

# Transfert d'Hétéroatomes (Cl, Br, OH) lors de la Fragmentation d'Acétyléniques $\delta$ -Fonctionnalisés

S. Arseniyadis, J. Gore et M. L. Roumestant

Laboratoire de Chimie Organique, ERA CNRS n° 611, Université Claude Bernard, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

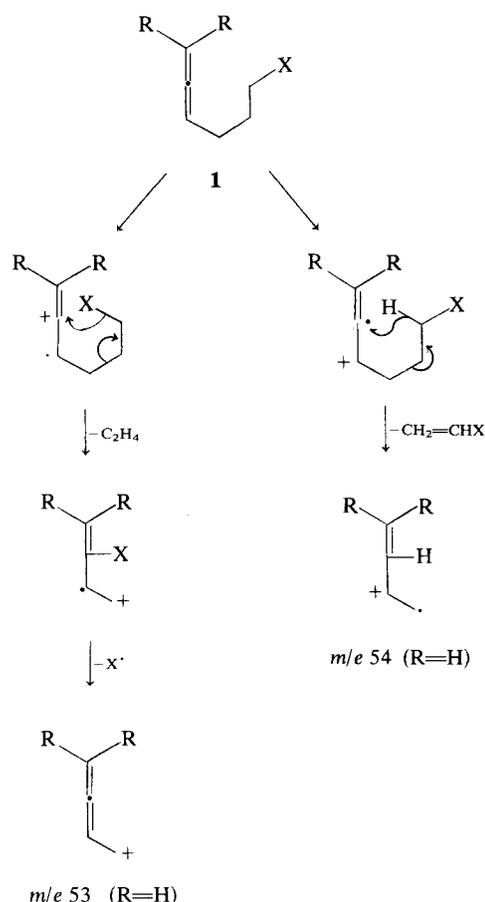
The mass spectra of three  $\delta$ -functionalized alkynes provide evidence for the migration of chlorine, bromine and hydroxyl towards the unsaturated portion of the molecules. The strong resemblance between these spectra and those of the isomeric allenes suggests that an acetylene  $\rightarrow$  allene isomerization occurs after electron impact.

Les spectres de masse de trois alcynes  $\delta$ -fonctionnalisés montrent qu'il y a migration de chlore, de brome et d'hydroxyle vers l'insaturation. La similitude existant entre ces spectres et ceux des composés alléniques isomères suggère qu'il y a transformation acétylène  $\rightarrow$  allène après l'impact électronique.

Très récemment, Djerassi et coll. étudiant la fragmentation de divers alkyl-1 allènes et dialkyl-1,3 allènes ont montré qu'un des processus majeurs de décomposition de l'ion moléculaire était une transposition de McLafferty avec transfert d'un  $H_\gamma$  vers le carbone central allénique. Comparant les spectres de ces hydrocarbures avec ceux de leurs isomères acétyléniques, ils concluaient que 'acetylenes and allenes do not interconvert to an important degree after electron impact'.<sup>1</sup>

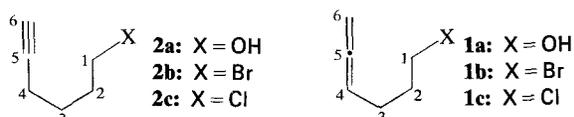
Simultanément,<sup>2</sup> nous avons montré que des  $\gamma$ -chloroallènes (**1**, X=Cl) pouvaient subir deux transpositions de type McLafferty: l'une, classique, s'effectue avec transfert de l'hydrogène vers le carbone central allénique; l'autre se fait avec migration de l'atome de chlore vers le même carbone et perte d'une molécule d'éthylène. Cette seconde transposition est nettement favorisée: c'est elle qui donne naissance au pic de base du spectre lorsque R=H. De plus, une étude de la fragmentation d'allènes  $\gamma$ -fonctionnalisés nous a montré que des groupements hétéroatomiques très divers (OH, OMe, OTHp, OSiMe<sub>3</sub>, Br, I, NEt<sub>2</sub>, etc.) pouvaient être transférés par un même processus et que l'ion correspondant (accompagné le plus souvent de  $m/e$  53 en dérivant) était toujours un pic intense et pratiquement toujours le pic de base à 14 eV.<sup>3</sup>

