

Note

Étude par spectrométrie de masse de dérivés glucidiques 1,2- et 2,3-insaturés

GÉRARD DESCOTES, PAUL BOULLANGER, TACHI-DUNG ET JEAN-CLAUDE MARTIN

Laboratoire de Chimie Organique II, E R A 689 du C N R S, E S C I L, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne (France)

(Reçu le 3 mai 1978, accepté le 11 juillet 1978)

Les spectres de masse de quelques dérivés insaturés simples ont été précédemment étudiés^{1,2}, mais une mauvaise reproductibilité des spectres décrits nous a incités à étudier systématiquement les dérivés éthyléniques de glucopyranoses insaturés de type A et B préparés dans notre laboratoire³⁻⁵ pour préciser les mécanismes de fragmentation de ces dérivés et permettre une éventuelle localisation de la double liaison

Les résultats concernant les dérivés 1,2-insaturés sont présentés dans les Tableaux I et II. Les divers modes de fragmentation de sucres insaturés ont été mis en évidence par Rosenthal¹ et permettent de proposer trois principaux mécanismes de coupure: (a) Fragmentation retro-Diels-Alder pour A et B, (b) perte du groupe aglycone pour B, (c) coupure des substituants des différents atomes de carbone accompagnant généralement les deux fragmentations précédentes

L'examen de ces divers modes de fragmentation pour les sucres 1,2- et 2,3-insaturés permet de préciser le rôle de la position de la double liaison et distinguer entre les dérivés hex-1-énopyranosyles et les dérivés hex-2- et hex-3-énopyranosyles²

Dérivés insaturés de type A — La fragmentation retro-Diels-Alder est le mode de scission privilégié de ce type de composés (voir Schéma 1). La charge des ions obtenus peut être retenue sur le fragment C-1-C-2 avec transfert d'un atome d'hydrogène (fragmentation RD a) ou bien se présenter sur le fragment C-3-C-4 (fragmentation RD b). Les résultats du Tableau II indiquent que la fragmentation RD a est prépondérante et que la coupure RD b n'intervient que lorsque les substituants sont des groupes benzyles. L'ion diéthylénique formé dans la coupure RD a

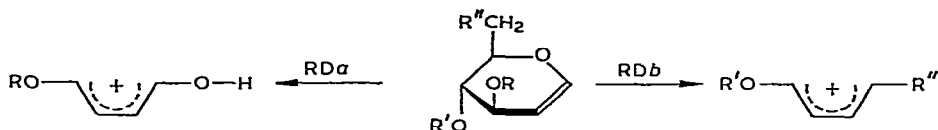
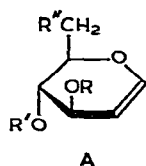
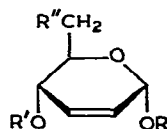


Schéma 1



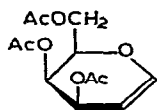
A



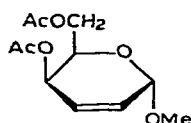
B

- 1 $R = R' = H, R'' = OH$
- 2 $R = R' = Ac, R'' = OAc$
- 3 $R = R' = Ac, R'' = OBzl$
- 4 $R = R' = Ac, R'' = OTs$
- 5 $R = R' = Ac, R'' = I$
- 6 $R = R' = Ac, R'' = F$
- 7 $R = Me, R' = H, R'' = OH$
- 8 $R = Me, R' = Ac, R'' = OAc$
- 9 $R = Me, R' = Bzl, R'' = OBzl$

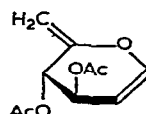
- 10 $R = Me, R' = Ac, R'' = OAc$
- 11 $R = Me, R' = Ac, R'' = OTs$
- 12 $R = Me, R' = Ac, R'' = I$
- 13 $R = Me, R' = Ac, R'' = F$
- 14 $R = Et, R' = H, R'' = OH$
- 15 $R = Et, R' = Ac, R'' = OAc$
- 16 $R = Et, R' = Ac, R'' = OTs$
- 17 $R = Et, R' = Ac, R'' = I$
- 18 $R = Et, R' = Ac, R'' = F$
- 19 $R = Et, R' = Bzl, R'' = OBzl$
- 20 $R = Bzl, R' = Bzl, R'' = OBzl$



