# Etude Structurale de Cations-Radicaux [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N]<sup>\*</sup>

### A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke, R. Flammang et A. Menu

Service de Chimie Organique, Faculté des Sciences, Université de l'Etat, 7000 Mons, Belgique

#### C. Wentrup

Fachbereich Chemie der Phillips-Universität, D-3550 Marburg, RFA

Mass analysed ion kinetic energy spectrometry has been used to study the structure of  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  radical cations from 26 precursor molecules. Metastable ion characteristics, viz. kinetic energy releases, abundance ratios, and isotope distribution in labelled compounds, show that all the metastable  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  ions are isomerized into a common structure or similar mixture of structures before fragmentation. Collision induced dissociations and collisional ionization to doubly charged ions have been used to study *stable*  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  ions whose lifetimes are greater than the time-of-flight from the source to the collector, and the results are interpreted on the basis of the occurrence of mixtures of *initial* and *isomerized* species.

Les spectres d'énergie cinétique de cations-radicaux  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  issus de 26 précurseurs sont décrits. L'étude des caractéristiques d'ions métastables telles que les libérations d'énergie cinétique, les rapports d'abondances ioniques ou encore les distributions isotopiques pour des composés marqués, montre que tous les ions  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  métastables sont isomérisés en une structure commune ou des mélanges semblables de structures avant fragmentation. Les dissociations induites par collisions et l'ionisation collisionnelle ont été utilisées pour l'étude des ions  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  stables dont la durée de vie est supérieure au temps de vol entre la source et le collecteur. Les résultats sont interprétés sur la base de mélanges de structures *initiales* et *isomérisées*.

# INTRODUCTION

L'étude structurale d'ions positifs formés dans la source d'un spectromètre de masse est compliquée par la possibilité d'isomérisation des ions moléculaires ou fragments avant leur détection. Plusieurs méthodes (mesure de chaleur de formation,<sup>1</sup> étude de réactions ions-molécules,<sup>2</sup> caractéristiques d'ions métastables,<sup>3</sup> spectres d'énergie cinétique d'ions métastables issus de réactions uni- ou bimoléculaires<sup>4</sup>) ont été utilisées en vue d'obtenir des informations sur la structure réelle de ces espèces ioniques. L'étude de réactions entre des ions à énergie cinétique élevée (quelques keV) et des molécules neutres a connu un développement considérable grâce à la mise au point des spectrométrie IKE (ion kinetic energy spectrometry)<sup>5</sup> et plus particulièrement MIKE (mass analysed ion kinetic energy spectrometry).<sup>6</sup> A côté des réactions d'acquisition,<sup>7</sup> d'échange<sup>8</sup> ou d'inversion de charges<sup>9</sup> qui sont actuellement bien documentées, le développement de la technique CID (collision induced dissociations)<sup>10</sup> est assez remarquable et a permis d'établir de manière définitive un grand nombre de structures ioniques stables, dont la durée de vie est supérieure au temps de vol entre la source et le collecteur.

Ainsi, il a été établi que (i) la méthode CID donne des résultats qui ne dépendent pas de l'excitation initiale<sup>11</sup> et donc de l'origine de l'ion et que (ii) les réactions de réarrangement sont minimisées de telle manière que les processus bimoléculaires sont très caractéristiques de la structure des ions stables échantillonnés. Plus récemment, Cooks et coll.<sup>12</sup> signalent la nature complémentaire des informations obtenues au départ des spectres CID et des réactions d'acquisition de charge du type  $[m_1]^+ + N \rightarrow [m_1]^{2+} + N + e^-$ . En effet, en CID, les ions les plus excités peuvent être échantillonnés préférentiellement, rendant la méthode inadéquate pour distinguer des structures pré- ou postisomérisées. De la même manière, les fragmentations unimoléculaires compétitives d'ions doublement chargés formés par ionisation collisionnelle peuvent être utilisées pour caractériser l'identité ou la nonidentité structurale d'ions positifs monochargés.<sup>13,14</sup>

Cette publication décrit l'étude structurale de cations-radicaux  $[C_6H_5N]^{+15}$ . Le choix de ce système ionique a été dirigé par sa fréquence d'apparition dans les spectres de masse de composés organiques aussi variés que des dérivés benzéniques substitués, des benzologues d'azoles, des polyazaindènes, ..., ainsi que par la diversité des structures (en général inspirées par la nature des molécules neutres de départ) qui ont été proposées dans la littérature, bien que ces ions se dégradent tous par perte de HCN et de C4H2. La première partie de la discussion est consacrée aux ions  $[C_{6}H_{5}N]^{\dagger}$  n'avant pas acquis suffisamment d'énergie pour se fragmenter avant le collecteur, dont l'approche structurale est réalisée par CID, réactions d'acquisition de charge et par l'étude du comportement des ions  $[C_6H_5N]^{2+}$  formés lors des processus collisionnels. Dans une seconde partie, nous décrivons les résultats obtenus pour les ions  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  métastables par des méthodes bien connues, telles que les mesures de rapport d'abondance d'ions métastables et de libération d'énergie cinétique; quelques résultats de

CCC-0030-493X/78/0013-0518\$04.50



marquage isotopique sont également discutés. Les composés étudiés dans ce travail sont repris ci-dessus.

