

# Spectrométrie de Masse d'Hétérocycles Azotés

## VII—Phenyl-1 Triazole-1,2,3†

J.-L. Aubagnac‡ et P. Campion

Laboratoire de synthèse et d'étude physico-chimique des hétérocycles azotés, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France

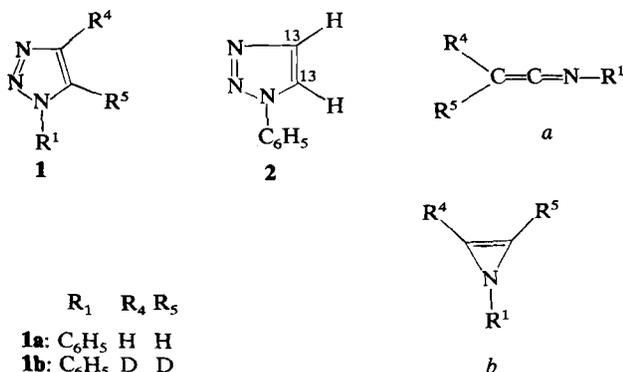
P. Guenot

Centre régional de mesures physiques pour la chimie, Spectroscopie de masse, Groupe de physico-chimie structurale, Université de Rennes, BP 25A, 35042 Rennes Cédex, France

Comparison of the 'normal' and mass analysed ion kinetic energy spectra of 1-phenyl-1,2,3-triazole and a few D and  $^{13}\text{C}$  labelled derivatives indicates that the  $[\text{M}-\text{N}_2]^+$  ions may follow two competing decomposition pathways: a simple rupture without rearrangement is preferred by the ions of high internal energy content (normal spectrum). On the other hand, for low internal energy metastable ions, loss of HCN is more important and occurs after a complete randomization of the H atoms.

La comparaison des spectres normaux et MIKE du phényl-1 triazole-1,2,3 et de ses dérivés deutériés et marqués au  $^{13}\text{C}$  indique que les ions  $[\text{M}-\text{N}_2]^+$  peuvent se décomposer selon deux voies compétitives: une rupture simple sans réarrangement est préférentielle pour les ions de haute énergie (spectre normal). Au contraire, la perte de HCN domine pour les ions de basse énergie (métastables) et a lieu après mixage complet des atomes d'hydrogène.

Le départ d'une molécule d'azote à partir de l'ion moléculaire d'un triazole-1,2,3 (1)§ (au-dessous) est connu.<sup>1-3</sup> Ce processus implique une faible libération d'énergie cinétique: 0,14 eV<sup>1,2</sup> et conduit à un ion de forte abondance.

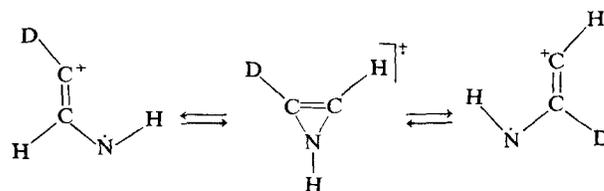


Compernelle et Dekeirel<sup>1</sup> ont cherché à déterminer la structure de l'ion  $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}]^+$ :  $m/e$  193 formé par départ d'une molécule d'azote à partir de l'ion moléculaire du diphenyl-triazole. En comparant les fragmentations, la structure céteneimine *a* est écartée et à partir des calculs concernant les potentiels d'ap-

partition et les chaleurs de formation, ces auteurs retiennent la structure azirine *b* comme structure possible. Toutefois la structure de cet ion n'a pu être établie avec certitude.

Maquestiau et coll.<sup>4</sup> ont étudié la structure de l'ion  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{N}]^+$ :  $m/e$  41 formé par départ de HCN à partir des ions moléculaires du pyrazole et de l'imidazole. L'étude des spectres de collision leur a permis d'écarter pour cet ion la structure céteneimine *a* qui paraît toutefois être la structure de l'ion formé à partir de différents précurseurs (butyronitrile, pyrrole, crotononitrile, cyanure d'alkyle, méthacrylonitrile et cyanocyclopropane). En outre, l'existence d'un mixage des hydrogènes de l'ion  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{N}]^+$  les conduit à envisager un équilibre entre deux formes ouvertes via l'azirine *b*, (Schéma 1).