21



22



23

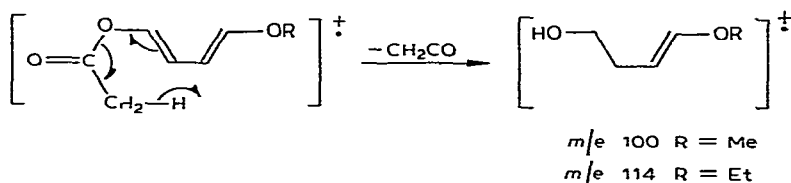
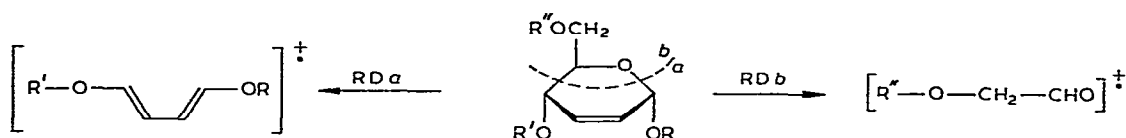
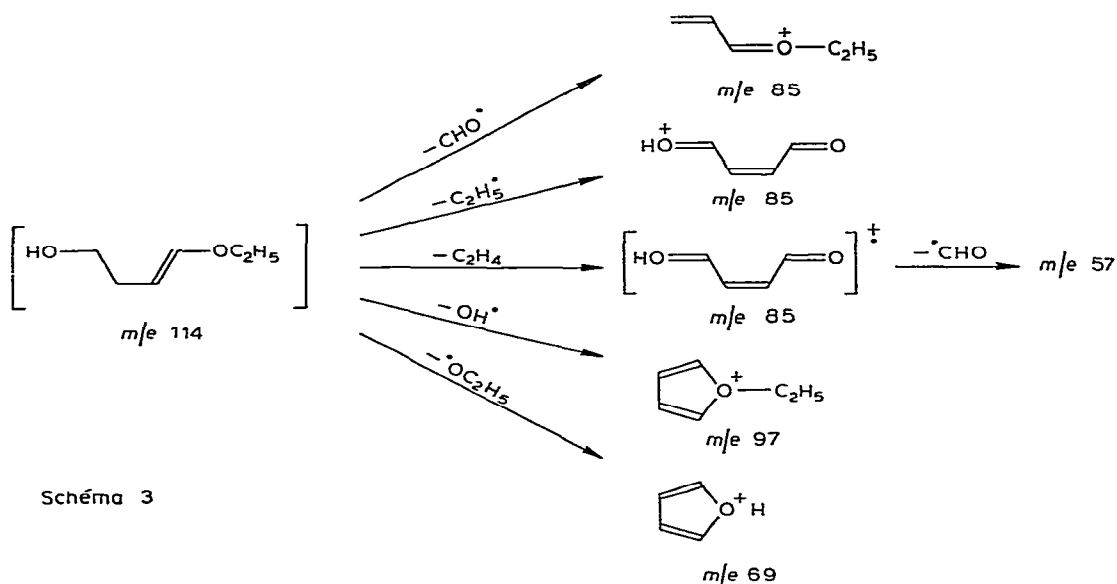


