

TRANSPOSITION DES ESTERS EN SPECTROMETRIE DE MASSE :  
LE CAS DES BENZOATES D'ALCOYLE .

par H. E. AUDIER, A. MILLIET

Laboratoire de Synthèse Organique - Ecole Polytechnique

91128 PALAISEAU (France)

et J. C. TABET

Institut de Chimie Physique - Ecole Polytechnique Fédérale

de LAUSANNE - 1007 LAUSANNE (Suisse)

*Résumé* : Les spectres d'ions métastables effectués suivant la technique MIKE montrent que, sous impact électronique, les ions moléculaires des benzoates d'alcoyle ayant une faible énergie interne s'isomérisent avant rupture .

*Summary* : Metastable ions spectra done by MIKE technique show that, by electron impact, molecular ions of alkylbenzoates having few internal energy isomerise before fragmentation .

Les fragmentations des esters benzoïques ont fait l'objet de nombreux travaux<sup>1-4</sup> montrant la non-spécificité des transferts d'hydrogène les précédant . Cette non-spécificité est parfois liée à une transposition de l'ion moléculaire avant la rupture ou au cours de celle-ci comme nous l'avons montré dans un travail précédent<sup>4</sup> .

L'étude des spectres d'ions métastables effectués suivant la technique MIKE correspondant à la décomposition des ions  $M^+$  de faible énergie interne confirme l'existence de tels processus .

1°/ Fragmentation de la chaîne

Le spectre MIKE du benzoate d'isopropyle 1 présente notamment un pic  $[M - 15]^+$  ( $m/z = 149$ ) dû à la perte d'un radical méthyle . Les spectres MIKE des dérivés deutériés correspondants 1a et 1b montrent que cette fragmentation se fait sans échange préalable des hydrogènes (1a donne  $[M - 15]^+$ , 1b donne  $[M - 18]^+$  .

Un ion de même masse apparaît à  $m/z = 149$   $[M - 29]^+$  dans le spectre MIKE du benzoate de butyl-2 2 et correspond à la perte d'un radical éthyle .

Toutefois les spectres des composés marqués 2a et 2b montrent que les ruptures sont précédées d'une isomérisation partielle des ions moléculaires . En effet dans le spectre MIKE du composé deutérié 2a, ce pic est déplacé pour 58 % à  $m/z = 150$  mais demeure pour 42 % à  $m/z = 149$  . Une observation similaire peut être effectuée sur le dérivé 2b (65 %  $m/z = 152$ , 35 %  $m/z = 149$  (Figure 1 et Tableau) .

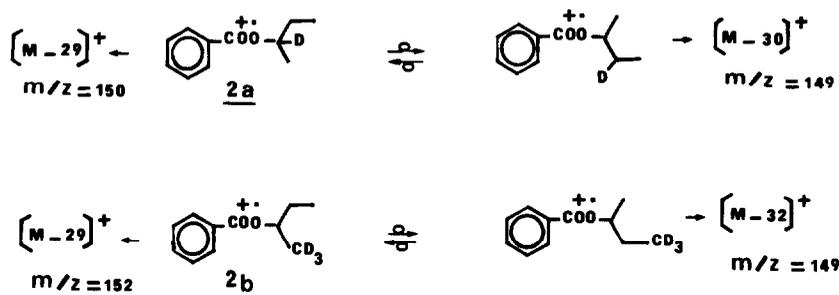


figure 1

Le spectre MIKE du benzoate de pentyl-2 3 présente des pics  $m/z = 149$   $[M - 43]^+$  et  $m/z = 150$   $[M - 42]^+$  caractérisant l'enchaînement propylique. La présence d'un pic  $m/z = 163$   $[M - 29]^+$  indique une isomérisation de la chaîne (Fig. 2). Ces mêmes pics se retrouvent sur le spectre du benzoate de pentyl-3 4. Toutefois l'ion  $m/z = 163$   $[M - 29]^+$  est plus intense : il n'y a donc pas d'équilibration entre les diverses formes moléculaires isomères avant la décomposition, mais une compétition entre l'isomérisation et la fragmentation. De ce fait, pour les composés marqués sur la chaîne, les pics sont déplacés qualitativement, comme le laisse prévoir ce mécanisme d'isomérisation, mais dans des proportions variables (Figure 2 et Tableau).