# **DISCUSSION DES RESULTATS**

## Structures [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N]<sup>±</sup> stables

Les spectres CID des ions  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  issus de l'azoture de phényle (1), du benzotriazole (2) et du benzimidazole (3) sont représentés dans la Fig. 1(a). A côté des transitions unimoléculaires conduisant aux fragments m/e 90, m/e 64 et m/e 41 (éliminations de H', HCN et  $C_4H_2$  respectivement), plusieurs massifs mal résolus sont mis en évidence. Trois facteurs peuvent expliquer ce manque de résolution. Tout d'abord la faible intensité des pics CID nécessite l'emploi d'une fente de sortie relativement large conduisant à une diminution du pouvoir de résolution énergétique. D'autre part, les libérations d'énergie cinétique associées aux fragmentations induites par collision sont en général supérieures à leurs analogues unimoléculaires.<sup>16</sup> Enfin, le potentiel d'accélération utilisé dans ce travail pour le relevé des spectres d'énergie cinétique est limité à 3 kV (Varian MAT potentiel 311 A). Par augmentation de ce d'accélération (et donc du champ électrique), il est possible d'améliorer la séparation des fragments,17 cependant l'élargissement simultané des pics ( $\Delta E \div \sqrt{E}$ ) contrecarre partiellement le premier effet. Dans ce travail, nous avons utilisé une méthode artificielle permettant de doubler la séparation des ions fragments:<sup>18</sup> par deutériation totale des précurseurs d'ions [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N]<sup>†</sup>, les écarts de masse entre fragments sont doublés. D'autre part, par comparaison des abondances des fragments au départ des ions non marqués et marqués, il est souvent possible de déterminer leurs compositions sans ambiguité.<sup>19</sup> Les spectres de masse des composés perdeutériés sont représentés dans la Fig. 1(b). En ce qui concerne l'azoture de phényle (1) par exemple, nous pouvons attribuer les compositions centésimales des ions suivants: m/e 77 ([C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>),  $([C_5H_2N]^+ > [C_6H_4]^{\dagger}),$ m/e 74  $([C_6H_2]^{\dagger}),$ m/e 76  $m/e \ 63 \quad ([C_5H_3]^+), \quad m/e \ 52 \quad ([C_3H_2N]^{\dagger}), \quad m/e \ 51 \quad ([C_4H_3]^+), \quad m/e \ 50 \quad ([C_4H_2]^{\dagger}), \quad m/e \ 39 \quad ([C_3H_3]^+), \quad m/e \ 38 \quad ([C$  $([C_3H_2N]^{\ddagger}),$  $([C_3H_2]^{\dagger})$  et m/e 37  $([C_3H]^{+})$ .

Seul l'ion  $[M-N_2]^{\dagger}$  de l'azoture de phényle- $d_5$ 

3



**Figure 1.** Spectres CID des ions  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  et  $[C_6D_5N]^{\dagger}$  issus des composés 1-3 et de leurs homologues perdeutériés.

donne un fragment à m/e 82 (perte d'un atome d'azote) et un ion m/e 42 assez intense, le reste du spectre est identique aux autres composés. La distinction entre benzotriazole ( $[M-N_2]^{\dagger}$ ) et benzimidazole ( $[M-DCN]^{\dagger}$ ) est plus délicate; pour ce dernier, l'ion m/e 94 est un peu plus intense à l'inverse du fragment  $m/e 80 [M-ND]^{\dagger}$ . Ces différences n'étant cependant pas très significatives, nous avons analysé les réactions d'acquisition de charge pour ces trois composés.

L'interaction d'un gaz inerte et d'un faisceau ionique à énergie cinétique élevée peut conduire à une ionisation générant des ions  $[m]^{2+}$  focalisés à une valeur du champ de l'analyseur électrique proche de E/2. Si suffisamment d'énergie interne est transférée à ces ions doublement chargés, on peut observer également leurs fragmentations unimoléculaires;<sup>14</sup> les éliminations d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont généralement mises en évidence.

Le Tableau 1 renseigne le rapport observé entre un fragment CID (m/e 52) et le pic correspondant à l'acquisition de charge, ainsi que le rapport entre cette dernière réaction et l'ion  $[M-H_2]^{2+}$  pour les composés 1, 2 et 3 entre autres. Il faut tout d'abord noter que, au plus l'ion  $[C_6H_5N]^{2+}$  est intense, au plus sa fragmentation par perte de  $H_2$  est de faible intensité; ce phénomène est d'ailleurs parfaitement reproductible pour d'autres composés (vide infra). D'autre part, alors que les spectres CID de 2 et 3 sont

quasi identiques, les ions  $[C_6H_5N]^+$  issus de ces composés sont facilement différenciables grâce à ces réactions d'acquisition de charge. Ces observations sont en accord avec le travail de Cooks et coll.<sup>12</sup> qui postulent que ce type d'ionisation doit être beaucoup plus représentatif de l'*ensemble* des structures ioniques stables que ne le sont les fragmentations induites par collisions.

Ces premières données suggèrent donc que les composés 1-3 donnent naissance à trois structures ioniques stables a, b, c. De plus, la similitude générale spectres CID peut s'expliquer par des un réarrangement intramoléculaire à faible énergie d'activation de ces espèces en une structure commune. La méthode CID échantillonnant les ions les plus excités,<sup>12</sup> les abondances des fragments sont quasi identiques et les réactions d'acquisition de charge s'averent particulièrement utiles. La structure proposée a se justifie par l'observation d'un ion [M-N]<sup>+</sup>. La perte de NH<sup>·</sup> pour 2 serait compatible avec benzazirine une structure ou iminocyclohexadiénylidène (b).

