

FRAGMENTATION DU 1,2,4-TRIAZOLE SOUS L'IMPACT ELECTRONIQUE

A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE et R. FLAMMANG
 Université de l'Etat, Faculté des Sciences, Service de Chimie Organique,
 Mons, Belgique

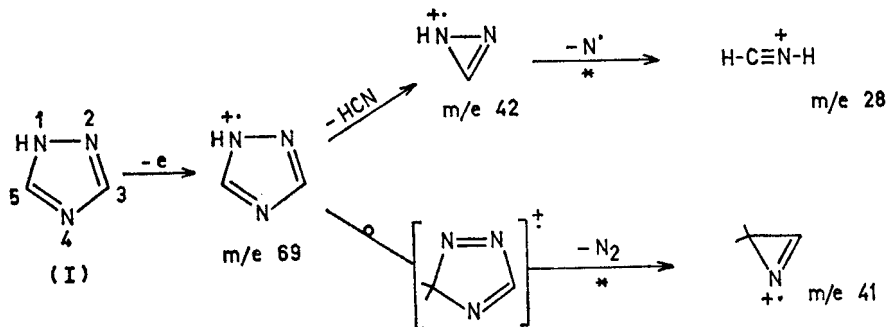
(Received 23 March 1972; accepted 21 April 1972)

Abstract—This work describes the degradation upon electron-impact of 1,2,4-triazole and several substituted derivatives. The results obtained with deuterium-labelled compounds demonstrate: 1. The absence of scrambling (NH—CH) before fragmentation. 2. The high specificity of the main cleavage (elimination of HCN or RCN molecules from the molecular ion). 3. The presence of the two non-symmetrical tautomers in the gaseous phase. The possibility of rapid isomerisation of the molecular ions before degradation is also discussed.

Résumé—Ce travail décrit le comportement sous l'impact électronique du 1,2,4-triazole et de quelques dérivés substitués. Les résultats obtenus à l'aide de dérivés deutériés démontrent: 1. L'absence de *scrambling* (NH—CH) avant la dégradation. 2. La spécificité du clivage principal (élimination de HCN ou RCN au départ de l'ion moléculaire). 3. La présence en phase gazeuse des deux tautomères non-symétriques. La possibilité d'une isomérisation rapide de l'ion moléculaire avant dégradation est également envisagée.

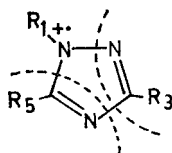
INTRODUCTION

L'ION moléculaire du 1,2,4-triazole (I) se décompose essentiellement suivant deux voies compétitives:¹ d'une part, par perte d'une molécule de HCN (m/e 42, 52%) suivie de l'élimination d'un atome d'azote et, d'autre part, par perte d'une molécule d'azote (m/e 41, 3%). Cette dernière transition est accompagnée d'un ion métastable à sommet plat qui s'élargit par deutériation et a été interprétée par Shannon² comme étant un processus interdit pour des raisons de symétrie.



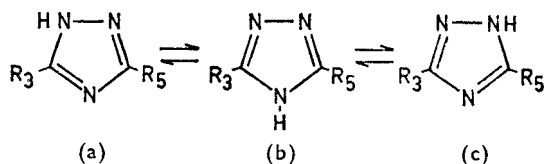
SCHEMA 1

Plus récemment, Potts *et coll.*³ ont décrit les spectres de masse de plusieurs dérivés substitués du 1,2,4-triazole et généralisent les dégradations observées suivant:



SCHEMA 2

La plupart des triazoles étudiés par ces auteurs ne sont pas substitués sur l'azote et sont par conséquent susceptibles de participer à un équilibre tautomère $a \rightleftharpoons b \rightleftharpoons c$.