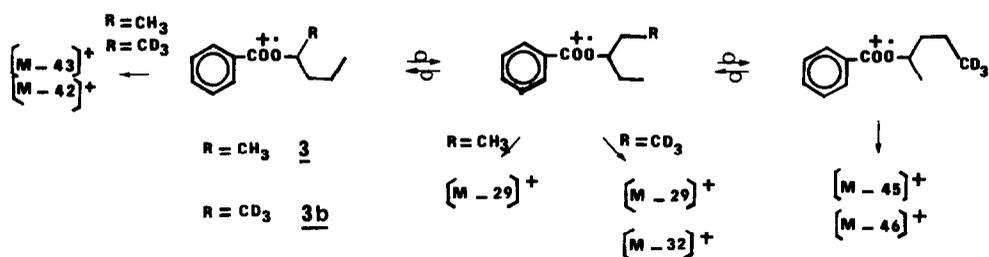


figure 2

Sur les spectres effectués à 70 eV correspondant à des fragmentations rapides ayant lieu dans la source, cette isomérisation n'est pas décelée : elle n'a donc lieu que pour une population d'ions moléculaires ayant une faible énergie interne et n'étant pas décomposés avant la deuxième région libre de champ.

## 2°/ Perte d'une molécule d'eau

Le spectre MIKE des dérivés marqués du benzoate d'isopropyle 1 indique que l'un des hydrogènes transférés sur un oxygène avant l'élimination d'une molécule d'eau provient du cycle aromatique alors que le second provient pour 80 % du carbone tertiaire isopropylique .

Le mécanisme proposé (Figure 3) suppose le transfert initial d'un hydrogène du cycle aromatique donnant l'ion radical intermédiaire  $[I]^{\cdot+}$  ; par transposition de la chaîne, celui-ci conduit à la forme  $[J]^{\cdot+}$  qui perd ensuite une molécule d'eau après le transfert de l'hydrogène porté par le carbone tertiaire . Ce processus rappelle le mécanisme d'échange d'hydrogène de l'acide benzoïque démontré sans ambiguïté par SHAPIRO et al.<sup>5</sup> . Par ailleurs, un calcul thermodynamique, tenant compte du  $\Delta H_f^0$  d'un radical benzénique<sup>6</sup> et effectué de la même façon que différents auteurs<sup>3,4</sup> montre que la première étape de cette réaction est exothermique ( $[M]^{\cdot+} \rightarrow [I]^{\cdot+}$ ) ( $15 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) . De plus le  $\Delta H_f^0$  de l'ion radical  $[J]^{\cdot+}$  est inférieur à celui de  $[M]^{\cdot+}$  ( $3 \text{ à } 6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ )<sup>6</sup> . La transposition proposée est donc favorisée énergétiquement .

Le mode d'isomérisation de la chaîne décrit dans le paragraphe précédent explique pourquoi le taux de participation de l'hydrogène porté par le carbone tertiaire est nettement plus faible pour les composés 2, 3 et 4 que pour le composé 1 (Figure 3 et Tableau) .