Les caractéristiques de la réaction d'acquisition de charge des ions  $[C_6H_5N]^+$  du benzimidazole (3) le différencie de *b* et nous proposons pour ces ions un mélange de structures *b* et *c*. En effet, il a été montré que l'ion moléculaire de 3 expulse HCN suivant deux voies compétitives entraînant le carbone du cycle



azolique et un carbone du noyau benzénique.<sup>20</sup> Une isomérisation en o-cyanoaniline ionisée permet de rationaliser cette observation (Schéma 1).

Le Tableau 2 rassemble les spectres CID des ions  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  issus de 26 précurseurs non deutériés. En effet, d'autres structures isomères  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  peuvent être générées par ionisation directe de précurseurs neutres; ainsi, la structure cyclique c de type céténimine se différencie de celle de l'ion moléculaire du 1-cyanocyclopentadiène (4) qui, bien qu'il présente un fragment [M-14] (N ou CH<sub>2</sub>), génére un fragment  $[C_3H_3]^+$  (m/e 39) plus intense que l'ion  $[C_3H_2N]^{\dagger}$  (m/e 52). Une structure distincte d lui est donc attribuée. Le 2-éthynylpyrrole (5) et le 4-pyridyldiazométhane (6) sont les seuls composés à générer des ions  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  dont les spectres CID, assez semblables, montrent un ion fragment m/e 78

 
 Tableau 1. Abondance relative d'ions doublement chargés observés dans les spectres CID d'ions  $[C_6H_5N]^{\dagger}$ 

Composé	m/e 52(CID)/ [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N] <sup>2+</sup>	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N] <sup>2+</sup> / [C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N] <sup>2+</sup>
Azoture de phényle (1)	6	2,3
Benzotriazole (2)	19	1,5
Benzimidazole (3)	5	3,0
1-Cyanocyclopentadiène (4)	>20	1,1
2-Ethynylpyrrole (5)	6	1,1
4-Pyridyldiazométhane (6)	18	2,5
1-Cyano-2-pentène-4-yne (7)	12	2,3
Isatine (8)	18	1,6
Indazole (9)	6	3,7
Benzoxazole (10)	6	3,0
o-Cyanophénol (11)	6	4,0
m-Cyanophénol (12)	19	1,1
p-Cyanophénol (13)	>20	1
o-Cyanoaniline (14)	5	4,0
<i>m</i> -Cyanoaniline (15)	12	1,7
p-Cyanoaniline (16)	10	1,7
Isocyanate de phényle (17)	6	2,7
N,O-bis-(Triméthylsilyl)-N-		
phénylhydroxylamine (18)	7	4
Thionylaniline (19)	17	1,8
Pyrazolo[1,5-a]pyridine (20)	6	2,3
Imidazo[1,5-a]pyridine (21)	6	2,6
Imidazo[1,2-a]pyridine (22)	3	5,0
v-Triazolo[1,5-a]		
pyridine (23)	>20	2,6
Pyrrolo[2,3-b]pyridine (24)	5	2,8
3-Méthyl-5-cyanopyridine (25)	4	3,2
3-Cyanométhylpyridine (26)	7	3,2

(perte de CH). Cependant, ces précurseurs se différencient **l'aspect** du par massif 28/26(généralement faible et mal résolu) qui montre un ion m/e 28 intense dans le cas du 2-éthynylpyrrole (5). On peut donc sur ces bases attribuer une structure de type éthynylpyrrole e aux ions du composé 5 et pyridylcarbène f à ceux du composé 6, cette dernière structure se justifiant par la perte d'un fragment CH. Enfin, l'ion moléculaire du 1-cyano-2-pentène-4-yne (7) se distingue des autres isomères par une déshydrogénation très intense  $(m/e \ 89 = 10,5\%)$  une structure acyclique g lui est attribuée.

L'indazole (9), l'o-cyanoaniline (14), le benzoxazole (10) et l'o-cyanophénol (11) donnent des ions  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  apparentés aux ions issus du benzimidazole (3), auxquels un mélange de structures b et c a été attribué; en effet, les spectres CID et les réactions d'acquisition de charge (Tableaux 1 et 2) sont tout à fait comparables. Les benzologues d'azoles (9) et (10) s'isomérisent en structures benzéniques disubstituées avant de générer les ions  $[C_6\dot{H}_5N]^{\ddagger}$ .<sup>20,21</sup> Ainsi, la formation d'un même mélange de structures peut s'expliquer par préisomérisation de ces précurseurs (le mécanisme de fragmentation est alors analogue à celui du benzimidazole, Schéma 1) et confirme donc le processus d'isomérisation postulé précédemment sur la base de fragmentations unimoléculaires.

Le cas de *m*- et *p*-cyanophénols et cyanoanilines est plus complexe, car les ions  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  issus de ces composés présentent un comportement intermédiaire. Les spectres CID des phénols **12** et **13** concordent avec les spectres similaires donnés par le benzotriazole (**2**) et le benzimidazole (**3**), et les pics correspondant aux ions  $[C_6H_5N]^{2+}$  sont de trés faible intensité tout en conduisant à une déshydrogénation assez intense: la présence d'une forme ionique de type *b* pourrait donc justifier ce comportement.