Dans ce travail, les fragmentations du phényl-1 triazole et de ses dérivés marqués au deutérium: **1b**, **1c** et **1d** et au carbone 13 **2** sont étudiées afin d'apprécier une éventuelle réorganisation des atomes dans l'ion  $[\text{C}_8\text{H}_7\text{N}]^+$  formé par départ d'une molécule d'azote à partir de l'ion moléculaire  $m/e$  145 (Schéma 2). Ce départ se produit avec une libération d'énergie cinétique de 0,12 eV (valeur non corrigée). Cette valeur est en accord avec les résultats de la littérature<sup>1,2</sup> sur des composés analogues.



† Publication précédente: J.-L. Aubagnac et D. Bourgeon, *Org. Mass Spectrom.* **12**, 65 (1977).

‡ Auteur à qui la correspondance doit être adressée.

§ Dans la suite de l'article, les triazoles concernés sont toujours des triazoles-1,2,3.

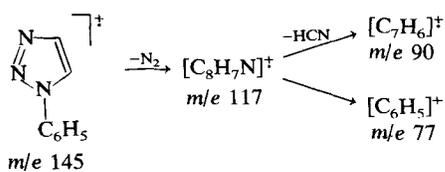


Schéma 2

Les deux ions  $m/e$  90:  $[C_7H_6]^+$  et  $m/e$  77:  $[C_6H_5]^+$  proviennent de la décomposition de l'ion  $m/e$  117 comme le montre le spectre MIKE<sup>5</sup> (Fig. 1).

L'examen et la comparaison des spectres normaux (Tableau 1) et MIKE (Figs. 1-5 et Tableau 2) montrent que: (i) dans le spectre normal, l'ion  $[C_6H_5]^+$  (ou  $[C_6D_5]^+$ ) est environ 10 fois plus abondant que l'ion  $[C_7H_6]^+$  (ou le dérivé marqué correspondant). Par contre, ces ions ont des abondances sensiblement égales dans le spectre MIKE de l'ion  $[M-N_2]^+$  (Fig. 1 par exemple); (ii) aucun mixage des hydrogènes ou des carbones ne précède l'obtention de  $C_6H_5$  ou  $[C_6D_5]^+$  à partir de  $[M-N_2]^+$ ; (iii) alors qu'un mixage des carbones n'est pas observé lors de la formation de  $[C_7H_6]^+$  (l'ion  $m/e$  91:  $[^{13}CC_6H_6]^+$  est uniquement observé dans la fragmentation de **2** (Fig. 5), un mixage important des hydrogènes est observé; il y a départs compétitifs de HCN et de DCN à partir de l'ion  $[M-N_2]^+$  dans les spectres MIKE de **1b** et **1c** (Tableau 2). Un mixage des hydrogènes avant départ de HCN pour ce même type d'ion a été noté par Konnecke et Lippmann<sup>6</sup> dans la fragmentation du phényl-1 tétrazole; (iv) les valeurs rassemblées dans le Tableau 1 montrent que le mixage des hydrogènes est complet. La faible modification du rapport des abondances des deux ions formés lorsqu'on passe du produit normal **1a** au produit heptadeutérier **1d** (Figs. 1 et 4) montre que l'effet isotopique est négligeable. La formation de  $[C_6H_5]^+$  impliquant une simple rupture d'une liaison N-C, l'existence d'un effet isotopique notable lors du départ de HCN à partir de l'ion  $[M-N_2]^+$  se serait traduit par une modification des abondances relatives des deux ions  $[M-N_2-HCN]^+$  et  $[C_6H_5]^+$  lors de la deutériation complète. La mise en évidence d'un effet isotopique par comparaison du processus étudié avec une fragmentation par simple rupture a été décrite.<sup>7-9</sup> En outre, aucune modification notable du rapport des abondances des deux ions  $[M-N_2-H(D)CN]^+$  et  $[M-N_2]^+$  dans le spectre MIKE de  $[M-N_2]^+$  de **1a** et **1d** n'est observée.