SCHEMA 3

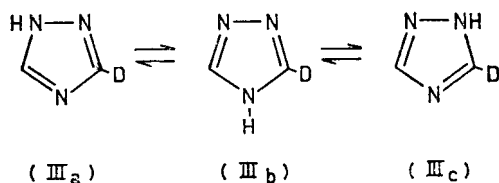
Il nous a paru intéressant de réinterpréter ces résultats en fonction de cet équilibre et de déterminer, à l'aide de dérivés deutériés spécifiquement, l'origine de la particule RCN expulsée.

DISCUSSION

L'absence de *scrambling* avant dégradation est confirmée par l'analyse du spectre de masse du 1-deutério-1,2,4-triazole (II). En effet, on n'observe que la perte de HCN au départ de l'ion moléculaire. Une réorganisation des atomes d'hydrogène du cycle ne peut donc se produire.

Il faut cependant noter qu'une migration rapide de l'hydrogène fixé à l'azote peut avoir lieu au niveau des trois hétéroéléments sans avoir de répercussions sur l'allure du spectre.

Dans le cas du 3(5)-deutério-1,2,4-triazole (III), on observe l'élimination de HCN et de DCN au départ de l'ion moléculaire et ce, dans un rapport *unitaire*. Cette observation implique l'existence en phase gazeuse, *soit* du 4H-1,2,4-triazole deutérié en position 3 (III_b), *soit* des diverses formes tautomères (III_a) $\rightleftharpoons$ (III_b) $\rightleftharpoons$ (III_c).



SCHEMA 4

En effet, si la perte de HCN et DCN se produisait au départ d'une seule forme tautomère (III_a ou III_c), le rapport ne pourrait être unitaire, car les énergies d'activation pour ces deux éliminations doivent être différentes.* D'autre part, les ions à m/e 43 [$M - \text{HCN}$] et m/e 42 [$M - \text{DCN}$] perdent un atome d'azote et les ions métastables correspondant à ces transitions (m/e 19,6 et 18,6) sont parfaitement superposables, ce qui implique une identité en structure et en énergie pour ces deux ions. Les résultats obtenus pourraient être également interprétés sur la base d'une isomérisation rapide de l'ion moléculaire (*scrambling* NH—NH). Des expériences sont en cours pour infirmer ou confirmer cette possibilité.

* On pourrait aussi envisager l'existence d'un ion moléculaire où les liaisons C_3-N_4 et N_4-C_5 sont énergétiquement voisines et qui perdrait par conséquent HCN et DCN.

L'examen du spectre de masse du 1-méthyl-5-deutério-1,2,4-triazole (V) permet cependant d'invalider cette hypothèse (*vide infra*).

Il a été démontré que la forme tautomère non symétrique 1*H*-1,2,4-triazole est la plus stable tant à l'état cristallin,⁴ en solution,⁵ qu'à l'état gazeux.⁶ Il semble par conséquent logique d'adopter l'hypothèse impliquant l'existence, à l'état gazeux, de plusieurs formes tautomères. Toutefois, la contribution du tautomère symétrique (III_b) ne doit pas être importante, ainsi qu'en témoignent les spectres de masse des 1-méthyl- (IV) et 4-méthyl-1,2,4-triazoles (IX). En effet:

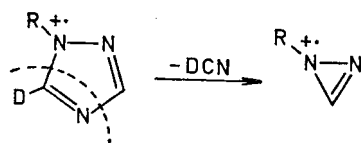
—le spectre de masse du 1-méthyl-1,2,4-triazole est caractérisé par un ion moléculaire abondant (pic de base), par une élimination importante de HCN (40 %) et par un ion intense à m/e 28 (58 %).

Comme pour les dérivés C-méthylés,³ on n'observe pas d'élimination de H⁺, alors que ce type de rupture est fréquemment rencontré pour les méthylpyrazoles⁷ et méthylimidazoles.⁸

—le 4-méthyl-1,2,4-triazole (IX) se comporte de manière tout à fait différente sous l'impact électronique. En effet, la perte de HCN est faible (7 %) et, par contre, on met en évidence des ions intenses à m/e 42 (27 %) et m/e 27 (64 %) correspondant respectivement à $[M - \text{CHN}_2]^+$ et $[\text{HCN}]^+$.

