# Fragmentation sous l'Impact Electronique de Diamino-4,5 Triazoles-1,2,4 et d'Amino-4 Mercapto-5 Triazoles-1,2,4

# Mohamed Aouial, Antoine Bernardini et Philippe Viallefont

Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060-Montpellier Cédex, France

The mass spectra of several 4-amino 1,2,4-triazoles with an amino, methylamino, mercapto or methylmercapto group in position 5 are reported and analysed. Five different fragmentation pathways of the molecular ion are observed in the heterocyclic ring but the amino group in position 4 also involves some other specific cleavages.

Les spectres de masse d'un certain nombre d'amino-4 triazoles-1,2,4 porteurs d'un substituant amino, méthylamino, mercapto ou méthylmercapto en position 5 sont décrits et analysés. Cinq processus de fragmentation du cycle triazole, liés à la nature du groupement fonctionnel en position 5, sont mis en évidence; l'un d'eux, identifié dans tous les cas, résulte de la rupture des liaisons N-2--C-3 et N-4--C-5. D'autres dégradations sont également observées à partir du groupement amino en position 4.

Dans une publication récente,<sup>1</sup> nous avons décrit les spectres de masse des halogénotriazoles-1,2,4 et montré que la spécificité des fragmentations de chaque structure permet d'identifier les dérivés N-méthylés isomères.

Nous décrivons dans ce travail la fragmentation sous l'impact électronique de quelques amino-4 triazoles substitués en position 5 (voir ci-dessous); tous les triazoles décrits dans ce travail sont de type 1,2,4: il s'agit des diamino-4,5 et amino-4 méthylamino-5 triazoles, 1, 2 et 3, préparés selon les méthodes de Lieber<sup>2</sup> et Kröeger<sup>3</sup>, d'amino-4 triazolethiones ou thiols-5, 4, 5, 6 et 7, synthétisés selon les travaux de Beyer<sup>4</sup>, d'amino-4 méthylmercapto-5 et méthyl-1 mercapto-5 triazoles, 8, 9 et 10 résultant de la méthylation des produits précédents par l'iodure de méthyle ou le diazométhane.



Si le triazole lui même et ses dérivés différemment substitués ont été abondamment étudiés en

© Heyden & Son Ltd, 1977



spectrométrie de masse,<sup>1,5-17</sup> la littérature ne fournit aucune étude de tels systèmes bifonctionnels.

Les travaux les plus intéressants pour notre étude concernent des triazoles porteurs soit d'un atome de soufre, d'un groupe méthylmercapto ou amino en position 3 ou 5 du cycle, soit d'un groupement amino en position 4.

Jennings et coll.<sup>6</sup> mettent en évidence dans le spectre de l'amino-4 triazole la formation de l'ion  $[H--C=N-NH_2]$  par rupture des liaisons N-2--C-3 et N-4--C-5, alors que Potts et coll.<sup>8</sup> étudiant le diphényl-3,5 amino-4 triazole n'observent que la rupture (A) et considèrent d'une façon générale que les spectres de masse de tous les dérivés non N-substitués sont simples et suivent un schéma général de fragmentations (Schéma 1): perte d'une molécule de R<sub>1</sub>CN selon le mode de rupture (A); perte d'une molécule de R<sub>3</sub>CN selon (C).

Ces auteurs notent la perte supplémentaire de soufre et du radical SCN<sup>•</sup> dans le cas des mercaptotriazoles, l'expulsion du radical CSH<sup>•</sup> et la formation de deux ions supplémentaires à  $[M-1]^+$  et à  $[M-SH]^+$  dans les spectres des méthylmercaptotriazoles.

Bowie et coll.<sup>15</sup> traitent de triazolethiones monosubstituées par un groupement méthyle ou phényle et démontrent par contre la complexité des dégradations de ces composés: les fragmentations dépendent de la nature et de la position des substituants; des effets de proximité entre les substituants et l'atome de soufre sont notés ainsi que des migrations d'hydrogène.

