

ISOMERISATION DES IONS ALKYL-FURANNES ET
 ALKYL-PYRANNES PROTONES EN PHASE GAZEUSE

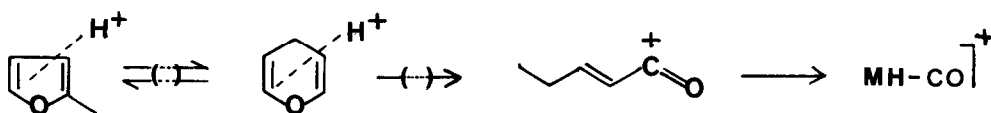
D. Robin, M. Sarraf, H. E. Audier^{**} et M. Fétizon

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

Abstract : In the gas phase, protonated 2,5-dimethylfuran and ethyl-2 furan are isomerized through common intermediates before cleavage . The reaction pathway requires ring enlargement and ring contraction steps .

L'étude de la fragmentation des ions de faible énergie interne par spectrométrie de masse est un moyen privilégié pour déterminer les processus d'isomérisation en phase gazeuse .

Ainsi il a été montré que le méthyl-2 furanne protoné s'isomérisait en forme pyrannique protonée (schéma 1) suivant un mécanisme impliquant ouverture et fermeture de cycle ⁽¹⁾ .



S c h é m a 1

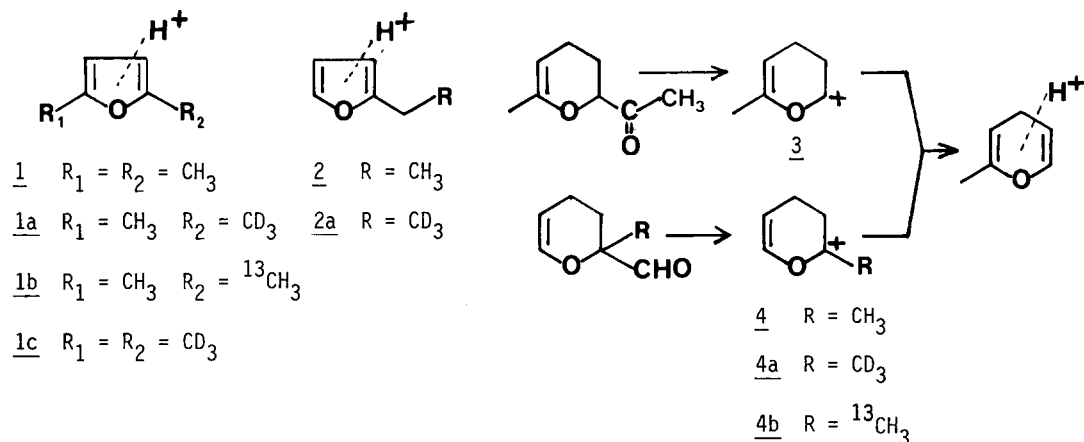
Les fragmentations métastables du diméthyl-2,5 furanne protoné 1 enregistrées par la technique MIKE conduisent aux ions m/z 43, $\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$, $[\text{MH}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, m/z 55 $[\text{MH}-\text{C}_3\text{H}_6]^+$, m/z 67 $[\text{MH}-\text{CH}_2\text{O}]^+$, m/z 69 $[\text{MH}-\text{CO}]^+$, m/z 79 $[\text{MH}-\text{H}_2\text{O}]^+$.

Le spectre MIKE de 1 est très voisin de celui de l'ion éthyl-2 furanne protoné 2 et de ceux des ions de structure pyrannique 3 et 4 engendrés par rupture simple sous impact électronique ⁽²⁾ (schéma 2, tableau 1) .

De plus, les pics ont même forme et sensiblement même largeur . En particulier, la

courbe de distribution d'énergie $n(T)$ ⁽³⁾ du pic m/z 69, qui est composite, est la même dans tous les cas .

Les ions 1 à 4 se fragmentent donc suivant des processus et des intermédiaires communs . C'est ce que confirme l'étude des dérivés marqués .



S c h é m a 2

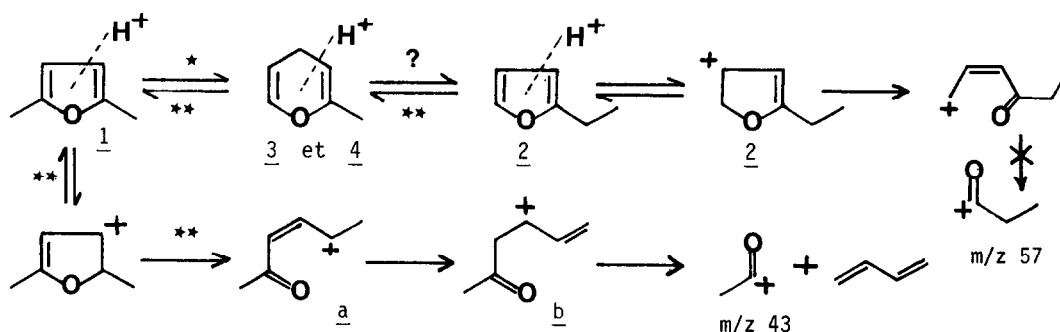
Tableau 1 - Intensité des pics dans les spectres MIKE ⁽⁴⁾
(effectués sur un appareil VG.ZAB.2F)

ion	m/z	43	55	67	69	79
<u>1</u>		25	10	4	12	49
<u>2</u>		23	9	6	15	47
<u>3</u>		25	8	5	15	47
<u>4</u>		19	8	7	13	53
<u>5</u>		13	10	7	23	47

Tout d'abord les dérivés marqués de 1 (tableau 2) montrent que l'ion m/z 43 $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}^+$ se forme directement à partir du diméthyl-2,5 furanne protoné et que la réaction de rupture $[\text{MH}]^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{C}=\text{O}^+$ est beaucoup plus rapide que l'isomérisation 1 \rightleftharpoons 3 (ou 4) .