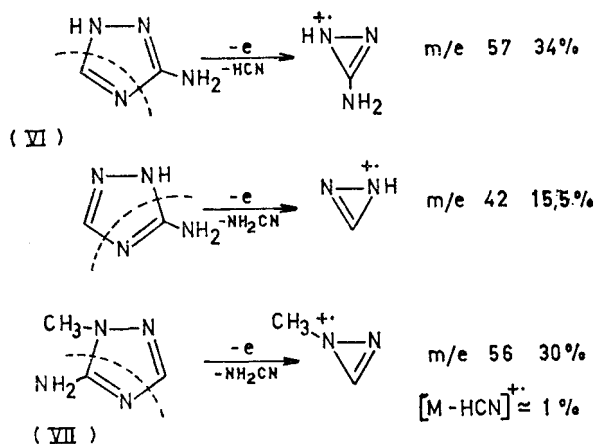
De même, le 4-méthyl-3-mercapto-1,2,4-triazole (X) et le 4-amino-1,2,4-triazole⁹ perdent HCN pour donner un ion de faible intensité (respectivement 2 % et 5 %).

Le 1-méthyl-5-deutério-1,2,4-triazole (V) est une forme fixe de type 1*H*. Après correction pour la pureté isotopique, on observe uniquement l'élimination d'une molécule de DCN au départ de l'ion moléculaire. Cette dégradation se fait donc spécifiquement par rupture de liaison C₅—N₁ et C₃—N₄. Les spectres des 3(5)-amino-



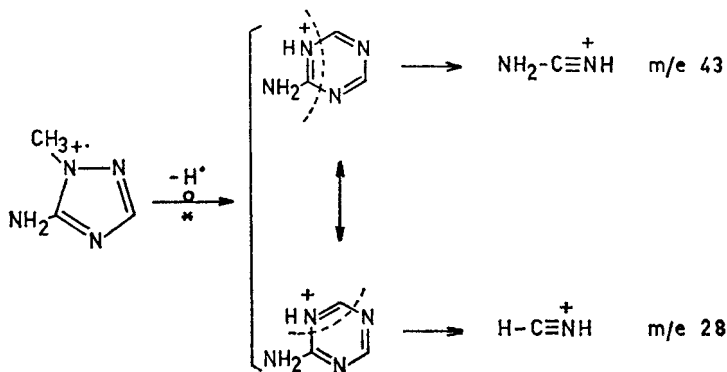
SCHEMA 5

(VI) et 1-méthyl-5-amino-1,2,4-triazole (VII) sont en accord avec ce schéma de dégradation. Pour le composé (VII), on met en évidence des ions intenses à m/e 28 et



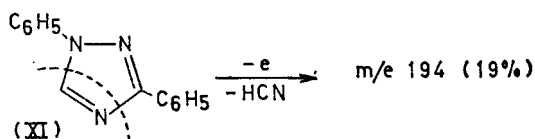
SCHEMA 6

43. Par deutériation dans le système d'introduction, seul le pic à m/e 43 est déplacé de deux unités de masse. D'autre part, on observe un ion $[M - H]^+$ accompagné d'une transition métastable intense, qui pourrait être, par extension cyclique, le précurseur de ces deux fragments.



SCHEMA 7

Finalement, une dernière confirmation peut être trouvée dans le travail de Potts *et coll.*:³ il n'y a pas d'ion correspondant à la perte de C_6H_5CN dans le spectre du 1,3-diphényl-1,2,4-triazole (XI).



