

COMPORTEMENT SOUS IMPACT ELECTRONIQUE D'ALLENES  $\omega$ -FONCTIONNELS  
ET DES ACETYLENIQUES ISOMERES.

MISE EN EVIDENCE DU TRANSFERT D'UN CHLORE ET D'UN HYDROXYLE  
PAR UN REARRANGEMENT DE TYPE McLAFFERTY A L'AIDE DE LA SPECTROMETRIE CID-MIKE.

S. ARSENIYADIS\*, P. GUENOT\*\*, J. GORE\* et R. CARRIE\*\*

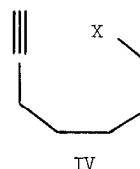
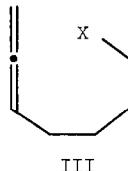
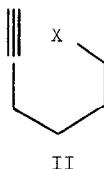
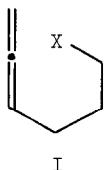
\* Laboratoire de Chimie Organique I, E.R.A. n° 611, Université Claude Bernard,  
ESCIL, 69622 Villeurbanne, FRANCE.

\*\* Groupe de Physicochimie Structurale, laboratoire n° 3, E.R.A. n° 389, Université  
de Rennes, 35042 Rennes, FRANCE.

Summary : This paper describes the use of collision induced dissociation spectra in structural elucidation of  $C_4H_5X^+$  ions, formed by chlorine or hydroxyl group migration in a McLafferty type rearrangement of the molecular ion of  $\omega$ -functionalized allenes and their isomeric acetylenes.

Bien que son introduction soit relativement récente, la spectrométrie CID-MIKE (Collision Induced Dissociation, Mass analysed Ion Kinetic Energy)<sup>1</sup> a déjà permis d'élucider la structure d'ions formés sous l'impact électronique, apportant ainsi des renseignements précieux sur le mécanisme de certaines fragmentations<sup>2</sup>.

Lors de publications antérieures nous avons montré que les spectres de masse de composés alléniques I<sup>3</sup> et acétyléniques II<sup>4</sup> (X = OH, halogènes en particulier) présentent tous un pic de base correspondant à la perte d'une molécule d'éthylène explicable dans le cas des composés I par un réarrangement de type McLafferty avec transfert du reste X sur le carbone allénique, et dans celui des composés II, par le même transfert après l'isomérisation en ion moléculaire allénique, déjà évoquée et discutée dans d'autres cas<sup>5-7</sup>.

