

STRUCTURE DES IONS  $[C_4H_7O]^+$  OBTENUS PAR  
 FRAGMENTATIONS DU [1-METHYLCYCLOBUTANOL]

M. BERTRANNE et G. BOUCHOUX

Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique  
 91128 PALAISEAU Cedex, France .

*The mass spectra of metastable molecular and fragment ions demonstrate that the loss of  $CH_3$  from [1-methylcyclobutanol] $^{+}$  leads competitively to three different ions :  $\underline{a}$  = protonated cyclobutanone ;  $\underline{b}$  =  $[n-C_3H_7CO]^+$  and  $\underline{c}$  = protonated methylvinylketone .*

Plusieurs études ont été consacrées aux spectres de fragmentation des ions moléculaires  $[C_5H_{10}O]^+$  métastables (1-5) ; aucune ne fait mention de l'ion moléculaire [méthyl-1-cyclobutanol] $^{+}$  . Le but de cette communication est de présenter les spectres obtenus à partir des molécules 1 et 2 .



Les ions moléculaires

Les décompositions unimoléculaires de l'ion moléculaire  $[1]^+$  conduisent aux ions  $[C_4H_7O]^+$  ( $m/z$  71, abondance = 100 %) et  $[C_3H_6O]^+$  ( $m/z$  58, abondance = 47 %) respectivement par élimination de méthyle et d'éthylène .

Le marquage isotopique révèle que le méthyle éliminé a deux origines . On distingue en effet sur le spectre de masse de l'ion  $[2]^+$  métastable (Tableau 1) deux pics importants à  $m/z$  71 et  $m/z$  74 correspondant, pour le premier à l'élimination du  $CD_3$  et pour le second, prédominant, à la perte d'un groupement  $CH_3$  provenant du cycle hydrocarboné .

Tableau 1 - Abondance des ions fragments provenant de l'ion  $[2]^+$  métastable

$m/z$	74	73	72	71	61	60	59	58
%	100 <sup>(a)</sup>	8	11	51 <sup>(b)</sup>	60	18	4	0,2

(a) T = 18 meV

(b) T = 14 meV (pour la mesure de T, voir partie expérimentale)

Les structures des ions  $m/z$  71 et  $m/z$  74 ont été ensuite déterminées .

Les ions  $[2-CD_3]^+$  (m/z 71)

Le spectre MIKE<sup>\*\*</sup> des ions  $[2-CD_3]^+$  présente deux pics d'égale intensité correspondant aux transitions :



Par ailleurs le spectre MIKE de la cyclobutanone protonée a (ionisation chimique, isobutane) présente essentiellement un pic m/z 53 de profil comparable (T = 24 meV) à celui de la réaction I . Le spectre MIKE de l'ion  $[n-C_4H_7CO]^+$ , b, provenant de la fragmentation de  $[n-C_4H_7CO_2CH_3]^+$ , ne présente qu'un seul pic m/z 43 dont la largeur (T = 18 meV, référence 5) est identique à II . Ces éléments suggèrent que les ions  $[2-CD_3]^+$  sont constitués d'un mélange d'ions a et b :



Cette conclusion est confirmée par les spectres de décompositions induites par collisions<sup>\*\*</sup> (Tableau 2) . Les comportements de la cyclobutanone protonée a et de  $[2-CD_3]^+$  sont très voisins, on notera en particulier la similitude du massif m/z 42-39 . La présence de l'ion acylium b dans le mélange  $[2-CD_3]^+$  est attestée par l'intensité importante des pics m/z 27 et m/z 43 (5) ainsi que par la faiblesse du signal à m/z 51 et m/z 50 .

Tableau 2 - Abondance des ions fragments obtenus après activation collisionnelle de  $[2-CD_3]^+$ , a et b

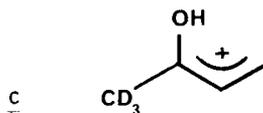
Précurseur	m/z 56	55	53	51	50	45	43	42	41	39	31	29	27	26
$[2-CD_3]$	5	30	(160) <sup>a</sup>	6	6	3	(580) <sup>a</sup>	<u>100</u>	62	57	3	24	79	24
<u>a</u>	2	35	(270) <sup>a</sup>	16	16	3	(180) <sup>a</sup>	<u>100</u>	54	55	12	26	55	18
<u>b</u>	5	24	3	2	2	-	(650) <sup>a</sup>	80	75	72	-	18	<u>100</u>	34

<sup>a</sup> Pic ayant également pour origine une fragmentation unimoléculaire .

<sup>\*\*</sup> Voir partie expérimentale .