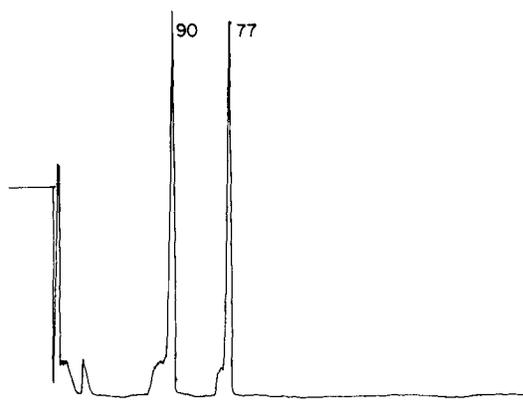


Figure 1. Spectre MIKE de  $m/e$  117 (**1a**):  $[M-N_2]^+$ .

Tableau 1. Spectres de masse: valeurs numériques

	$m/e$	146	145	118	117	116	91
<b>1a</b> $C_8H_7N_3$ $[M]^+ = 145$	%	2	24	4	47	2	2
	$m/e$	90	89	78	77	76	75
	%	9	6	7	100	2	2
	$m/e$	74	65	64	63	62	61
	%	2	1	4	5	2	1
	$m/e$	58,5	52	51	50	49	41
	%	2	3	41	8	1	1
	$m/e$	40	39	38	37		
	%	2	7	5	3		
	$m/e$	149	148	147	146	122	121
%	8	18	38	2	2	9	
$m/e$	120	119	94	93	92	91	
%	17	41	1	4	9	10	
<b>1b</b> $C_8H_5D_2N_3$ $[M]^+ = 147$	$m/e$	90	80	79	78	77	76
	%	6	3	23	44	100	3
	$m/e$	75	74	65	64	63	62
	%	3	3	3	7	6	2
	$m/e$	59,5	53	52	51	50	43
	%	33	4	18	50	12	3
	$m/e$	42	41	40			
	%	2	2	1			
	$m/e$	151	150	123	122	121	95
	%	3	29	5	49	2	5
$m/e$	94	93	83	82	81	77	
%	6	4	8	100	4	2	
<b>1c</b> $C_8H_2D_5N_3$ $[M]^+ = 150$	$m/e$	68	66	61	55	54	52
	%	3	4	3	2	40	7
	$m/e$	42	40				
	%	5	3				
	$m/e$	154	153	152	151	125	124
	%	1	7	49	7	7	49
	$m/e$	123	122	98	97	96	95
	%	7	3	1	3	16	3
	$m/e$	94	93	91	84	83	82
	%	10	1	1	1	11	100
<b>1d</b> $C_8D_7N_3$ $[M]^+ = 152$	$m/e$	81	80	78	77	76	71
	%	8	2	3	2	3	2
	$m/e$	70	69	68	67	66	65
	%	2	2	5	1	8	1
	$m/e$	64	62	57	56	55	54
	%	3	7	3	2	5	44
	$m/e$	53	52	51	50	44	43
	%	3	11	2	2	2	3
	$m/e$	42	41	40	39	38	
	%	11	3	9	2	4	
$m/e$	149	148	147	146	135	129	
%	4	4	41	13	17	4	
$m/e$	119	118	117	108	95	94	
%	50	15	4	6	4	23	
$m/e$	91	90	78	77	76	75	
%	19	11	13	100	5	4	
<b>2</b> $C_6^{13}C_2H_7N_3$ $[M]^+ = 147$	$m/e$	74	71	70	69	67	66
	%	5	3	3	3	3	6
	$m/e$	65	64	63	62	61	57
	%	9	9	13	3	3	6
	$m/e$	55	53	52	51	50	43
	%	6	6	6	41	17	7
	$m/e$	42	41	40	39	38	37
	%	3	11	7	17	8	4

Ces résultats expérimentaux peuvent s'interpréter de la façon suivante. Les ions  $[C_8H_7N]^+$  formés par départ d'une molécule d'azote à partir de l'ion moléculaire du phényl-1 triazole ont des énergies

différentes. Pour les ions ayant une énergie élevée, le processus de simple rupture conduisant à la formation de l'ion  $[C_6H_5]^+$  sans mixage préalable des hydrogènes prédomine. Pour les ions de moindre énergie qui se fragmentent dans la seconde région libre de champ (spectre MIKE), il se produit une réorganisation importante avant départ de HCN. Cette réorganisation se produit en même temps qu'un mixage complet des hydrogènes de l'hétérocycle et du cycle phényle et en l'absence d'un mixage des carbones.