Nous examinerons successivement les fragmentations des produits **1–10** en essayant d'étudier l'influence apportée par l'introduction d'un second groupe fonctionnel et de mettre en évidence pour chacune des séries un processus général de dégradation.

#### Fragmentations des diamino-4,5 triazoles (1, 2 et 3)

Les dérivés du triazole porteurs de deux groupements amino en position 4 et 5, 1-3, se caractérisent par des spectres de masse relativement complexes.

Nous examinerons dans un premier temps le spectre de 3 (Schéma 2) en effet, l'introduction d'un groupement méthylamino en position 5 renforce la stabilité des ions fragmentaires et son dépouillement permet de mettre en évidence les fragmentations caractéristiques de ce type de composés. L'ion moléculaire est abondant et représente le pic de base du spectre. Deux fragmentations principales du cycle triazole sont observées: la première (B) résulte de la rupture des liaisons N-2—C-3 et N-4—C-5 et conduit à l'ion [CH<sub>3</sub>—C=N—NH<sub>2</sub>] à *m/e* 57, l'intensité du pic correspondant est voisine de celle du pic de base; la seconde dégradation s'effectue selon le mode de rupture (D), elle implique également la rupture de la liaison N-4--C-5 et conduit aux deux ions complémentaires à m/e 56,  $[C_2N_2H_4]^{\ddagger}$ , et à m/e 71,  $[M-C_2N_2H_4]^{\dagger}$ . Ce dernier de type diaziridinium peut conduire à l'ion m/e 57 par perte d'un atome d'azote; la transition métastable qui accompagne cette fragmentation est toutefois d'intensité faible.

Les autres fragmentations de l'ion moléculaire sont issues des groupements amino et méthylamino exocycliques et leur description est complexe: elles conduisent aux ions à  $m/e [M-15]^+$ ,  $[M-16]^+$ ,  $[M-29]^+$  et  $[M-44]^+$ , chacune de ces transitions étant accompagnée d'un métastable d'intensité variable.

L'élimination d'un fragment de masse 15 conduit à un ion à m/e 112; il provient, comme le montre la détermination de sa masse exacte, de la perte d'un radical méthyle. Toutefois, comme nous le verrons par la suite, nous retrouvons un pic à  $[M-15]^+$ , d'intensité très faible, dans les dérivés non méthylés tels l'amino-4 triazole et les amino-4 triazolethiones-5, il ne faut donc pas écarter toute possibilité de formation de cet ion par perte d'un radical NH'. L'élimination ultérieure d'un fragment de masse 55 conduit à l'ion à m/e 57.

Un ion de type triazolium à m/e 82 est formé à partir de l'ion moléculaire selon deux voies: la première, accompagnée d'un métastable intense, implique l'expulsion d'un radical NCH<sub>3</sub>, suivie de l'élimination du radical NH<sub>2</sub>. L'ion intermédiaire correspond à l'ion moléculaire du méthyl-3 amino-4 triazole (m/e 98) dont nous retrouvons les dégradations caractéristiques; la seconde moins intense, conduit par perte de NH<sub>2</sub> à l'ion à m/e 111 qui perd à son tour NCH<sub>3</sub>.



L'élimination d'un fragment de masse 44 s'accompagne d'un métastable d'intensité notable et conduit à l'ion à m/e 83 qui provient également de l'ion moléculaire par perte successive des radicaux NH<sub>2</sub>' et NCH<sub>3</sub>'. Cette élimination met en jeu un processus complexe, elle implique la migration, soit du groupe méthyle, soit du substituant méthylamino, sur l'atome d'azote en position  $\alpha$ .

Il faut enfin noter dans le spectre de 3, la formation d'un ion à  $[M-1]^+$  caractérisé par un pic de faible intensité. Etant donné l'absence de cet ion dans les autres composés de la série, 1 et 2, l'élimination du radical hydrogène pourrait provenir du groupement méthylamino en position 5, comme cela est observé dans le cas des méthylamino-5 triazoles.<sup>10</sup>

Pour les dérivés 1 et 2, les deux modes de rupture (B) et (D) du cycle triazole se retrouvent, l'intensité du pic à m/e 43 [H—C=N—NH<sub>2</sub>] dans 1 est proche de celle du pic moléculaire (pic de base du spectre) alors que celles des ions [CH<sub>3</sub>—C=N—NH<sub>2</sub>] à m/e 57 dans 2 et [R<sub>1</sub>CN<sub>3</sub>H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> dans 1 et 2 sont faibles.