Schéma 2

peut évoluer de diverses façons selon les substituants présents. Lorsque $R^1 = Ac$ la perte de cétène conduit au pic parent, ce qui est observé pour tous les dérivés acétylés (voir Schéma 2) (10–13, 15–18, 22). Lorsque $R^1 = H$, dans le cas de 14 l'ion forme m/e 114 est aussi le pic parent et sa fragmentation ultérieure conduit aux pics m/e 85 et m/e 86 (34,6%), mais aussi au pic m/e 57 (71,8%) et dans une moindre mesure aux pics m/e 69 (17,4%) et m/e 97 (9,7%) (voir Schéma 3). Ces deux coupures ne sont pas discernables dans le cas du 1,5-anhydro-2-désoxy-D-arabino-hex-1-énitol (1), les deux fragments ayant la même masse m/e 73. La coupure de type RD a est cependant obtenue pour tous les autres dérivés examinés à l'exception du *p*-toluènesulfonate 4. L'ion formé dans ce type de coupure perd ensuite facilement le groupe porté par C-3; ainsi, l'ion m/e 115 ($R = Ac$) présent dans 2, 21 et 23 conduit par perte de cétène à l'ion m/e 73, l'ion m/e 87 formé dans 7, 8, 9 conduit à



l'ion m/e 57 par perte de formaldéhyde, enfin, dans le cas du dérivé benzylé 3, l'ion m/e 163 évolue vers l'ion tropylium m/e 91

La fragmentation de type RD b n'est observée que dans le cas des dérivés benzylés 3 et 9 et donne naissance à l'ion m/e 253 qui semble caractéristique de ces dérivés. L'ion observé peut ensuite conduire à l'ion m/e 181 (métastable à m/e 129,5) et à l'ion tropylium m/e 91 (métastable à m/e 32,7). Cette fragmentation retro-Diels-Alder s'applique également à 21 et 23 puisque l'on observe dans ces deux cas la coupure RD a conduisant à m/e 115 et dans le cas de 23 la coupure RD b conduisant à l'ion m/e 97, ces deux ions présentant cependant des intensités plus faibles que dans le cas des dérivés précédents.

Dérivés insaturés de type B — Dans la série des dérivés hex-2-énopyranosyles, on observe de façon analogue une fragmentation (voir Schéma 4) retro-Diels-Alder avec rétention de la charge par le fragment diéthylénique (RD a) ou avec rétention sur le fragment C-5-C-6 (RD b). Lorsque $R' = \text{Bzl}$, l'ion obtenu selon la fragmentation RD a n'est pas présent dans le cas de 19, mais on observe pour 20 l'ion symétrique m/e 266 (dibenzyl oxybutadiène). La fragmentation de type RD b est d'intensité faible. Avec les dérivés benzylés, une coupure d'intensité relativement faible conduit par perte d'un atome d'hydrogène à l'ion m/e 149 $[\text{R}''-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{O}]^+$ qui par élimination de CO conduit à l'ion m/e 122. Le réarrangement sigmatropique dans le

spectromètre de masse lui-même, du dérivé 2,3-insaturé en dérivé 3,4-insaturé précédemment signalé pour la fragmentation retro-Diels-Alder², n'est pas observé pour nos composés dont aucun n'est substitué sur C-2

La coupure du groupe aglycone pour les dérivés 2,3-insaturés **B** est observée de façon générale et donne naissance à des ions dont l'intensité est de l'ordre de 10% du pic parent, à l'exception de **14** (m/e 129, 28%) et de **18** (m/e 173, 35%). L'ion diéthylénique obtenu peut ensuite se fragmenter par perte des substituants en C-4 ou C-6. La perte de cétène en C-4 pour les dérivés acétylés n'est pas observée, à l'exception de **22** (m/e 171) mais avec une intensité faible (3%). En revanche, on observe une perte d'acide acétique pour donner des ions d'intensité relative inférieure à 20%, sauf dans le cas de **13** (m/e 113, 39,6%) et **18** (m/e 113, 98%) où l'ion fluoré obtenu ($R'' = F$) semble particulièrement stable (voir Schéma 5). Les ions formés par les composés acétylés non fluorés subissent ensuite une nouvelle fragmentation pour conduire à l'ion m/e 111 puis à l'ion pyrilium m/e 81. L'ion m/e 129 obtenu dans le cas du dérivé libre **14** par perte du groupe éthoxy a une abondance relative importante (28,3%) et conduit par perte ultérieure des substituants aux ions m/e 111 et 81 d'une part et à l'ion m/e 97 d'autre part.