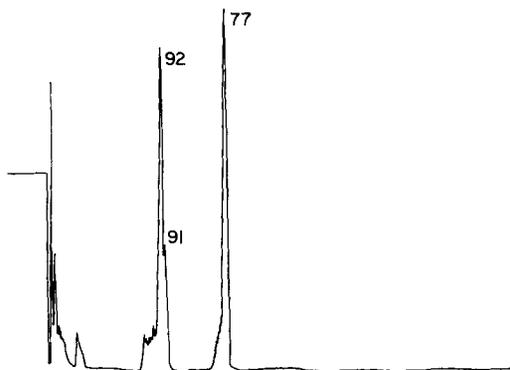


Figure 2. Spectre MIKE de  $m/e$  119 (1b):  $[M-N_2]^+$ .

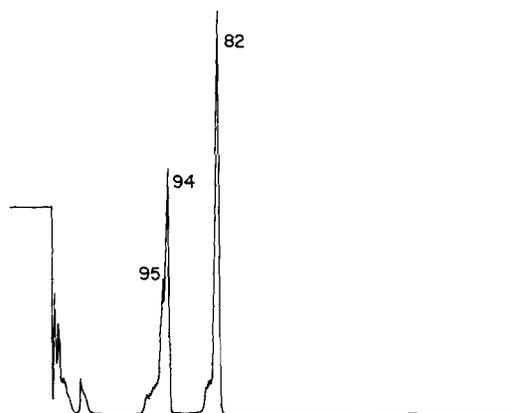


Figure 3. Spectre MIKE de  $m/e$  122 (1c):  $[M-N_2]^+$ .

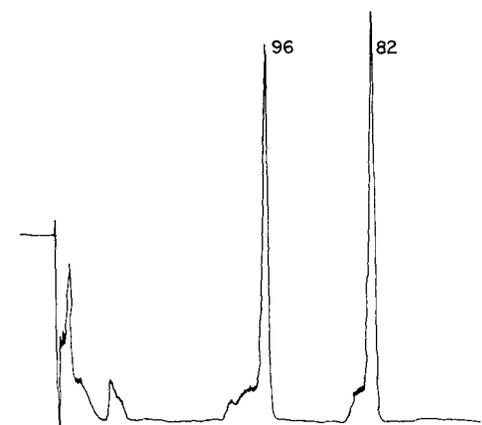


Figure 4. Spectre MIKE de  $m/e$  124 (1d):  $[M-N_2]^+$ .

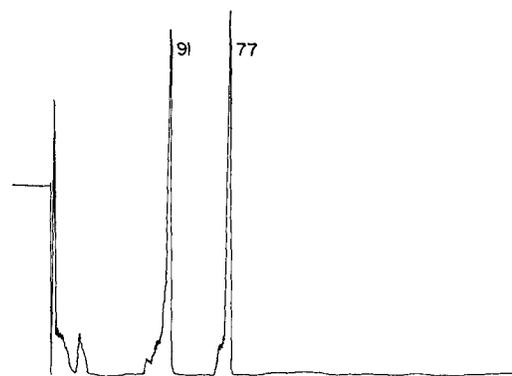


Figure 5. Spectre MIKE de  $m/e$  119 (2):  $[M-N_2]^+$ .

Il apparaît donc que les ions  $[C_8H_7N]^+$  formés dans la fragmentation du phényl-1 triazole subissent en partie un phénomène d'isomérisation qui est fonction de l'énergie interne de ceux-ci. Nous avons étudié leurs principaux fragments  $[C_7H_6]^+$  et  $[C_6H_5]^+$  formés soit dans la source ionique (spectre normal) soit dans la seconde région libre de champ (spectre MIKE<sup>5</sup>). Par l'étude des spectres de collision,<sup>10</sup> il sera possible d'étudier la structure de l'ion  $[C_8H_7N]^+$  observé dans le spectre normal qui a une énergie interne inférieure à celle des ions étudiés ici. Cette étude pourra notamment être conduite par comparaison des spectres de collision obtenus avec ceux de l'ion moléculaire de l'indole qui a la même composition et qui subit également un mixage des hydrogènes avant fragmentation par départ de HCN.<sup>11</sup>