Pour les anilines 15 et 16, les spectres CID correspondent toujours à ceux donnés par les formes ioniques issues du benzotriazole (2) ou benzimidazole (3) mais les données du Tableau 1 indiquent que les signaux correspondant aux ions  $[C_6H_5N]^{2+}$  sont plus intenses que pour leurs analogues phénoliques tandis que la déshydrogénation est moins aisée: un mélange de structures ioniques de type *b* et *c* justifierait ces données expérimentales.

L'isocyanate de phényle (17) et la thionylaniline (19) donnent, comme prévu, des spectres CID comparables à celui de l'azoture de phényle (1). En effet,

Tableau 2. Spectres CID des ions  $[C_6H_5N]^{\ddagger}$  (m/e 91) issus de 26 précurseurs

Composé	nol	°[06]	68	78	11	76	74	[64] <sup>a</sup>	63	52	51	20	[41] <sup>8</sup>	Ŕ	8	37	28/26 <sup>b</sup>	
Azoture de phényle (1)		27	2	I	1,5	2	2	170	49	6	6	8	თ	7	7	5	٦	a
Benzotriazole (2)		27	2	I	j	2	ო	193	60	13	ł	9	11	ß	9	5 2	-	q
Benzimidazole (3)		4	2	1	١	2	ო	138	60	11	I	9	7	9	7	4,5	-	p,c
1-Cyanocyclopentadiène (4)		47	2	I	8,0	2,5	7	125	43	8	8	7	8	11,5	6	9		q
2-Ethynylpyrrole (5)		34	-	2	I	-	-	50	46	ი	7	ß	7	œ	9	4	4/1°	θ
4-Pyridyldiazométhane (6)		16	1	-	١	ج-		8	52	9	8	٢	2	8	6	പ	-	f
1-Cyano-2-pentène-4-yne (7)		21	10,5	١	0,7	1,5	-	91	32	8	6	7,5	8	11	9,5	ß		g
Isatine (8)		σ	Ρ	ļ	I	e	e	186	55	15	ļ	7	18	5 2	9	ß		q
Indazole (9)		46	2	Ι	I	2	2,5	179	62	12	I	9	œ	വ	9	4		p,c
Benzoxazole (10)		48	7	۱	ł	2	e	117	65	11	1	5,5	9	4	9	4	-	p,c
o-Cyanophénol (11)		42	2	Ì	۱	2	e	108	61	12	1	9	9	വ	9	പ	-	p,c
m-Cyanophénol (12)		89	2	ļ	I	2	e	267	83	11	ļ	9	13	4	9	4	-	q
p-Cyanophénol (13)		53	2,5	1	1	2,5	2,5	283	61	10	۱	പ	16	2	8	ß	-	q
o-Cyanoaniline (14)		42	2,5	I	1	2,5	ო	150	58	12	1	9	œ	9	7	പ	-	p,c
m-Cyanoaniline (15)		50	2,5	I	I	e	3,5	182	59	12	ļ	6,5	10	ъ С	9	4		p,c
p-Cyanoaniline (16)		42	2,5	I	I	e	e	154	59	11	I	9	7	9	7	പ		b,c
Isocyanate de phényle (17)		27	2	Ι	0,5	2	2	179	50	6	8	7,5	10	7,5	7	ഹ	-	e
N,O-bis-(Triméthylsilyl)-N-phényl-																		
hydroxylamine (18)		21	ო	I	1,5	1,5	1,5	67	43	7,5	6	7	4	10	œ	9		σ
Thionylaniline (19)		55	2	I	0,5	2	7	300	55	10	7	9	13	9	9	4	•	a,b
Pyrazolo[1,5-a]pyridine (20)		40	2	I	1	2	2	254	54	10	8	7	15	9	6,5	4	-	a
Imidazo[1,5-a]pyridine (21)		29	7	ļ	l	7	т	237	54	6	œ	7	12	9	9	4	-	c)
Imidazo[1,2-a]pyridine (22)		43	2	ł	l	2	1,5	153	61	7	9	9	7	പ	9	പ		ł
v-Triazolo[1,5-a]pyridine (23)		27	1,5	1	ł	7	2	136	49	6	8	7,5	7,5	8	8	പ	-	a,d
Pyrrolo[2,3-b]pyridine (24)		42	7		-	2	2	155	2	8	7	7	7,5	6,5	6,5	4	-	ø
3-Méthyl-5-cyanopyridine (25)		32	2	I	1	2,5	7	174	55	8	8	٢	8	9	9	4	-	e
3-Cyanométhylpyridine (26)		27	2,5	I	1,3	2,5	2,5	161	54	8	7	7	8	9	9	-	۲	a
<sup>a</sup> Les hauteurs des pics CID sont ext exprimées en % de la somme des in <sup>b</sup> Les ions <i>m</i> /e 28, 27 et 26 forment ( <sup>c</sup> Dans le cas du 2-éthynylpyrrole, l'íc <sup>d</sup> Interférences avec des artefacts de	primée ntensit un ma on m/	s en % és des r ssif gén e 28 (4%	de la s bics CID. léraleme b) est ne bre de ch	omme o nt mal r ttement	les inten ésolu, le plus int	sités, ce s donné ense que	lles des es corre e m/e 27	ions <i>m/</i> sponden	∘ 90, <i>m/</i> , tà l'inte 26 (1%).	964 et π nsité ma	ı∕ <i>e</i> 41 cc iximum	arrespon de ce m	dant à d assif.	es fragm	entation	s unimo	léculaires	emmos