Les fragmentations moléculaires issues des groupements amino sont moins intenses et ne peuvent toutes êtres mises en évidence: l'intensité des pics correspondants aux ions à  $[M-15]^+$  n'exède pas 5-6% du pic de base; l'expulsion d'un fragment de masse 15 doit être attribuée ici à la perte de NH', issue de l'un ou de l'autre des deux groupes amino; la perte de NH2<sup>•</sup> est seulement observée dans le spectre de 2. Les ions  $[M - 15]^+$ et  $[M - 16]^+$ conduisent comme précédemment à l'ion de type triazolium (m/e 82). Nous n'avons pas observé dans ces dérivés la formation de l'ion à  $[M-1]^+$ , ni la perte du fragment N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>' analogue à CN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Il faut noter qu'aucun des produits étudiés ne se fragmente selon les modes de rupture (A) ou (C) décrits par Potts<sup>8</sup> dans son schéma général de fragmentations des triazoles C-substitués (Schéma 1).





Fragmentation des amino-4 triazolethiones ou thiols-5 (4, 5, 6 et 7)

Un ion moléculaire abondant qui représente le plus souvent le pic de base du spectre et l'absence d'ion  $[M-1]^+$  caractérisent tous les dérivés de cette série. Les produits **4** et **5** possèdent plusieurs fragmentations importantes (Schéma 3). Les modes de rupture (B) et (D) déjà observés lors de la dégradation des diamino-4,5 triazoles se retrouvent: le premier conduit comme précédemment à l'ion  $[R_1-C=N-NH_2]$ , cette transition s'accompagnant d'un métastable d'intensité moyenne; le second conduit, après rupture des liaisons N-1-N-2 et N-4-C-5 aux deux ions complémentaires [CNSH]<sup>+</sup> et  $[R_1CN_3H_2]^+$ , ce dernier éliminant à son tour un atome d'azote.

Les deux ruptures (A) et (C) décrites par Potts<sup>8</sup> sont également mises en évidence, cependant l'intensité des pics correspondants est généralement faible: l'ion à m/e 89 de type diaziridinium est observé seulement dans le spectre du dérivé méthylé 5 et le métastable correspondant est d'intensité notable, la rupture (C) conduit aux deux ions complémentaires [SCN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> à m/e 74 (4 et 5) et [R<sub>1</sub>CN<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> à m/e 42 (4) et m/e 56 (5); le premier que nous pouvons écrire sous la forme thia-aziridinium est très stable et à déjà été observé lors de la dégradation des thiadiazoles-1,2,4,<sup>18</sup> le second de type diaziridinium perd à son tour un atome d'azote.

Les autres dégradations moléculaires rappellent celles décrites par Bowie et coll.<sup>15</sup> lors de la dégradation des triazolethiones monométhylées.

Sur la base de leurs travaux, la formation des ions  $[CH_2NS]^+$  à m/e 60 (4,5),  $[R_1CN_3H_3]^+$  à m/e 58 (4) et m/e 72 (5) ainsi que  $[R_1C_2N_2S]^+$  à m/e 85 (4) et m/e 99 (5) s'explique par des transferts d'hydrogène à cinq centres, (Schéma 4): le premier type de transfert (X) fait intervenir la migration d'un hydrogène porté par l'atome d'azote exocyclique vers l'atome de soufre, il en résulte la formation de l'ion  $[CH_2NS]^+$ ; le second type (Y) met en jeu un transfert en sens inverse, depuis l'atome de soufre vers l'atome d'azote exocyclique et conduit soit à la formation de l'ion  $[R_1CN_3H_3]^+$  selon le mode de rupture (D), soit à l'ion de type thiadiazolium à m/e 85 (4) et m/e 99 (5) après rupture selon (E) des liaisons C-3-N-4 et N-4-C-5.