Dans cette note, nous donnons les résultats obtenus en étudiant la fragmentation de trois composés acétyléniques **2a**, **2b** et **2c** portant un hétéroatome en  $\delta$  de la triple liaison (voir partie expérimentale). Ces



**Tableau 1.<sup>a</sup> Spectres de masses des composés 2a, 1a, 2b, 1b, 2c et 1c**

m/e	X = OH (Poid mol. = 98)						X = Br (Poid mol. = 150-152)						X = Cl (Poid mol. = 116-118)							
	2a		1a		1a		2b		1b		1b		2c		1c		1c			
	70 eV	17 eV	14 eV	70 eV	17 eV	14 eV	m/e	70 eV	17 eV	14 eV	70 eV	17 eV	14 eV	m/e	70 eV	17 eV	14 eV	70 eV	17 eV	14 eV
98	4	5	80	2	2		134	81	74	74	80	98	98	118				0,5		
97	12	16		5	2		132	79	75	75	77	100	100	117	0,5					
83	18	27		12	7	7	81	92	100	100	43	82	79	116				1,5		
80	8	5		7	5	7	79	65	14	32	26	9		115	1,5					
79	65	33		40	15	4	77	16			14			103	1,5			0,5		
77	13			16			67	12	5		12			101	5			1,5		
70	100	100	100	100	100	100	66	6			8			90	32	36	35	35	34	34
69	11	5		5	3		65	9			9			88	100	100	100	100	100	100
67	17	7		6	4		55	11	5		11			81	75	75	40	32	36	40
65	16			18			54	37	27	46	34	35		79	55	11		17		
57	47	33		6			53	79	10		100	30		77	22			11		
55	24	14		19	6		52	26			15			75	11			5		
54	39	38	40	48	25	15	51	22			19			67	32	20		25	15	
53	25			33			50	17			15			65	21			15		
52	36	4		27	3		41	100	2		44			63	5					
51	15			12			40	30	2					55	7			2		
50	8			8			39	69			36			54	48	30		35	35	
44	10	3	18	10	2									53	41			53		
43	22	9		19	7									52	28					
42	17	5		9	2									51	25			16		
41	63			49										50	17					
40	45	3		19										49	10					
39	66			50										41	93	4		41		
														40	27	8				
														39	75			36		



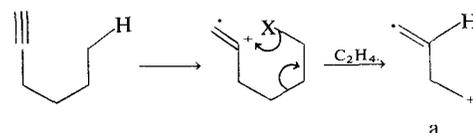
composés sont les isomères des allènes **1a**, **1b** et **1c** précédemment étudiés.

Les spectres de ces composés (*m/e* et % de tous les pics) sont décrits dans le Tableau 1: on peut constater que les spectres des deux alcools, des deux bromures et des deux chlorures sont très voisins: tous les pics des spectres de deux isomères sont rigoureusement aux mêmes masses et les seules (légères) différences existant concernent les abondances relatives.

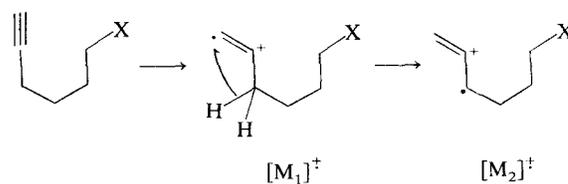
Dans tous les cas, le pic de base du spectre est un ion résultant de la perte de 28 uma par l'ion moléculaire. Dans le cas des allènes **1**, cet ion résulte de la migration de X vers le carbone central allénique avec perte des carbones 1 et 2 comme représenté ci-dessus.<sup>2,3</sup>