Schéma 1

pour ces trois produits, une rupture simple N-C, N-S ou encore N-N doit conduire à une structure initiale de type nitrène a. Cependant pour 19, l'intensité de l'ion  $[C_6H_5N]^{2+}$  est particulièrement faible et sa déshydrogénation intense. Ces données suggèrent l'intervention de deux mécanismes compétitifs d'expulsion de SO conduisant à un mélange de structures a et b (Schéma 2). A noter qu'un mécanisme similaire a été invoqué dans la littérature<sup>22</sup> pour justifier l'élimination de monoxyde de carbone au départ de la 1-<sup>13</sup>C-thionylaniline. Une telle réaction de réarrangement de squelette n'a pas lieu dans le cas de l'isocyanate étant donnée la spécificité de perte de CO.<sup>2</sup>

Sur la base de l'analogie entre désoxysilylation thermique et induite par impact électronique, Schwarz a montré que l'ion moléculaire de la (N, O)-bis-(triméthylsilyl)-N-phénylhydroxylamine (18) est le siège d'un processus d'élimination 1,1 générant le phénylnitrène ionisé.<sup>24</sup> Cependant, l'espèce  $[C_6H_5N]^{\dagger}$ formée n'élimine pas unimoléculairement HCN, indiquant une structure différente pour cet ion et l'ion issu de l'azoture de phényle (1) et du benzotriazole (2).<sup>24</sup> Comme tous les ions  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  étudiés dans ce travail se fragmentent par perte de HCN et C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, nous avons réétudié le spectre de masse du composé 18. Comme décrit par Schwarz,<sup>24</sup> les ions m/e 64 et m/e 41 ne sont pas visibles dans le spectre. Par contre, ces deux fragments sont observés dans le spectre MIKE (cf. Tableau 1) avec cependant une intensité environ dix fois plus faible que dans le cas de l'azoture de phényle (intensités des ions métastables mesurées par rapport au faisceau principal). Il est probable que la stabilisation des ions  $[C_6H_5N]^+$  issus de 18 puisse être attribuée à un effet du nombre de degré de liberté<sup>25,26</sup> (27 atomes pour la particule neutre et 12 pour le

cation-radical). Le spectre CID (Tableau 2) est assez semblable à celui observé dans le cas de l'azoture de phényle (1) si ce n'est une accentuation du pic m/e 77 (perte de N'), ainsi que du pic m/e 51 qui correspond également à une fragmentation caractéristique d'une structure de type a.

Le groupe des polyazaindènes 20-23 se comporte. en CID, de manière quasi identique à l'azoture de phényle (1), le fragment m/e 51 est présent dans tous les cas et l'ion m/e 39 a une intensité comparable à celle de m/e 38 (la présence d'un fragment à m/e 77 n'est cependant pas détectée sans ambiguité). Les discordances observées pour les réactions d'acquistion de charge de l'imidazo[1,2-a]pyridine (22) et de la vtriazolo[1,5-a] pyridine (23) s'expliquent dans le premier cas par la présence d'un ion isobare  $[C_5H_3N_2]^+$ (perte de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> puis de H') susceptible de donner un ion doublement chargé très intense, et dans le second cas, par une élimination de N<sub>2</sub> impliquant l'atome d'azote commun aux deux cycles qu'il serait intéressant de vérifier par marquage isotopique. Enfin, les ions [M-HCN]<sup>†</sup> de la pyrrolo[2,3-b]pyridine (24), de la 3-méthyl-5-cyanopyridine (25) et de la 3cyanométhylpyridine (26) sont également très semblables aux ions  $[M-HCN]^{\dagger}$  des azolopyridines 20 et 21, ce qui suggère que l'atome d'azote pyridinique n'est pas ou peu impliqué dans les processus d'élimination de HCN. Pour terminer, mentionnons le cas de l'isatine (8), précurseur par pertes consécutives de deux molécules de monoxyde de carbone,27 d'ions  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  de structure b.

# Ions [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N]<sup>+</sup> métastables

Si la similitude générale des spectres CID est due à un



Tableau 3. Libérations d'énergie cinétique associées aux<br/>éliminations de HCN et rapports d'abondance<br/>d'ions métastables correspondant aux pertes<br/>compétitives de HCN et  $C_4H_2$ 

Composé	T <sub>HCN</sub> (meV)	$m^*_{\rm HCN}/m^*_{\rm C_4H_2}$
Azoture de phényle (1)	34	16
Benzotriazole (2)	25	28
Benzimidazole (3)	26	19
1-Cyanocyclopentadiène (4)	23	25
2-Ethynylpyrrole (5)	22	14
4-Pyridyldiazométhane (6)	24	24
1-Cyano-2-pentène-4-yne (7)	30	13
Isatine (8)	26	19
Indazole (9)	28	22
Benzoxazole (10)	27	20
o-Cyanophénol (11)	30	15
m-Cyanophénol (12)	28	18
p-Cyanophénol (13)	33	16
o-Cyanoaniline (14)	27	24
<i>m</i> -Cyanoaniline ( <b>15</b> )	29	20
p-Cyanoaniline ( <b>16</b> )	29	18
Isocyanate de phényle (17)	30	21
N,O-bis-(Triméthylsilyl)-N-	26	20
phénylhydroxylamine (18)		
Thionylaniline (19)	24	28
Pyrazolo[1,5-a]pyridine (20)	25	27
Imidazo[1,5-a]pyridine (21)	25	26
Imidazo[1,2-a]pyridine (22)	31	25
v-Triazolo[1,5-a]		
pyridine ( <b>23</b> )	26	20
Pyrrolo[2,3-b]pyridine (24)	24	21
3-Méthyl-5-cyanopyridine (25)	25	23
3-Cyanométhylpyridine (26)	27	20