Il faut noter enfin dans le spectre de 5 deux ions à  $[M-15]^+$  et à  $[M-16]^+$  de faible intensité. Nous



n'avons jamais observé de perte de soufre, ni de radical SH'.

Dans la phényl-3 amino-4 triazolethione-5 (6) la présence d'un groupement phényle en position 3 influence la stabilité des ions fragmentaires et modifie sensiblement le schéma de fragmentations décrit. Outre la rupture (B), nous avons observé les deux fragmentations initiales du cycle triazole (A) et (C); la rupture (A) plus intense que dans les dérivés 4 et 5 conduit aux ions complémentaires à m/e 89 et à m/e103, ce dernier pouvant être protoné. Les ions  $[C_6H_5-N]^+$  à m/e 91 et  $[C_6H_5]^+$  à m/e 77 dont le pic correspondant à une intensité voisine de celle du pic de base, proviennent des trois ions précédents. L'intensité du pic correspondant à l'élimination du radical N<sub>2</sub>H<sub>3</sub> est faible.

L'introduction du groupement méthylamino en position 4 dans 7 apporte une simplification notable du spectre. L'ion moléculaire semble très stable et se fragmente essentiellement à partir du groupement méthylamino selon deux dégradations: l'une, très intense, implique l'expulsion d'un fragment de masse 29 et conduit à l'ion à m/e 115 correspondant à l'ion moléculaire de la méthyl-3 triazolethione-5 dont toutes les dégradations se retrouvent;<sup>8</sup> la seconde à laquelle correspond un pic moins intense se caractérise par la perte du radical NCH<sub>2</sub>' et conduit à l'ion à m/e116. Aucune des ruptures générales du cycle triazole (A, B, C ou D) n'est observée ou les pics correspondants deviennent très faibles.

# Fragmentations des amino-4 méthylmercapto-5 et amino-4 méthyl-1 mercapto-5 triazoles (8, 9 et 10)

Les amino-4 méthylmercapto-5 triazoles (8 et 9) se caractérisent par un pic moléculaire intense qui peut représenter le pic de base du spectre (Schéma 5). Nous avons retrouvé les ions  $[R_1 - C = N - NH_2]$  résultant du mode de rupture (B) et les deux ions complémentaires  $[CH_3 - S - C \equiv N]^{\dagger}$  et  $[R_1 CN_3 H_2]^{\dagger}$ issus de la rupture des liaisons N-1-N-2 et N-4-C-5 (D).

L'expulsion d'une molécule de nitrile  $R_1CN$  selon (A) a été mise en évidence seulement dans le cas du dérivé méthylé **9**; l'ion formé à m/e 103 conduit à son tour aux ions à m/e 58, 61, 74 et 88, toutes les transitions métastables correspondantes ayant été observées. L'ion  $[SCN_2H_2]^{\dagger}$  à m/e 74 se forme également à partir de l'ion moléculaire par rupture des liaisons C-3—N-4 et N-1—C-5 (C) et migration du groupement méthyle sur l'atome d'azote en position 1; cette migration stabilise l'ion complémentaire  $[R_1C_2N_2H_3]^{\dagger}$ .





Une nouvelle dégradation moléculaire analogue à celle observée par Potts<sup>8</sup> lors de la fragmentation des méthylmercaptotriazoles implique l'expulsion du radical SCH<sup>•</sup> et conduit aux ions  $[R_1C_2N_4H_4]^{\dagger}$  à m/e 85 (8) et à m/e 99 (9). Cette élimination peut résulter d'un mécanisme analogue à celui décrit par Tisler et coll.<sup>19</sup> dans le cas des thiopyridazines, puis par Lavergne et coll.<sup>20</sup> dans le cas des méthylmercapto-3 oxo-5 triazines: migration d'un atome d'hydrogène du groupe méthylmercapto vers l'atome d'azote en position 1 [Schéma 6(V)]. On peut également envisager la migration du groupement méthyle en position 1 puis le transfert d'un hydrogène sur l'atome de soufre [Schéma 6(W)], ce dernier schéma pouvant par ailleurs expliquer la formation des ions  $[M-1]^+$  et  $[M-SH]^+$ dont l'intensité des pics correspondants est ici très faible.