Les acétyléniques **2** se fragmentent par un processus voisin comme le montrent les deux faits suivants: Dans le cas de **2a**, l'échange à l'eau lourde dans le système d'introduction permet d'obtenir un alcool deutérié sur l'oxygène avec un taux de 40%. Cet échange se traduit par le déplacement partiel (~40%) du pic *m/e* 70 vers *m/e* 71. Cette expérience prouve que le groupe-OH est retenu dans cet ion. **2c** a été deutérié en position acétylénique ( $\equiv\text{C}-\text{H} \rightarrow \equiv\text{C}-\text{D}$ ) selon.<sup>5</sup> Le chlorure obtenu (pureté isotopique >95%) ne perd lui aussi que 28 uma. Il semble donc hautement probable que la molécule d'éthylène perdue est formée des carbones

1 et 2 et que tant le chlore, que le brome et l'hydroxyle ont migré durant la fragmentation. Ces faits pourraient éventuellement s'expliquer par le mécanisme suivant:


**Schéma 2**

Le manque de stabilisation de l'ion radical a qui en résulterait paraît incompatible toutefois avec le fait que le fragment  $[\text{M}-28]^+$  soit très majoritaire dans les trois spectres. Compte tenu de la similitude des spectres de **1a** et **2a**, de **1b** et **2b**, de **1c** et **2c**, il apparaît en fait plus probable qu'il y ait eu conversion acétylène  $\rightarrow$  allène au niveau des ions moléculaires selon (Schéma 3). Cette isomérisation par transfert


**Schéma 3**

d'hydrogène (qui est peut être une réaction équilibrée) serait provoquée par la facilité au niveau de  $[\text{M}_2]^+$  de

la transposition de McLafferty avec transfert de X. On peut en effet constater que dans tous les cas (Tableau 1) ce processus est énergétiquement favorisé puisque son importance dans l'ionisation totale augmente au fur et à mesure que l'énergie des électrons de bombardement diminue.

Il est aussi très net que les différences dans les abondances relatives sont toujours de même espèce: les ions résultant de transpositions  $[M-28]^+$ ;  $[m/e 53]^+$ ;  $[m/e 54]^+$  représentent un pourcentage de l'ionisation totale plus grand pour **1a**, **1b** et **1c** que pour **2a**, **2b** et **2c**; à l'inverse, les pics représentant les fragmentations primaires ( $m/e 81:[M-X]^+$ ;  $m/e 80:[M-XH]^+$ ;  $m/e 79:[M-(XH+H)]^+$ ) sont toujours nettement plus intense dans le spectre de l'alcyne que dans celui de son isomère allénique. Cette primauté des fragmentations sur les transpositions dans

le cas de **2a**, **2b** et **2c** peut se justifier par l'isomérisation alcyne→allène ci-dessus supposée. Nous nous attachons actuellement à vérifier cette hypothèse.

---

### PARTIE EXPERIMENTALE

---

L'acétylénique chloré est obtenu par alkylation de l'acétylène à l'aide du bromo-1 chloro-4 butane ( $NH_2Na$ ,  $NH_3$  liq., 70%). L'utilisation du bromo-4 tétrahydropyranyloxy-1 butane comme agent alkylant conduit à l'éther-OThp de **2a** (~100%) à partir duquel l'alcool est obtenu par hydrolyse acide (90%) et le bromure **2b** par réaction de  $P\theta_3-Br_2$  dans  $CH_2Cl$  (60%). **2a**, **2b** et **2c** ont des spectres IR et de RMN qui vérifient leurs structures.

---

### BIBLIOGRAPHIE

---

1. J. R. Wiersig, A. N. H. Yeo et C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 532 (1977).
2. S. Arseniyadis, J. Gore et M. L. Roumestant, *Org. Mass. Spectrom.* **12**, 262 (1977).
3. S. Arseniyadis, J. Gore et M. L. Roumestant, travaux à paraître.
4. B. Grant et C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **39**, 968 (1974).

Received 26 July 1977; accepted 10 August 1977

© Heyden & Son Ltd, 1978