Tableau 2. Spectres MIKE des ions  $[M-N_2]^+$

Composés	$I/[M-N_2-HCN]^+$ <sup>a</sup>	$I/[M-N_2-DCN]^+$ <sup>a</sup>	$\alpha$ observé <sup>b</sup>	$\alpha$ calculé
1b	11	4.3	2.55	2.50
1c	4.6	8.3	0.55	0.40
1b <sup>c</sup>	4.6	3.1	1.48	1.33

<sup>a</sup>  $I/[M-N_2-HCN]^+$  } abondance de l'ion formé à partir de  $[M-N_2]^+$   
 $I/[M-N_2-DCN]^+$  } par départ de HCN (DCN) et observé dans le spectre MIKE.

<sup>b</sup>  $\alpha = \frac{I/[M-N_2-HCN]^+}{I/[M-N_2-DCN]^+}$ : (valeurs obtenues par mesure de la hauteur des pics correspondants).

<sup>c</sup> Il s'agit d'un phényl-1 triazole-*d*<sub>3</sub> existant en proportion notable dans 1b.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de masse usuels ont été enregistrés sur un appareil JEOL JMS D100 du Laboratoire de Mesures Physiques de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc.

Les échantillons ont été introduits dans la source par le mode d'introduction directe. Les conditions d'enregistrement sont les suivantes: énergie des électrons: 70 eV; courant d'émission: 300  $\mu$ A; tension d'accélération: 3 kV, température comprise entre 140 et 170 °C.

Les spectres MIKE<sup>5</sup> ont été enregistrés sur un appareil Varian MAT 311 du Centre de Mesures Physiques pour la Chimie de l'Université de Rennes.

### Synthèse

**1a:** Produit obtenu par la condensation du phénylazide et de l'acétylène.<sup>12</sup>

**1b:** 100 mg de **1a** sont traités par 5 ml de NaOD 10 N dans un tube scellé à 190 °C pendant 7 h.

**1c:** Produit obtenu par condensation du phénylazide-*d*<sub>5</sub> et de l'acétylène.<sup>13</sup> Le phénylazide-*d*<sub>5</sub> est obtenu à partir du chlorhydrate d'aniline-*d*<sub>5</sub> par diazotation suivie de la substitution par l'azidure de sodium.<sup>13</sup>

**1d:** 100 mg de **1c** sont traités par 5 ml de NaOD 10 N dans un tube scellé à 190 °C pendant 7 h.

**2:** Produit obtenu par la condensation de 0,6 cm<sup>3</sup> de phénylazide avec 250 ml d'acétylène <sup>13</sup>C (enrichissement isotopique 90%) en solution dans 10 ml d'acétone anhydre.<sup>12</sup>

### BIBLIOGRAPHIE

1. F. Compernelle et M. Dekeirel, *Org. Mass Spectrom.* **5**, 427 (1971).
2. A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke, R. Flammang et J. Elguero, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 271 (1973).
3. A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke, R. Flammang, M. C. Pardo et J. Elguero, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 1267 (1973).
4. J. Van Thuijl, J. J. Van Houte, A. Maquestiau, R. Flammang et C. De Meyer, *Org. Mass Spectrom.* **12**, 196 (1977).
5. R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli et G. R. Lester, *Metastable Ions*, p. 42 Elsevier, Amsterdam (1973).
6. A. Konnecke et E. Lippmann, *Org. Mass Spectrom.* **11**, 167 (1976).
7. I. Howe et D. H. Williams, *Chem. Commun.* 1195 (1971).
8. N. Uccella, I. Howe et D. H. Williams, *Org. Mass Spectrom.* **6**, 229 (1972).
9. I. Howe, N. Uccella et D. H. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2 76 (1973).
10. 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).
11. A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke, R. Flammang et A. Menu, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **85**, 427 (1976).
12. O. Dimroth et G. Fester, *Ber.* **43**, 2219 (1910).
13. O. A. S. Smith et J. H. Boyer, *Org. Synth.* **31**, 14 (1951).

Received 28 October 1978; accepted 18 May 1978

© Heyden & Son Ltd, 1978