Dans le cas des dérivés benzylés **19** et **20**, la perte du groupe aglycone ne donne pas lieu à l'observation d'un ion m/e 309 ($M^+ - OEt$ pour **19** et $M^+ - OBzl$ pour **20**) lorsque le spectre est tracé dans les conditions habituelles de température. Cependant, lorsque l'échantillon est porté à 45°, il apparaît les pics correspondants à m/e 308 et 309 ainsi que les pics résultant de la débenzylation de ces ions (perte de $C_6H_5CH_2OH$, C_6H_5CHO ou $C_6H_5CH_2$), mais avec une intensité faible par rapport à la fragmentation retro-Diels-Alder.

La coupure par perte des substituants sur C-3 ou C-4 est également observée dans les deux séries de composés étudiés par élimination d'une molécule neutre

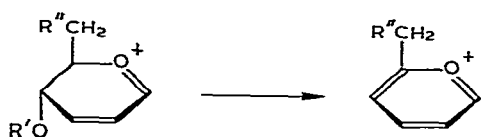


Schéma 5

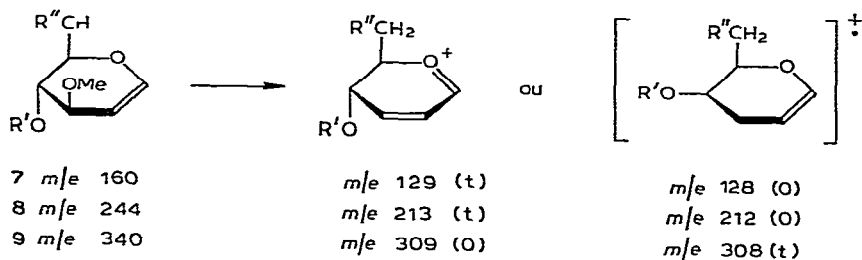


Schéma 6

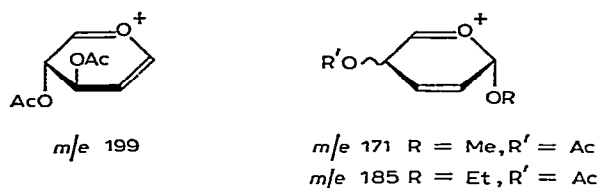


Schéma 7

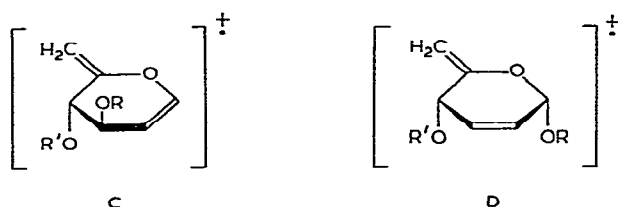


Schéma 8

(AcOH, MeOH, BzlOH ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$) ou d'un radical (AcO , MeO ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) Elle conduit dans le cas des dérivés acétylés (de type A) à la formation d'un ion intermédiaire, lui-même ultérieurement fragmenté par perte de cétène ou d'acide acétique (formation des ions m/e 152, 139, 110 et 97) Dans le cas des éthers benzylés ou méthylés, l'élimination est plus difficile Elle conduit dans le cas de 3 à des ions peu abondants (m/e 325, 219, 222) dont la structure n'a pu être précisée Dans le cas des dérivés méthylés sur C-3, cette coupure conduit également à des ions d'intensité faible par perte de MeO ou de méthanol (voir Schéma 6)

La fragmentation sur C-4 des dérivés de la série B se fait de la même façon avec une intensité en général plus importante et conduit à des ions pyrilium substitués en C-1 et C-6 Ce type de fragmentation (coupure sur C-3 et intensité relative de la coupure C-4) permet une distinction entre les composés de la série A et de la série B