Une dernière dégradation est l'élimination d'une molécule d'azote à partir de l'ion moléculaire de **8** qui conduit à un ion à m/e 102. Cette élimination qui n'a jamais été observée dans les autres dérivés décrits a déjà été mise en évidence dans le cas de composés symétriques du triazole<sup>8</sup> ainsi que lors de la dégradation des triazolo[4,3-*a*]pyridines, pyrazines<sup>21,22</sup> et des N-4-oxydes triazoles.<sup>12</sup> Comme dans ce dernier cas, nous observons la variation de l'intensité du pic correspondant en fonction de la température.

Les autres dégradations de l'ion moléculaire sont issues des groupements amino ou méthylmercapto, elles conduisent aux ions à  $[M-14]^+$ ,  $[M-15]^+$ ,  $[M-16]^+$  et  $[M-17]^+$ , chacune des transitions étant accompagnée d'un métastable intense.

La formation de l'ion à  $[M-15]^+$  peut provenir, comme pour les dérivés précédents, soit de la perte du radical méthyle, soit de la perte du radical NH; les dégradations des ions intermédiaires formés se retrouvent, en particulier celles du *C*-méthylmercapto triazole.

L'élimination du radical  $NH_2$  conduit à l'ion à m/e114 (8) et à m/e 128 (9) tandis que les ions à m/e 113 (8) et à m/e 127 (9) résultent de la perte d'un fragment neutre  $NH_3$  impliquant un transfert d'hydrogène et la rupture de la liaison N—N exocyclique.

La formation de l'ion à  $[M-14]^+$  est seulement observée dans le spectre du dérivé méthylé 9, cet ion correspond à l'ion moléculaire du dérivé 5 dont les dégradations ont été décrites.

L'amino-4 méthyl-1 mercapto-5 triazole (10) a un comportement analogue (Schéma 7): les modes de rupture (A) et (C) se retrouvent et la formation de l'ion  $[SCN_2H_2]^{\dagger}$  selon (C) se caractérise par un pic d'intensité voisine de celle du pic de base; le pic à m/e70 correspond à l'ion complémentaire; les deux autres ruptures (B) et (D) sont à nouveau identifiées et conduisent aux mêmes ions que précédemment; l'élimination du radical SCH<sup>-</sup> conduit comme dans le cas de 9 à l'ion à m/e 99 et peut s'expliquer par un schéma analogue [Schéma 6(W)] et la perte des fragments de masse 15, 16 et 17 est également observée (les pics correspondants sont de faible intensité et n'excèdent pas 5% du pic de base).

Les dérivés 9 et 10 provenant tous deux de la méthylation du dérivé 5 ont un comportement identique, la position du groupement méthyle sur l'atome de soufre ou sur l'atome d'azote en position 1 ne modifie pas le schéma général de fragmentations. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse envisagée plus haut faisant intervenir la migration du groupement méthyle du substituant méthylmercapto vers l'atome d'azote en position 1.

En conclusion, les fragmentations des amino-4 triazoles différemment substitués sont caractérisés par la rupture (B) qui semble spécifique des triazoles substitués en position 4 puisqu'elle a déjà été observée dans les spectres des méthyl-4 triazoles<sup>7b,9a</sup> et des méthyl-4 halogéno-5 triazoles.<sup>1</sup>

La présence du groupe  $NH_2$  dans cette position induit cependant une nouvelle rupture (D) sauf si les ions issus des ruptures (A) et (B) sont stabilisés. La présence d'un atome de soufre en position 5 entraîne comme l'ont montré Bowie et coll.<sup>15</sup> des migrations d'hydrogène mettant en jeu des substituants voisins, migrations qui se retrouvent pour le groupement méthyle dans le cas des méthylmercaptotriazoles.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Toutes les mesures ont été effectuées sur un appareil JEOL JMS D100 du Laboratoire de Mesures Physiques de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, à un potentiel d'ionisation de 75 eV et avec des températures de source se situant entre 100-200 °C; les ions métastables ont été mesurés par la méthode de défocalisation par balayage du potentiel d'accélération, et la détermination des masses exactes a été réalisée selon la technique du 'peak matching'.