Les ions  $[2 - \text{CH}_3]^+$  ( $m/z$  74)

Le spectre MIKE des ions  $[2 - \text{CH}_3]^+$  présente un pic  $m/z$  46 large ( $T = 390$  meV) à sommet creux. Cette transition au profil caractéristique est également observée à partir des ions  $[\text{C}_4\text{H}_7\text{O}]^+$  provenant de la protonation de la méthylvinylcétone ou de la perte d'un radical  $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$  à partir du méthyl-3 buten-1,ol-3 (5) ; elle est donc spécifique de l'ion c :



Isomérisation des ions moléculaires  $[2]^+$

Le schéma d'isomérisation et de fragmentations porté sur la Figure 1 permet de rendre compte d'une part importante des résultats expérimentaux :

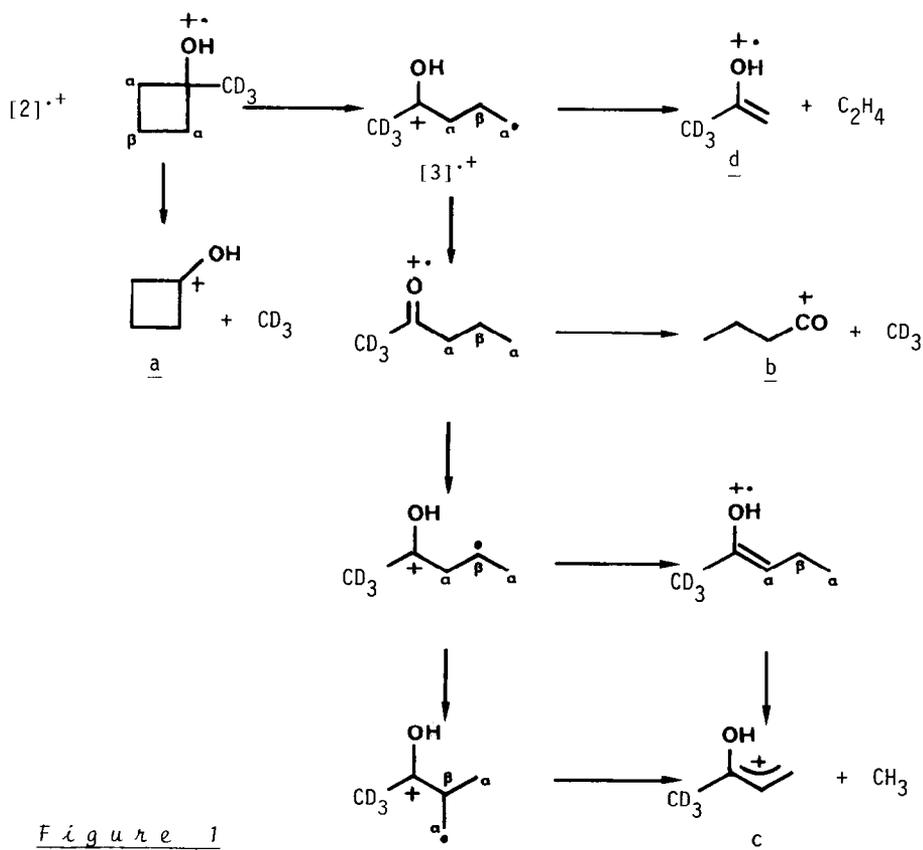
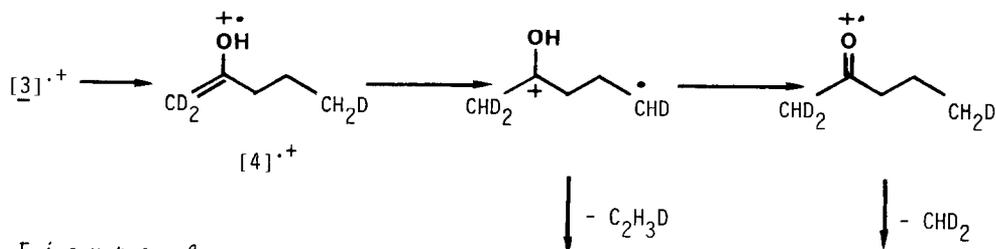


Figure 1

Les éliminations non négligeables de  $\text{CHD}_2$  et de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$  ( $m/z$  72 et  $m/z$  60, Tableau 1) à partir de  $[\underline{2}]^{\cdot+}$  indiquent également la participation de l'ion  $[\underline{4}]^{\cdot+}$  obtenu après migration 1,5 d'un atome de deutérium (Figure 2) :



### Partie Expérimentale

Les spectres de fragmentations unimoléculaires ou induites par collisions (gaz cible = hélium, pression indiquée :  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar) se produisant dans la seconde région libre de champ, ont été enregistrés sur un spectromètre de masse VG.ZAB.2F (technique MIKE : Mass Analysed Ion Kinetic Energy) . La tension d'accélération des ions était de 8 kVolts, celle des électrons de 70 Volts .

Les énergies cinétiques  $T$  libérées lors de la séparation des produits d'une fragmentation ont été calculées à partir des largeurs à mi-hauteur des pics métastables correspondants .

### R E F E R E N C E S

- 1 J. H. BEYNON, R. M. CAPRIOLI et R. G. COOKS, *Org. Mass Spectrom.*, 9, 1 (1974)
- 2 P. KRENMAYR, *Monatsh. Chem.*, 106, 925 (1975)
- 3 G. BOUCHOUX, Y. HOPPILLIARD et P. JAUDON, *J. Chem. Res. (S)*, 148 (1983)
- 4 J. J. ZWINSelman, N. M. M. NIBBERING, N. E. MIDDLEMISS, J. H. VAJDA et A. G. HARRISON, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 38, 163 (1981)
- 5 G. BOUCHOUX, R. FLAMMANG, Y. HOPPILLIARD, A. MAQUESTIAU et P. MEYRANT, résultats non publiés .

(Received in France 25 October 1983)