SCHEMA 8

CONCLUSIONS

Les spectres de masse des divers composés étudiés dans ce travail montrent:

1. La stabilité particulièrement grande de l'ion moléculaire qui constitue toujours le pic de base du spectre.
2. L'absence de *scrambling* CH—NH avant la dégradation.
3. La spécificité de l'élimination de RCN ou HCN.

D'autre part, les spectres s'interprètent aisément sur la base de l'existence en phase gazeuse des tautomères non symétriques, la contribution de la forme 4*H*-1,2,4-triazole devant être nulle ou négligeable.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les différents composés étudiés dans ce travail sont rassemblés dans le Tableau 1.

1,2,4-Triazole (I) et 3(5)-amino-1,2,4-triazole (VI): produits commerciaux (Aldrich)—F. 120° et 152 à 154°.

3(5)-deutéro-1,2,4-triazole (III): désamination nitreuse de VI par D_3PO_4 , DCl et $NaNO_2$ suivant la méthode de Henry et Finnegan.¹⁰—F. 119° (13% d_0 , 77% d_1 , 10% d_2).

1-méthyl-1,2,4-triazole (IV): action du diazométhane sur le 1,2,4-triazole.¹¹—Eb₇₆₀: 176°.

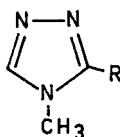
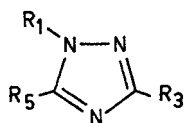
1-méthyl-5-amino-1,2,4-triazole (VII): au départ de sulfate de 1-méthyl-1-aminoguanidine¹² suivant Beyer.¹³—F. 185°.

1-méthyl-5-deutéro-1,2,4-triazole (V): désamination nitreuse de VII par D_3PO_4 , DCl et $NaNO_2$. Le produit est isolé par chromatographie gazeuse préparative (SE30 15% sur chromosorb W) (21% d_0 , 79% d_1).

TABLEAU 1.

	R ₁	R ₃	R ₅
I	H	H	H
II	D	H	H
III	H	D(H)	H(D)
IV	CH ₃	H	H
V	CH ₃	H	D
VI	H	NH ₂ (H)	H(NH ₂)
VII	CH ₃	H	NH ₂
VIII	CH ₃	H	ND ₂

	R
IX	H
X	SH



4-méthyl-3-mercapto-1,2,4-triazole (X): suivant la méthode de Freund.¹⁴—F. 165°.

4-méthyl-1,2,4-triazole (IX): désulfuration de X par le Ni—Ra dans l'eau.¹⁵—F. 87°.

Les spectres de masse (Tableau 2) sont relevés sur un spectromètre de masse AEI type MS-902 opérant à un potentiel d'ionisation de 70 eV.

Les composés I, III, VI, VII, IX, X sont introduits directement dans la source (T° 200 à 230°). Le système d'introduction en verre est utilisé pour les triazoles II, IV, V, VIII. Les deutériations au niveau de l'azote sont effectuées par addition d'eau lourde au triazole dans le système d'introduction.

TABLEAU 2. SPECTRES DE MASSE DE DÉRIVÉS DU 1,2,4-TRIAZOLE. [*m/e* (Int. rel.)]