réarrangement intramoléculaire à faible énergie d'activation des espèces a-g en une structure commune (*vide supra*), on peut prévoir que les fragmentations unimoléculaires d'ions  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  métastables (durée de vie de l'ordre de 5  $\mu$ s) seront peu sensibles à la nature du précurseur utilisé. En fait, tous les ions  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  issus des 26 précurseurs éliminent compétitivement en seconde région libre de champ H' (*m/e* 90, mal résolu du faisceau principal), HCN (*m/e* 64) et C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (*m/e* 41).

Les rapports d'abondances d'ions métastables correspondant aux pertes de HCN et  $C_4H_2$  $(m_{HCN}^*/m_{C_4H_2}^*)$  sont compris entre 13 et 28 (Tableau 3). Comme il est actuellement admis qu'une variation d'un facteur 4 de ce type de rapport d'abondances ioniques est toujours compatible avec l'existence d'une structure unique,<sup>28</sup> les valeurs observées sont donc en accord avec une isomérisation des ions  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  en une structure réactive identique.

D'autre part, les libérations d'énergie cinétique associées à la perte de HCN confirment cette interprétation. Les termes  $T_{\rm HCN}$  sont compris entre 22 et 34 meV (Tableau 3, valeurs non corrigées en fonction du faisceau principal). Bien que la reproductibilité des mesures ne justifie que des écarts de l'ordre de 10%, les variations observées ne sont pas compatibles avec des structures ioniques différentes; ainsi, les termes  $T_{\rm HCN}$  pour l'azoture de phényle (1) et l'isocyanate de phényle (17) sont assez différents bien que tous les résultats acquis pour les ions stables suggèrent la formation d'une même structure ionique.

Il est de plus difficile de concevoir plusieurs  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  susceptibles d'éliminer du isomères butadiyne. L'espèce réactive commune pourrait correspondre à une structure acyclique de type ènamine h. En effet, le spectre CID de l'ion  $m/e 41 [C_2H_3N]^{\dagger}$ issu par perte de butadiyne de quelques ions [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N]<sup>±</sup> montre une réaction d'acquisition de charge particulièrement intense, ce qui exclut pour cet ion une structure du type acétonitrile ou isocyanure de méthyle vu que pour ces derniers composés, le pic dû à l'ionisation collisionnelle est quasi inexistant.<sup>29</sup> Aussi l'ion [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N]<sup>†</sup> correspond probablement à un cationradical imminium CH<sub>2</sub>=C=NH ce qui suggère pour l'ion  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  une structure ènamine de type h comme l'indique le schéma suivant:



Dans une certaine mesure, le réarrangement des ions  $[C_6H_5N]^{\dagger}$  en une structure commune (ou un même mélange de structures) n'a rien de surprenant; en effet, de telles réactions d'isomérisation se déroulent thermiquement (Schéma 4).<sup>30</sup> Les produits finaux de ces interconversions sont le 1-cyanocyclopentadiène (4) et le 2-éthynylpyrrole (5) qui sont stables jusqu'à des températures supérieures à 1000 °C pour des temps de contact de l'ordre de  $10^{-3}$  s. Il est d'autre part très probable que ces composés se dégradent thermiquement par ouverture cyclique homolytique.

Enfin, en vue d'acquérir des informations structurales plus précises, nous avons analysé les spectres MIKE de quelques précurseurs marqués au deutérium et au carbone 13 (Tableau 4). Un réarrangement statistique d'hydrogène est observé pour les structures initiales de type b et c; pour ces dernières les atomes de carbone sont également distribués statistiquement avant l'élimination d'acide cyanhydrique et de butadiyne. Si la pyrrolo[2,3-b]pyridine-N-d<sub>1</sub> peut être considérée comme précurseur d'une structure  $[C_6H_4DN]^{\dagger}$  a, un même réarrangement est mis en évidence pour cette structure a. Ce résultat est en accord avec les données antérieures<sup>31</sup> concernant l'azoture de phényle (1) trideutériés en position 2, 4 et 6. Par contre, Woodgate et Djerassi<sup>32</sup> signalent une certaine spécificité d'élimination d'acide cyanhydrique et d'acétylène (?) au départ de l'azoture de phényle-1-C<sup>13</sup>; ce résultat nous semble sujet à caution, car l'interprétation de la distribution isotopique est rendue délicate à cause de l'incorporation trés incompléte de carbone 13.