Tous les pics d'intensité relative supérieure ou égale à 5% figurant dans les spectres, sont donnés par le Tableau 1.

Les produits 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 ont été préparés selon les méthodes rapportées par la littérature.<sup>2-4</sup>

### Amino-4 méthylmercapto-5 triazole (8)

A une solution ou suspension refroidie à 5 °C de 0,02mole d'amino-4 mercapto-5 triazole (4) dans 50 cm<sup>3</sup>

Tableau 1. Spectres de masse d'amino-4 triazoles-1,2,4 différemment substitués

														_			_	_					
1	m/e	<b>99</b>	84	57	55	54	53	44	43	42	41	7 m/e	144	116	115	99	77	75	74	60	59	40	
	Int. rei.	100	5	7	5	6	5	5	85	16	6	int. rei.	95	68	100	6	6	8	16	25	25	9	
2	m/e	113	98	97	82	80	71	58	57	55			58	57	56	55	45	44	43	42	41	-	
	Int. rel.	100	5	5	6	7	6	5	10	5			19	25	94	8	16	8	16	50	12		
		43	42	41	40							<b>8</b> m/e	130	115	114	113	102	97	74	73	72		
		75	50	15	11							Int. rel.	100	7	16	9	10	5	20	8	8		
3	m/e	127	126	112	111	98	83	82	71	69			71	70	69	57	56	55	47	46	45		
	Int. rel.	100	5	18	44	15	15	7	7	6			8	32	12	10	8	10	6	5	10		
		67	57	56	55	45	43	42	41	40			44	43	42	41							
		9	85	18	22	11	22	70	18	11			8	23	12	10							
4	m/e	116	85	74	71	60	59	58	45	44		<b>9</b> m/e	144	143	130	129	128	127	111	103	99		
	Int. rel.	100	7	8	6	22	9	27	7	8		Int. rel.	85	6	6	7	45	24	5	17	41		
		43	42	28									88	84	77	76	75	74	73	72	70		
		12	6	27									14	7	7	7	5	70	14	8	6		
5	m/e	130	99	89	84	74	72	60	59	58			69	66	61	60	59	58	57	56	55		
	Int. rel.	100	19	10	6	6	7	23	16	11			5	14	38	14	24	72	41	20	6		
		57	56	45	44	43	42	41	40	28			48	47	46	45	44	43	42	41	40		
		20	10	6	8	10	28	23	10	32			14	27	14	38	10	14	100	14	14		
6	m/e	192	161	121	119	118	105	104	103	91		<b>10</b> m/e	144	103	102	97	86	85	84	75	74		
	Int. rel.	100	11	32	18	12	18	41	42	45		Int. rei	100	7	22	5	8	5	10	10	60		
		89	78	77	76	75	74	64	63	62			73	72	71	70	69	60	59	58	57		
		17	13	80	26	11	12	18	18	9			12	20	5	13	25	5	13	13	8		
		60	59	52	51	50							56	55	53	47	46	45	44	43	42	41	40
		35	11	13	45	26							5	5	5	12	7	14	8	27	71	15	12

de dioxane est ajoutée goutte à goutte une solution éthérée de 0,02 mole de diazométhane. La température et l'agitation sont maintenues pendant une nuit; la solution revenue à la température ambiante est évaporée par un courant d'air. Une extraction à l'éther permet d'isoler **8**.