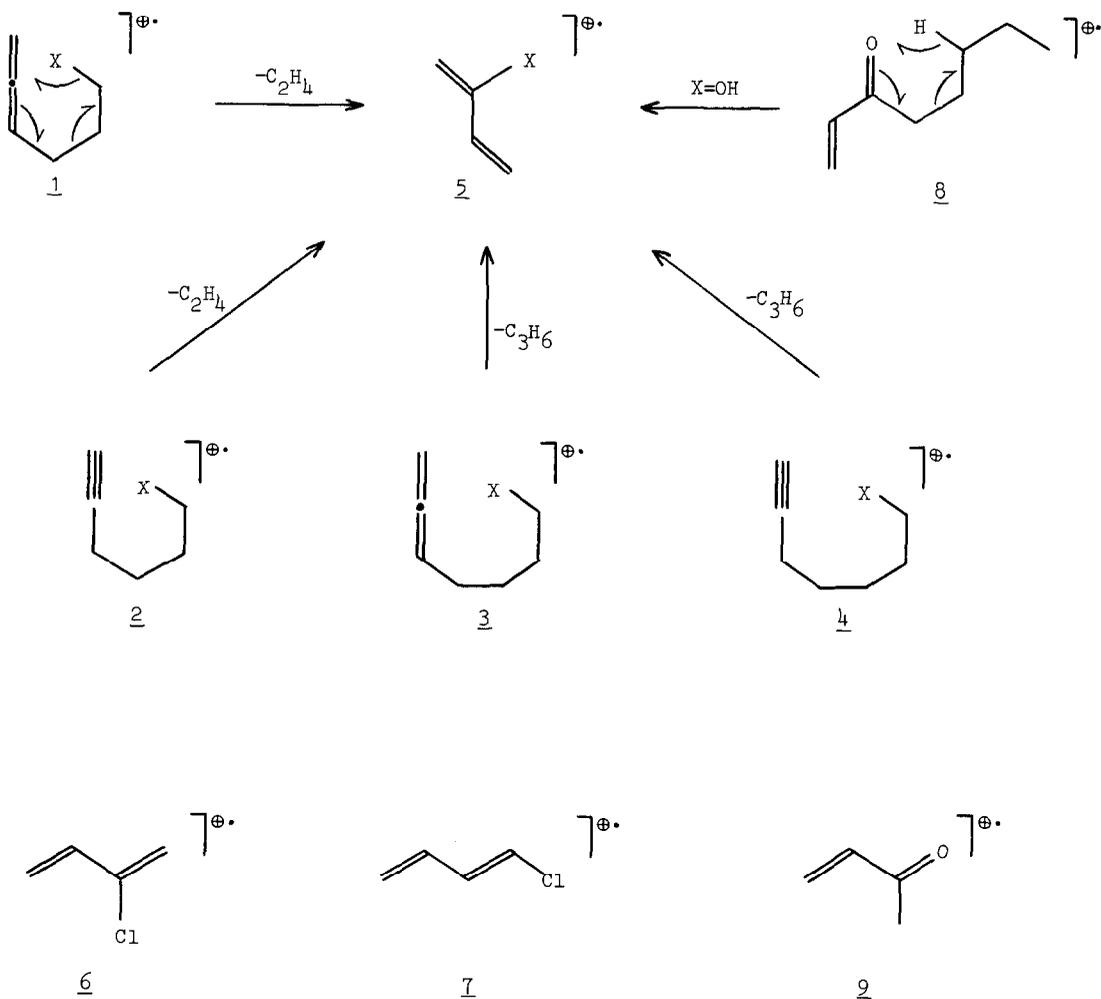


L'importance et l'originalité de ce phénomène nous ont incités à faire l'étude des spectres CID-MIKE des composés I et II et de leurs homologues supérieurs III et IV afin de vérifier l'accord éventuel des structures ioniques avec les mécanismes proposés.

Nous avons donc enregistré les spectres CID-MIKE<sup>8</sup> des ions  $C_4H_5^{35}Cl^+$  (5a, m/z 88) issus de 1a, 2a, 3a et 4a (schéma) et nous les avons comparés aux spectres CID-MIKE des

ions moléculaires du chloroprène 6 et du chloro-1 butadiène-1,3 7. Ces spectres se sont tous révélés identiques, tant du point de vue des abondances relatives que des largeurs de pics, à l'exception de celui de 7 qui est par contre notablement différent (figure et tableau). Par ailleurs, les spectres CID-MIKE des ions moléculaires 2 et 4 n'ont pas permis de vérifier leur isomérisation (conduisant à 1 et 3 respectivement) en raison de leur faible abondance.

## Schéma



a : X = Cl

b : X = OH

Tableau

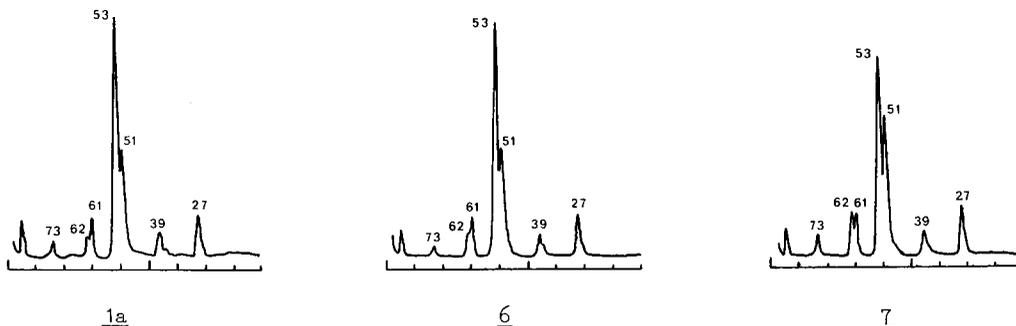
Spectres CID-MIKE des ions  $C_4H_5^{35}Cl^+$  m/z 88 :

Intensités relatives par rapport à celle du pic m/z 51 prise égale à 100.

m/z	<u>1a</u>	<u>2a</u>	<u>3a</u>	<u>4a</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
73	11	11,5	10,5	13	11,5	16
62	22	25	22	25	21	28
61	39	39	36	42	37	27,5
51	100	100	100	100	100	100
39	19,5	21	20	20	20	18,5
27	41	44	44	43	40	34,5

Le pic de base de ces spectres est à m/z 53 (figure) . La présence de ce pic dans les spectres MIKE de tous ces composés montre qu'il est partiellement dû à la décomposition unimoléculaire ; il a donc été éliminé pour la comparaison des spectres CID-MIKE<sup>9</sup>.

Figure

Spectres CID-MIKE de  $C_4H_5Cl^+$  obtenus à partir de 1a, 6 et 7

Parallèlement à l'étude des composés chlorés nous avons effectué celle des composés hydroxylés correspondants en comparant les spectres CID-MIKE des ions  $C_4H_5OH^+$  (5b m/z 70) issus des ions moléculaires 1b, 2b, 3b et 4b, la pentyl vinyl cétone étant utilisée comme précurseur de structure de référence (schéma).