Table 4. Distributions isotopiques lors des fragmentations d'ions  $[C_6H_4DN]^{\dagger}$  et  $[C_5^{13}CH_5N]^{\dagger}$ 

[C <sub>8</sub> H₄DN] <sup>±</sup>	m <sup>*</sup> HCN/m <sup>*</sup> DCN	Rapport statis.	т <sup>*</sup> <sub>с4Н2</sub> /т <sup>*</sup> <sub>4НD</sub>	Rapport statis.
Benzotriazole-N-d1	3,9	4	1,5	1,5
Benzimidazole-N-d <sub>1</sub>	3,8	4	1,5	1,5
Indazole-3-d	3,8	4	1,5	1,5
Pyrrolo[2,3-b] pyridine-N-d	3,8	4	1,3	1,5
v-Triazolo[1,5-a] pyridine-3-d <sub>1</sub>	4	4	1,5	1,5
[C₅ <sup>13</sup> CH₅N]⁺	m* <sub>HCN</sub> / m*₁₃ <sub>CN</sub>	Rapport statis.	т* <sub>С4H2</sub> / т* <sub>С3</sub> 13 <sub>СH2</sub>	Rapport statis.
Benzimidazole-2-13C	4,9	5	0,7	0,5

# CONCLUSIONS

Des cations-radicaux [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N]<sup>†</sup> ont été étudiés par leurs spectres d'énergie cinétique. Seuls les spectres de dissociations induites par collision et les caractéristiques des réactions d'acquisition de charge permettent de différencier sept structures ioniques stables et la similitude générale des spectres est sur la base d'un réarrangement interprétée intramoléculaire à faible énergie d'activation des structures initiales en une structure commune ou un mélange semblable de structures.

De plus, par mesure de termes de libération d'énergie cinétique et de rapports d'abondance d'ions métastables, on montre que les ions  $[C_6H_5N]^{\ddagger}$ métastables sont isomérisés avant fragmentation en une structure commune vraisemblablement acyclique qui pourrait correspondre à une forme ènamine h.

## PARTIE EXPERIMENTALE

## Appareillage

Les spectres de masse ont été relevés sur un appareil AEI MS 902 (70 eV, 8 kV) ou sur un spectrométre à géométrie inversée Varian MAT 311 A (70 eV, 3 kV) pourvu d'une chambre de collision.<sup>13</sup> Les spectres de transitions métastables unimoléculaires (spectres MIKE) ont tous été relevés à une résolution énergétique de 2000 environ. Les spectres CID ont été obtenus en maintenant dans la chambre de collision une pression constante (air) égale à  $10^{-4}$  Torr et en opérant avec une grande fente collecteur afin d'augmenter l'intensité des signaux. Des conditions identiques ont été utilisées pour l'étude des réactions d'acquisition de charge.

## **Synthèses**

**1**, **2**, **3**, **8**, **9**, **10**, **11**, **12**, **13**, **14**, **15**, **16**, **17**, **19**, **24**, **25**, **26**: produits commerciaux (Aldrich). **5**,<sup>33</sup> **6**,<sup>34</sup> **7**,<sup>35</sup> **18**,<sup>36</sup> **20**,<sup>37</sup> **21**,<sup>38</sup> **22**,<sup>39</sup> **23**<sup>37</sup> sont synthétisés d'après des méthodes publiées.

Le composé 4 est obtenu sous forme dimère,<sup>40</sup> le nitrile monomère est isolé par chromatographie du dimère en phase gazeuse (colonne 20% Carbowax 20 M, 200 °C).

Le benzotriazole-N- $d_1$ , le benzimidazole-N- $d_1$  et la pyrrolo[2,3-b]pyridine-N- $d_1$  sont obtenus par échange à l'eau lourde dans la source du spectromètre. La v-triazolo[1,5-a]pyridine-3- $d_1$  a été préparée par échange avec D<sub>2</sub>O.<sup>41</sup>

L'indazole-3- $d_1$  et le benzimidazole-2-<sup>13</sup>C ont été synthétisés selon des méthodes décrites.<sup>20,42</sup>

L'azoture de phényle perdeutérié est obtenu à partir de nitrobenzène perdeutérié (Aldrich). Ce dernier est réduit en aniline- $d_5$  par l'hydrazine (catalyseur Pd/C), l'aniline- $d_5$  étant ensuite soumise à une diazotation suivie d'un traitement par NaN<sub>3</sub>.

On prépare l'o-phénylènediamine perdeutériée en chauffant à reflux pendant deux jours une solution d'o-phénylènediamine dans DCl dilué avec  $D_2O$ , la base libre est obtenue par précipitation avec NaOD. Le benzotriazole perdeutérié est ensuite préparé en traitant l'o-phénylènediamine perdeutériée par l'acide

nitreux;43 l'hydrogène restant en position 1 est échangé avec D<sub>2</sub>O dans la source du spectromètre. Le benzimidazole perdeutérié est obtenu par condensation de l'o-phénylènediamine perdeutériée avec l'acide formique, un reflux ultérieur dans D2O échange les hydrogènes des positions 1 et 2.