La coupure de la liaison C-5-C-6 n'est pas observée dans la série des composés A, à l'exception de 2 (m/e 199), alors qu'elle est nettement plus importante en série B On l'observe dans le cas de 11, 15, 18 et 22 et elle conduit aux ions m/e 171 et m/e 185 (voir Schéma 7) La rupture la plus importante dans ce type de fragmentation concerne le substituant porté par le carbone C-6 et conduit à des ions diéthyléniques de structure générale C et D, la fragmentation ultérieure de l'ion diéthylénique C étant par ailleurs analogue à celle du dérivé 23 (voir Schéma 8)

Pour les dérivés acétylés de la série A, la perte d'une molécule d'acide acétique conduit aux ions m/e 212 (2 et 21), mais on observe surtout une double élimination d'acide acétique sur C-6 et C-4 conduisant à l'ion m/e 152 (intensité 15% pour 2, 17,3% pour 21, 34% pour 23) et à l'ion m/e 124 pour 8 (intensité 20%) Cette double élimination n'est pas observée pour les dérivés diacétylés de la série B Lorsque $R'' = \text{OTs}$, on observe en série A (4) une double élimination d'acide acétique et

TABLEAU I

SPECTRES DE MASSE DE DERIVÉS 1,2-INSATURÉS (A) IONS (m/e) ET INTENSITÉS RELATIVES^a

<i>Composés</i>	2	3	4	5	6	7	8	9	21	23
146(12)	272(t)	416(t)	384(t)	380(0)	232(t)	160(1)	244(t)	340(t)	272(0)	212(0)
99(1,2)	229(0)	325(1,2)	325(1,5)	280(15,8)	173(1,9)	129(t)	213(t)	308(t)	213(t)	173(t)
98(1,2)	213(2,0)	266(t)	324(2,2)	255(3,6)	172(1,3)	111(1,5)	158(t)	254(3,0)	212(t)	169(1,2)
97(8,0)	212(t)	253(1,3)	299(1,4)	140(5,6)	160(2,1)	100(t)	153(2,0)	253(12,0)	187(t)	156(1,6)
87(t)	299(t)	219(1,5)	294(1,2)	139(7,5,0)	152(1,9)	99(t)	141(t)	249(t)	170(1,8)	154(2,3)
86(7,5)	197(t)	202(1,7)	265(2,0)	119(7,7)	147(3,8)	97(1,4)	139(t)	202(1,0)	169(1,8)	153(24,3)
85(4,0)	187(1,5)	197(t)	252(t)	117(11,2)	140(3,4)	87(100)	129(10,0)	182(t)	167(2,8)	152(34,0)
83(2,2)	170(t)	195(t)	227(2,0)	111(23)	139(3,3)	85(5,4)	124(20,0)	181(1,1)	153(3,5)	139(2,6)
81(3,6)	169(t)	189(t)	173(3,3)	110(6,1)	130(8,2)	83(1,3)	116(6,0)	163(13)	152(17,3)	128(6,8)
75(2,4)	152(15,4)	187(t)	172(5,0)	101(5,1)	129(2,3)	81(1,5)	115(7,0)	151(2,8)	139(30,7)	127(17,5)
74(26)	145(3,8)	181(1,7)	155(15,2)	98(8,7)	115(4,4)	74(1,6)	111(100)	148(2,5)	116(6,0)	115(5,5)
73(100)	140(5,2)	180(t)	152(16,6)	97(90,0)	113(14)	73(2,9)	97(3,2)	146(1,8)	115(17,3)	114(6,3)
71(15)	139(25,0)	168(t)	139(87,0)	94(13,2)	111(2,5)	71(2,4)	87(87)	133(t)	111(10,2)	113(4,7)
69(22)	128(4,0)	167(t)	110(19,0)	83(10,2)	110(8,8)	69(2,9)	85(2,5)	117(1,4)	110(38,5)	112(2,7)
57(19)	127(2,8)	165(t)	97(100)	81(6,1)	98(5,7)	61(1,2)	83(1,2)	113(1,1)	98(67)	111(26,2)
56(34)	115(7,6)	163(12,0)	91(39)	79(12,3)	97(100)	59(2,4)	81(6,4)	112(t)	97(100)	110(100)
55(32)	111(7,7)	157(t)	81(10,1)	78(100)	88(2,8)	57(10)	73(3,9)	111(1,2)	81(9,2)	109(2,2)
53(4,8)	110(36,5)	156(t)	65(12,0)	77(20,9)	85(2,3)	56(5,7)	71(1,3)	107(5,0)	73(16,2)	98(5,6)