 $F = 64 \,^{\circ}\text{C}$  (chloroforme-éther) Rdt. = 70%

Anal. Calc. (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S): C,27,72; H,4,65; N,32,33 Trouvé: C,27,81; H,4,56; N,32,19

## Méthyl-3 amino-4 méthylmercapto-5 triazole (9) et diméthyl-1,3 amino-4 mercapto-5 triazole (10)

Dans les mêmes conditions que précédemment la méthylation du méthyl-3 amino-4 mercapto-5 triazole (5) conduit aux composés 9 et 10. Une extraction par l'acétate d'éthyle puis par l'éther permet de les isoler. Composé 9: F = 148-160 °C (chloroforme-éther) Rdt. = 70%

Anal. Calc. (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S): C,33,36; H,5,60; N,38,91 Trouvé: C,33,41; H,5,48; N,38,79

Composé **10**: F = 89-91 °C (éther) Rdt. = 17% Anal. Calc. (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S): C,33,36; H,5,60; N,38,91 Trouvé: C,33,29; H,5,51; N,39,02

#### Remerciements

Les auteurs remercient Monsieur Lucien Guiraud qui a effectué toutes les mesures et enregistrements lors de la réalisation de ce travail.

#### **BIBLIOGRAPHIE**

- A. Bernardini, Ph. Viallefont et J. Daunis, J. Heterocycl. Chem. 12, 665 (1975).
- E. Lieber, S. Schiff, R. A. Henry et W. G. Finnegan, J. Org. Chem. 28, 218 (1953).
- C. F. Kroeger, G. Etzold et H. Beyer, Ann. Chem. 664, 156 (1963).
- 4. H. Beyer et F. Kroger, Liebigs Ann. Chem. 637, 135 (1960).
- 5. P. R. Briggs, W. L. Parker et T. W. Shannon, Chem. Commun. 727 (1968).
- 6. A. L. Jennings et J. E. Boggs, J. Org. Chem. 29, 2065 (1964).
- 7. (a). A. J. Blackman et J. H. Bowie, Org. Mass Spectrom. 5, 1 (1971); (b) Org. Mass Spectrom. 7, 57 (1973).
- K. Potts, R. Armbruster et E. Houghton, J. Heterocycl. Chem. 8, 773 (1971).
- (a). A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke et R. Flammang, Org. Mass Spectrom. 6, 1139 (1972); (b) Org. Mass Spectrom. 10, 946 (1975).
- 10. J. L. Barascut, Thèse de Doctorat d'état, Montpellier (1974).
- J. L. Barascut, J. Elguero et C. Claramunt, Bull. Soc. Chim. Fr. 1849 (1973).
- 12. H. G. O. Becker, D. Beyer et J. J. Timpe, J. Prakt. Chem. 312, 869 (1971).

4

- 13. H. J. Timpe, J. Prakt. Chem. 315, 775 (1973).
- (a). T. Kametani, S. Hirata, S. Shibuya et M. Shio, Org. Mass Spectrom. 5, 117 (1971); (b) J. Heterocycl. Chem. 8, 547 (1971).
- 15. A. J. Blackman et J. H. Bowie, Aust. J. Chem. 25, 335 (1972).
- 16. E. J. Browne, Aust. J. Chem. 24, 393 (1971).
- K. S. R. Rao, V. R. Srinivasan et T. G. Nath, Indian J. Chem. 14B (4), 292 (1976).
- A. Shoeb, S. P. Popli et R. Gopalchari, Org. Mass Spectrom. 7, 555 (1973).
- V. Kramer, M. Medved, B. Stanovnik et M. Tisler, Org. Mass Spectrom. 8, 31 (1974).
- J.-P. Lavergne, Ph. Viallefont et J. Daunis, Org. Mass Spectrom. 11, 1002 (1976).
- 21. K. T. Potts, E. Brugel et U. P. Singh, Org. Mass Spectrom. 5, 1 (1971).
- 22. K. T. Potts et E. Brugel, Org. Mass Spectrom. 5, 663 (1971).

Received 16 February 1977; accepted 18 April 1977

© Heyden & Son Ltd, 1977