#### Remerciements

A. Menu remercie l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (I.R.S.I.A.) pour l'oc-troi d'une bourse de spécialisation et C. Wentrup remercie le Deutsche Forschungsgemeinschaft et le Fonds der Chemischen Industrie pour leur support financier.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- 1. A. G. Harrison, Topics in Organic Mass Spectrometry, éd. par A. L. Burlingame, p. 121. Wiley-Interscience, New York (1970).
- 2. J. D. Baldeschwieler, Science 159, 263 (1968). G. C. Goode, R. M. O'Malley, A. J. Ferrer-Coreira et K. R. Jennings, Nature 227, 1093 (1970).
- 3. T. W. Shannon et F. W. McLafferty, J. Am. Chem. Soc. 88, 5021 (1966); E. G. Jones, L. E. Bauman, J. H. Beynon et R. G. Cooks, Org. Mass Spectrom. 7, 185 (1973).
- 4. R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli et G. R. Lester, Metastable lons, Elsevier, Amsterdam (1973).
- 5. J. H. Beynon, R. M. Caprioli et T. Ast, Org. Mass Spectrom. 6, 273 (1972).
- 6. J. H. Beynon, R. G. Cooks, J. W. Amy, W. E. Baitinger et T. Y. Ridley, *Anal. Chem.* **45**, 1023 A (1973).
- 7. R. G. Cooks, J. H. Beynon et T. Ast, J. Am. Chem. Soc. 94, 1004 (1972)
- T. Ast, R. G. Cooks et J. H. Beynon, Adv. Mass Spectrom. 6, 8. 815 (1974).
- T. Keough, J. H. Beynon et R. G. Cooks, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 16, 417 (1975).
- 10. R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli et G. R. Lester, Metastable lons, Elsevier, Amsterdam (1973). pp. 31, 78 et 153.
- 11. F. W. McLafferty, R. Kornfeld, W. F. Haddon, K. Levsen, I. Sakai, P. F. Bente III, S. C. Tsai et H. D. R. Schuddemage, J. Am. Chem. Soc. 95, 3886 (1973).
- 12. R. G. Cooks, J. H. Beynon et J. F. Litton, Org. Mass Spectrom. 10, 503 (1975).
- 13. A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke, C. De Meyer, R. Flammang et J. Perlaux, Bull. Soc. Chim. Belg. 85, 69 (1976).
- 14. A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke, R. Flammang et A. Menu, Org. Mass Spectrom. 12, 706 (1977). 15. Pour une communication préliminaire voir A. Maquestiau,
- Y. Van Haverbeke, R. Flammang, A. Menu, C. Wentrup et H.-W. Winter, Tetrahedron Lett. 1489 (1978).
- 16. R. G. Cooks, L. Hendricks et J. H. Beynon, Org. Mass Spectrom. 10, 625 (1975); R. K. Boyd et J. H. Beynon, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 23, 163 (1977).
- 17. R. Wachs, C. C. Van de Sande, P. F. Bente III, P. P. Dymerski et F. W. McLafferty, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 23, 21 (1977); H. H. Tuithof, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 23, 147 (1977).
- 18. F. W. McLafferty et J. Winkler, J. Am. Chem. Soc. 96, 5182 (1974).
- 19. A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke et R. Flammang, Tetrahedron Lett. 41, 3747 (1976).

- 20. A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke, R. Flammang, M.-C. Pardo et J. Elguero, Org. Mass Spectrom. 9, 1188 (1974).
- A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke, R. Flammang et J. Pierard, Bull. Soc. Chim. Belg. 84, 207 (1975).
- A. S. Siegel, Org. Mass Spectrom. 3, 875 (1970).
  A. S. Siegel, Org. Mass Spectrom. 3, 1471 (1970).
- 24. H. Schwarz, G. Zon et F. P. Tsui, Org. Mass Spectrom. 10, 1160 (1975)
- 25. F. W. McLafferty et W. T. Pike, J. Am. Chem. Soc. 89, 5951 (1966).
- 26. D. J. McAdoo, P. F. Bente III, M. L. Gross et F. W. McLafferty, Org. Mass Spectrom. 9, 525 (1974).
- J. A. Ballantine, R. G. Fenwick et M. Alam, Org. Mass Spectrom. 1, 467 (1968). 27
- 28. C. W. Tsang et A. G. Harrison, Org. Mass Spectrom. 7, 1377 (1973).
- 29 J. Van Thuijl, J. J. Van Houte, A. Maquestiau, R. Flammang et C. De Meyer, Org. Mass Spectrom. 12, 196 (1977).
- 30. C. Wentrup, Top. Current Chem. 62, 173 (1976); C. Wentrup dans Reactive Intermediates, Vol. I., éd. par R. A. Abramovitch. Plenum Press, Londres (1978).
- 31. D. G. I. Kingston et J. D. Henion, Org. Mass Spectrom. 3, 413 (1970).
- 32. P. D. Woodgate et C. Djerassi, Tetrahedron Lett. 1875 (1970).
- 33. C. Wentrup, Chimia 31, 258 (1977); C. Wentrup, W. Reichen et H.-W. Winter, à paraître.
- 34. H. G. Biedermann et H. G. Schmidt, Z. Naturforsch. Teil B 28, 378 (1973).
- 35. F. Bohlmann et H. G. Viehe, Chem. Ber. 87, 712 (1954).
- 36. F. P. Tsui, Y. H. Chang, T. M. Vogel et G. Zon, J. Org. Chem. 41, 3381 (1976).
- 37. J. D. Bower et G. B. Ramage, J: Chem. Soc. 4506 (1957).
- 38. J. D. Bower et G. B. Ramage, J. Chem. Soc. 2834 (1955).
- 39. A. E. Tschitschibabin, Ber. 58, 1704 (1925).
- 40. C. Wentrup et W. D. Crow, Tetrahedron 26, 3965 (1970).
- 41. C. Wentrup, Helv. Chim. Acta à paraître.
- 42. J. Elguero, A. Fruchier et R. Jacquier, Bull. Soc. Chim. Fr. 2619 (1967).
- 43. R. E. Damschroder et W. D. Peterson, Org. Synth., Coll. Vol. 3, 660 (1955).

Received 15 February 1978; accepted 19 April 1978 © Heyden & Son Ltd, 1978