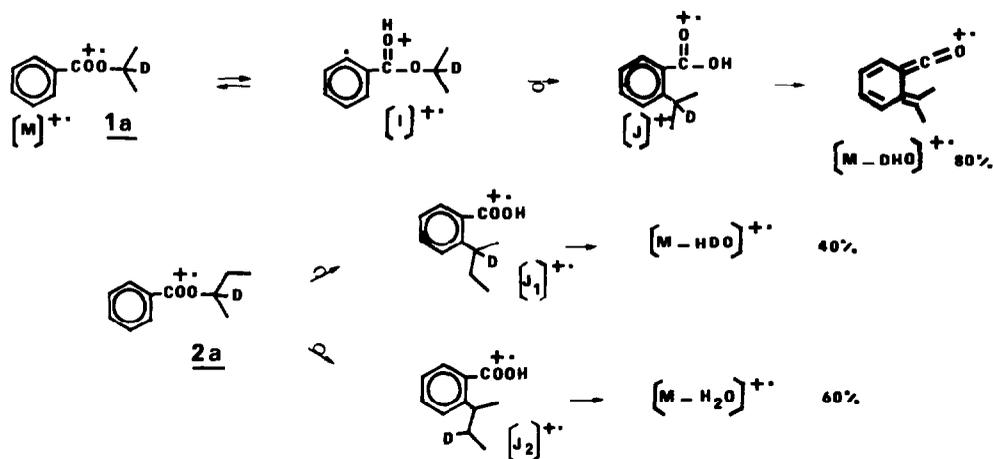


figure3

L'étude des acides benzoïques alcoylés en position ortho, permettra de préciser si cette transposition est réversible et si l'isomérisation de la chaîne a lieu sur les ions radicalux  $[M]^{\cdot+}$  initiaux ou sur les ions radicalux isomères de type  $[J]^{\cdot+}$  .

T a b l e a u

Déplacements des pics  $[M - 18]^+$ ,  $[M - 29]^+$ ,  $[M - 42]^+$ ,  $[M - 43]^+$   
sur les spectres MIKE des composés marqués .

		M-18	M-19	M-29	M-30	M-32	M-42	M-43	M-44	M-45	M-46
	$d_0 \frac{1}{(43)**}$	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$\alpha-d_1 \frac{1a}{20}$	20	80	-	-	-	-	-	-	-	-
	$\beta\beta'-d_6 \frac{1b}{90}$	90	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	$d_0 \frac{2}{(40)}$	100	-	100	-	-	-	-	-	-	-
	$\alpha-d_1 \frac{2a}{65}$	65	35	58	42	-	-	-	-	-	-
	$\beta'-d_3 \frac{2b}{100}$	100	-	65	-	35	-	-	-	-	-
	$d_0 \frac{3}{(40)}$	100	-	100	-	-	44	56	-	-	-
	$\alpha-d_1 \frac{3a}{65}$	65	35	72	28	-	25	50	25	-	-
	$\beta'-d_3 \frac{3b}{100}$	100	-	60	-	40	25	36	-	27	12
	$d_0 \frac{4}{(47)}$	100	-	100	-	-	50	50	-	-	-
	$\alpha-d_1 \frac{4a}{45}$	45	55	75	25	-	***	***	***	-	-

\*\* Les chiffres entre parenthèses donnent l'intensité du pic par rapport à la somme de tous les pics .

\*\*\* Pics trop faibles pour être mesurés .

Les spectres ont été effectués sur l'appareil ZAB-2F de l'Ecole Polytechnique Fédérale de LAUSANNE avec un système d'introduction AGHIS  $t = 180^\circ\text{C}$ , 70 eV .  
Nous remercions le Professeur T. GAUMANN et le Fonds National Suisse pour son appui financier .

#### R é f é r e n c e s

- 1 C. Djerassi et C. Fenselau, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5756 (1965) .
- 2 F. M. Benoit et A. G. Harrison, *Org. Mass Spectrom.*, **11**, 1056 (1976) .
- 3 F. M. Benoit et A. G. Harrison, *Org. Mass Spectrom.*, **13**, 128 (1978) .
- 4 H. E. Audier et A. Milliet, *Org. Mass Spectrom.*, soumis pour publication .
- 5 R. H. Shapiro, K. B. Tomer, R. M. Caprioli et J. H. Beynon, *Org. Mass Spectrom.*, **3**, 1333 (1970) .
- 6 J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Herron, K. Draxl et F. H. Field, "Ionisation potentials, appearance potentials and heat of formation of gaseous positive ions", *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Washington* (1969) .

(Received in France 9 January 1980)