L'ion moléculaire 8 est le siège d'un réarrangement de McLafferty conduisant à un ion très abondant m/z 70 ( $C_4H_5OH^+$ ) auquel les travaux antérieurs concernant d'autres cétones<sup>10</sup> permettent d'attribuer la structure énolique 5b. Les spectres CID-MIKE des ions  $C_4H_5OH^+$  issus de 1b, 2b, 3b, 4b et 8 se sont encore révélés identiques. En revanche, l'ion moléculaire de la méthyl vinyl cétone 9 présente un spectre CID-MIKE différent qui exclut une structure cétonique pour l'ion m/e 70 issu des autres composés. Devant les difficultés que soulève l'obtention de l'ion hydroxy-1 butadiène-1,3 à partir d'un précurseur convenablement choisi<sup>11</sup> et compte tenu des résultats obtenus avec les composés chlorés, nous avons seulement utilisé comme structure de comparaison l'ion 5b issu de 8.

Enfin, nous avons étudié les spectres CID-MIKE de l'ion  $C_4H_6^+$  ( $m/z$  54) obtenu lors de la fragmentation des allènes I et III ou alcynes II et IV. Ces ions correspondent respectivement à la perte de  $C_2H_3X$  ou de  $C_3H_5X$ ; ils avaient été expliqués<sup>3,4</sup> par une transposition de McLafferty avec transfert d'un atome d'hydrogène. Tous ces spectres sont de nouveau identiques entr'eux et superposables à celui obtenu à partir du butadiène-1,3.

Ces résultats sont compatibles avec les hypothèses précédemment avancées<sup>3,4</sup>.

- ils montrent que les ions moléculaires des composés I, II, III et IV conduisent aux ions 5a ou 5b portant le reste X (Cl, HO ou H) sur le carbone 2 de l'enchaînement butadiénique,

- ils rendent vraisemblable l'existence d'un mécanisme à six centres pour l'ion 1 avec migration du reste X vers le carbone allénique central, apparentant étroitement cette fragmentation à une transposition de McLafferty classique. Il en est vraisemblablement de même dans le cas des ions alléniques 3 dont la fragmentation s'accompagnerait du même transfert avec perte concomitante de  $C_3H_6$ .

- enfin, ces résultats n'infirmant pas l'hypothèse de l'isomérisation des ions moléculaires acétyléniques 2 (ou 4) en ions alléniques 1 (ou 3) préalablement à leur fragmentation. Nous recherchons actuellement des allènes et alkynes fonctionnalisés isomères dont les ions moléculaires seraient suffisamment abondants pour permettre d'obtenir leurs spectres de collision.

(Les auteurs remercient vivement le Professeur A. MAQUESTIAU et le Docteur F. FLAMMANG pour leurs fructueuses discussions et l'aide déterminante apportée dans la réalisation du montage CID).

#### Références et Notes

- 1 R.G. COOKS, J.H. BEYNON, R.M. CAPRIOLI et G.R. LESTER, *Metastable Ions*, Elsevier, New York, 1973.
- 2 a) R.G. COOKS, *Collision Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1978.  
b) P. LONGEVIALLE, *Principes de la Spectrométrie de Masse de substances organiques*, Masson, Paris, 1981.
- 3 S. ARSENIYADIS, J. GORÉ et M.L. ROUMESTANT, *Tetrahedron*, 1979, 35, 353.
- 4 S. ARSENIYADIS, J. GORÉ et M.L. ROUMESTANT, *Org. Mass Spectrom.*, 1978, 13, 54.
- 5 M. BACHIRI, P. FERROS, B. VERNEUIL, G. MOUVIER et P. CARLIER, *Org. Mass Spectrom.*, 1979, 14, 635.
- 6 B. CIOMMER et H. SCHWARZ, *Z. Naturforsch.*, 1979, 34B, 1307.
- 7 J.R. WIERSIG, A.N.H. YEO et C. DJERASSI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 532.
- 8 Les spectres MIKE et CID-MIKE ont été enregistrés sur un spectromètre Varian MAT 311 à géométrie Nier-Johnson inverse, muni d'une chambre de collision située dans la seconde région libre de champ. Energie des électrons 70 eV, accélération des ions 3000V, courant d'émission 300  $\mu$ A, température de la source 130°C, température d'introduction via une chambre : 80°C, pression d'hélium dans la chambre de collision :  $10^{-4}$  mm Hg.
- 9 F.W. McLAFFERTY, R. KORNFELD, W.H. HADDON, K. LEVSEN, I. SAKAI, P.F. BENTE III, S.C. TSAI et H.D.R. SCHUDDAMAGE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 3886.
- 10 J. DIEKMAN, J.K. MACLEOD, C. DJERASSI et J.D. BALDESCHWIELER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 2069.
- 11 a) D. BRAEM, F.O. GULACAR, U. BURGER et A. BUCHS, *Org. Mass Spectrom.* 1979, 14, 609.  
b) J.K. TERLOUW, W. HEERMA, J.L. HOLMES et P.C. BURGERS, *Org. Mass Spectrom.*, 1980, 15, 582.

(Received in France 10 February 1981)