(I)	70(4), 69(100), 43(2), 42(52), 41(6), 40(8), 39(3), 38(2,5), 29(3), 28(14,5), 27(10,5), 26(2).
(II)	71(6), 70(100), 69(6), 44(1, 5), 43(43), 42(4, 5), 41(1, 5), 40(3), 30(1, 5), 29(4, 5), 28(9, 5), 27(2, 5).
(III) ^a	72(1, 5), 71(21), 70(100), 69(13), 44(5), 43(35), 42(38, 5), 41(15, 5), 40(5), 39(2, 5), 38(3, 5), 30(2), 29(14, 5), 28(15), 27(7), 26(2).
(IV)	84(6), 83(100), 57(1, 5), 56(40), 55(5), 54(1, 5), 53(3), 46(1, 5), 45(1, 5), 43(3, 5), 42(3), 41(3), 40(6, 5), 39(2), 38(1, 5), 29(5, 5), 28(57, 5), 27(7, 5), 26(1, 5).
(V)	85(6), 84(100), 83(27), 57(4), 56(46, 5), 55(8), 54(3), 53(3), 52(1, 5), 44(1, 5), 43(8, 5), 42(2), 41(9), 40(5), 39(3), 38(3), 32(9), 29(14), 28(86), 27(12), 26(3).
(VI)	85(7), 84(100), 58(1, 5), 57(34), 56(1), 55(1), 54(2, 5), 53(3), 43(16, 5), 42(15, 5), 41(3), 30(2), 29(8, 5), 28(52), 27(12, 5), 26(2).
(VII)	99(5, 5), 98(100), 97(8), 71(1), 70(2, 5), 57(1, 5), 56(30, 5), 55(6, 5), 54(2, 5), 53(2), 44(2), 43(51), 42(4), 41(2), 30(1, 5), 29(4), 28(43), 27(10), 26(1).
(VIII)	101(4, 5), 100(100), 99(15, 5), 98(2, 5), 72(2), 57(4, 5), 56(22), 55(4), 53(1), 46(1, 5), 45(26), 44(9), 43(4), 42(1), 39(1), 37(4), 36(1, 5), 32(1), 30(4), 29(9, 5), 28(44), 27(2).
(IX)	84(4, 5), 83(100), 56(7), 55(15), 54(1, 5), 53(3), 43(1), 42(27), 41(5, 5), 40(5, 5), 39(2), 38(1), 30(1, 5), 29(3), 28(26), 27(64), 26(7, 5).
(X)	117(20), 116(24), 115(100), 114(8), 100(3), 88(2), 87(4), 85(6), 84(10), 83(8), 82(2), 76(5), 74(30), 73(7), 72(6), 71(5), 70(6), 69(2), 62(2), 61(4), 60(56), 59(20), 58(7), 57(18), 56(84), 55(96), 54(7), 53(28), 52(2), 47(8), 46(9), 45(21), 44(15), 43(6), 42(80), 41(15), 40(10), 39(4), 34(3), 33(3), 32(9), 30(15), 29(18), 28(84), 27(83), 26(18).

^a *m/e* 41 a une intensité particulièrement grande: non expliqué.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. R. Briggs, W. L. Parker et T. W. Shannon, *Chem. Commun.* 727 (1968).
2. T. W. Shannon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **3**, A 12 (1970).
3. K. T. Potts, R. Armbruster et E. Houghton, *J. Heterocyclic Chem.* **8**, 773 (1971).
4. P. Goldstein, J. Ladell et G. Abowitz, *Acta Cryst. Section B* **25**, 135 (1969).
5. M. L. Roumestant, P. Viallefont, J. Elguero et R. Jacquier, *Tetrahedron Letters*, 495 (1969).
6. K. Bolton, R. D. Brown, F. R. Burden et A. Mishra, *Chem. Commun.* 873 (1971).
7. J. van Thuijl, K. J. Klebe et J. J. Van Houte, *Org. Mass Spectrom.* **5**, 1101 (1971).
8. J. H. Bowie, R. G. Cooks, S. O. Lawesson et G. Schroll, *Australian J. Chem.* **20**, 1613 (1967).
9. A. L. Jennings et J. E. Boggs, *J. Org. Chem.* **29**, 2065 (1964).
10. R. A. Henry et W. G. Finnegan, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 290 (1954).
11. G. B. Barlin et T. J. Batterham, *J. Chem. Soc. (B)* 516 (1967).
12. A. H. Greer et G. B. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 874 (1950).
13. H. Beyer, *Chem. Ber.* **97**, 396 (1964).
14. M. Freund, *Chem. Ber.* **29**, 2489 (1896).
15. R. Jacquier, M. L. Roumestant et P. Viallefont, *Bull. Soc. Chim. France* 2630 (1967).