Ainsi pour l'ion 1a le pic se retrouve principalement à m/z 43 et m/z 46 tandis que pour l'ion 1c il est majoritairement déplacé à m/z 46 $\text{CD}_3\text{C}=\text{O}^+$. Le taux d'échange des hydrogènes avant dissociation est donc faible alors qu'une isomérisation rapide 1 \rightleftharpoons 3 (ou 4) avant la dissociation donnant l'ion $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}^+$ aurait conduit à une permutation des hydrogènes des groupes méthylés avec ceux du cycle .

Le mécanisme de fragmentation représenté schéma 3 est donc proposé :



- * Réaction lente
- ** Réaction rapide

S c h é m a 3

Le dérivé pyranique marqué au carbone treize 4b conduit à la fois aux ions m/z 43 (54 %) et m/z 44 (46 %) ce qui montre que la réaction 3 (ou 4) → 1 est rapide et confirme que l'ion $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}^+$ découle des formes furanniques protonées et non des formes pyraniques .

L'absence d'ion m/z 57 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{O}^+$ dans le spectre MIKE de l'éthyl-2 furanne protoné est en plein accord avec le schéma 3 : il n'existe en effet pas d'hydrogène transférable pour l'étape de la dissociation correspondant à l'isomérisation a → b . Par contre, la présence d'un ion m/z 43, son déplacement à m/z 43 et m/z 46 pour le dérivé 2a, la similitude des spectres des ions 2a et 4a prouvent sans ambiguïté le processus d'isomérisation 2 → 3 (ou 4) → 1 .

Tableau 2 - Déplacement des pics dans les spectres MIKE des dérivés marqués

ion	m/z	43	44	45	46	¹² C ₀	¹³ C ₀
<u>1a</u>		43	11	8	38	100	-
<u>1b</u>		58	42	-	-	84	16
<u>1c</u>		-	9	20	71	100	-
<u>2a</u>		38	18	13	31	100	-
<u>4a</u>		40	16	12	32	100	-
<u>4b</u>		54	46	-	-	83	17

Toutefois plusieurs éléments expérimentaux semblent indiquer que le mode de réarrangement proposé n'est pas le seul à prendre en compte . En effet, dans les dérivés marqués au

carbone treize 1b et 4b, les abondances des ions m/z 43 et m/z 44 ne se situent pas strictement dans un rapport 50/50 mais dans un rapport moyen 56/44, ce qui implique l'existence d'un autre mécanisme .

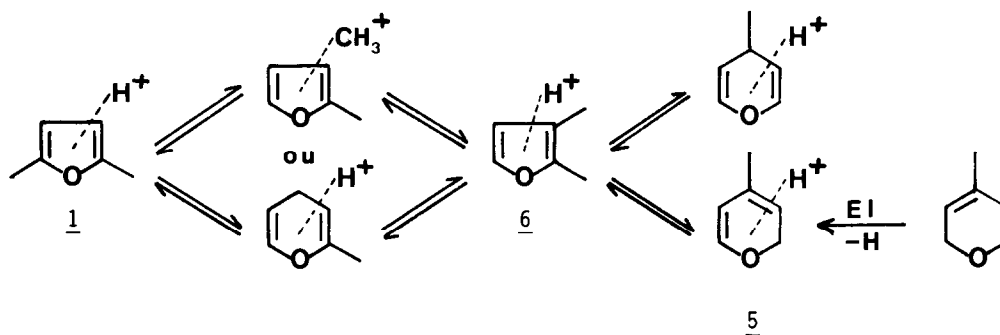
Par ailleurs, l'ion 5 engendré à partir du méthyl-4 dihydro-5,6 2H pyranne présente un spectre MIKE voisin de ceux des ions 1 à 4 et notamment un pic m/z 43 intense, ce qui suppose un mode d'isomérisation du type $\underline{5} \rightarrow \underline{6} \rightarrow \underline{1}$ (schéma 4) .

Enfin et surtout la perte de CO à partir de 1, qui nécessite une transposition avec agrandissement de cycle, est précédée d'une permutation des différents carbones de la molécule.

En effet, les ions 1b et 4b ne donnent qu'une élimination de 16 à 17 % de ^{13}C O, c'est-à-dire la probabilité (16,7 %) pour éliminer d'une manière aléatoire l'un des 6 carbones de l'ion initial (tableau 2) .

Ces données conduisent à compléter le mécanisme proposé schéma 3 par le processus compétitif représenté schéma 4 .

Les diméthyl-furannes marqués sont en cours de préparation afin de préciser ces mécanismes et de déterminer la forme à partir de laquelle s'élimine CO .



R é f é r e n c e s

- | | |
|---|---|
| (1) H. E. Audier, A. Milliet et M. Sarraf
<i>C. R. Acad. Sci. Paris</i> , in press . | (4) Il existe aussi un ion peu abondant
m/z 82 qui correspond en partie à la
fragmentation du pic isotopique de
$[\text{M}]^+$. |
| (2) M. Sarraf, H. E. Audier et J. P. Morizur
<i>Bull. Soc. Chim. France</i> , <u>3-4</u> , 78 (1983) . | |
| (3) J. L. Holmès et A. D. Osborne
<i>Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.</i> , <u>23</u> , 189 (1977) . | |

(Received in France 17 May 1984)