : $[M - OCH_3]^+$ (m/e 184); $[CH_2 = C(OH)OCH_3]^+$ (m/e 74) dû au réarrangement de McLafferty; $[(CH_2)_2COOCH_3]^+$ (m/e 87) qui représente environ les 3/4 du doublet présent à cette masse (1/4 = $C_5H_{13}N$). Hightet (4) vient, par contre, de montrer que des aminocétone à longue chaîne ne subissent pas les fragmentations typiques des cétones.

Les autres fragments intenses du spectre comprennent en particulier la série $[C_nH_{2n+2}N]^+$ (de $n = 1$ à $n = 9$) également formée dans le cas des amines primaires (5); ici aussi, l'abondance de ces ions est grande pour $n = 1$ et 2, puis elle décroît considérablement. Contrairement à ces amines, le dernier terme de la série, ici $n = 9$ (m/e 142) est intense; une constatation analogue a été faite par Hightet (4) dans les spectres d'aminocétone. Cette apparente anomalie n'est pas due à une interaction des deux fonctions qui impliquerait le transfert d'un hydrogène du $-NH_2$ au carbométhoxyle : en effet, les dérivés N,N-didéutériés et N,N-diméthylés de l' amino-11 undécanoate de méthyle donnent un fragment intense à m/e 144 et m/e 170 respectivement. Un autre type d'interaction ne peut être exclu, mais il semble que ces ions sont formés par le même mécanisme que ceux des amines primaires et ont aussi probablement la structure $H_2N-(CH_2)_n$ (7). Cependant, ici, l'abondance particulièrement grande du dernier terme de la série peut s'expliquer par la formation simultanée d'un radical particulièrement bien stabilisé par

* Les fragmentations des aminoesters dont le groupe aminé n'est pas terminal sont différentes et sont en cours d'étude. Nous avons laissé de côté les α - et β -aminoesters, ainsi que ceux (γ - et δ -) qui pourraient former thermiquement des lactames.



résonance, $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OCH}_3}{\text{C}}}=\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\underset{\text{OCH}_3}{\text{C}}}-\text{O}^+$. Cette stabilité peut être suffisante pour favori-

ser cette fragmentation : en effet, le spectre de la diméthyl-10, 10 undécylamine, que nous avons préparée, présente aussi la série $\text{H}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_n$ d'intensité décroissante lorsque n croît; mais le terme ultime de la série, m/e 142, qui correspond au départ du radical t-butyle, bien stabilisé, est de nouveau très intense (23% du pic de base m/e 30).

Les esters méthyliques des acides amino-6 hexanoïque, amino-7 heptanoïque, amino-8 octanoïque et N-méthylamino-11 undécanoïque présentent les mêmes modes de fragmentation. En conclusion, il ne semble donc pas que les fragmentations des ω -aminoesters soient déterminées par l'interaction des deux fonctions.

Les spectres de masse ont été pris à partir des chlorhydrates (6) après avoir vérifié que les aminoesters libres donnaient des spectres identiques. Les spectres de masse à faible résolution ont été enregistrés sur un spectromètre Thomson-CSF TSN-208 (70eV, 100 μ A, 200°C). Les spectres de masse à haute résolution enregistrés sur plaque photographique avec un appareil CEC-21-110B, confirment la composition des fragments étudiés; nous remercions le Professeur J.A. McCloskey, Baylor College of Medicine, Houston, USA, pour ces spectres.

Nous remercions le Dr. R.J. Highet, National Heart Institute, Bethesda Md. pour de fructueuses discussions. Nous remercions le Dr. Gérard Teller qui a enregistré les spectres sur le TSN 208.

REFERENCES.

- (1) Précédente publication : M.Greff, R.E.Wolff, G.H.Draffan & J.A.McCloskey Organic Mass Spectrometry, 1970, sous presse.
- (2) Pour une bibliographie sur ce sujet, voir Réf. (1).
- (3) R.E.Wolff, M.Greff & J.A.McCloskey, Adv. in Mass Spectrometry, 4 193 (1968).
- (4) R.J.Highet & P.F.Highet. Tetr. Letters (1970) Publication précédente.
- (5) R.S.Gohlke & F.W.McLafferty, Anal. Chem. 34 1281 (1962).
- (6) K.Biemann & J.A.McCloskey, J.Am. Chem. Soc. 84 3192 (1962).
- (7) H.Budzikiewicz, C.Djerassi & D.H.Williams, Mass spectrometry of organic compounds (Holden-Day, 1967), p.299.