TABLEAU I (continué)

98(7,6)	155(t)	76(6,6)	81(5,9)	55(5,3)	69(1,5)	105(2,8)	97(7,7)
97(100)	148(1,3)	73(15,3)	73(12,4)	53(1,5)	64(t)	104(2,5)	94(7,8)
86(3,3)	146(1,2)	59(16,9)	71(3,3)		61(4,3)	91(100)	91(3,0)
85(2,3)	133(1,2)	58(72,5)	59(2,3)		57(4,4)	89(t)	86(4,9)
83(3,9)	131(t)	57(7,1)	57(2,8)		56(2,7)	87(2,2)	83(6,5)
82(4,2)	130(1,0)	55(8,1)	55(3,3)		55(2,4)	85(1,5)	82(5,7)
81(13,7)	129(t)	52(20,4)	53(2,9)			83(1,2)	81(8,6)
80(3,2)	127(t)	51(25,5)				81(2,6)	70(3,9)
73(18,4)	119(t)	50(17,8)				79(1,9)	68(2,5)
71(5,5)	117(t)					78(t)	66(5,9)
69(3,7)	107(2,4)					77(2,6)	65(7,4)
61(6,3)	105(1,6)					71(1,6)	57(9,7)
60(1,2)	104(2,8)					70(1,8)	56(2,6)
54(1,7)	91(100)					69(1,0)	55(6,0)
	90(t)					67(t)	53(3,6)
	84(t)					65(5,3)	
	81(3,3)					63(t)	
	79(t)					57(3,0)	
	77(1,4)					56(t)	
	65(3,9)						
	57(t)						

^a Intensité relative entre parenthèses, abréviation t, trace (pic d'intensité relative $\leq 1\%$) ^b Spectre en partie décrit dans la réf 6

TABLEAU II

SPECTRES DE MASSE DE DÉRIVÉS 2,3-INSATURÉS (B) IONS (m/e) ET INTENSITÉS RELATIVES^a

<i>Composés</i>												
10 ^b	11	12	13	14 ^b	15 ^b	16	17	18	19	22 ^c	20 ^d	
244(0)	356(t)	312(0)	204(0)	174(0)	258(0)	370(0)	326(0)	218(0)	354(0)	244(0)	416(0)	
213(6)	325(5,0)	281(7,8)	173(9,4)	129(28,2)	213(8,3)	325(6,7)	281(6,7)	199(t)	309(t)	213(3)	309(t)	
153(5)	314(1,9)	253(2,6)	162(3,3)	115(7,8)	198(t)	268(6,3)	267(1,5)	198(10)	308(t)	185(2)	308(4)	
149(8)	297(1,6)	221(9,8)	145(3,1)	114(1000)	185(t)	156(42,2)	221(15,1)	185(t)	212(t)	171(3)	266(9)	
143(4,4)	285(5,0)	185(4,0)	143(2,9)	111(7,2)	171(t)	155(21,1)	169(1,2)	176(7,8)	202(t)	154(3)	175(22)	
142(26,8)	223(1,8)	169(2,3)	142(25,0)	101(4,8)	157(3,7)	153(4,2)	157(8,6)	173(35)	178(t)	153(15)	167(3,0)	
129(5)	213(2,1)	143(9,8)	130(2,2)	97(9,0)	156(26,8)	149(3,5)	156(7,6)	158(t)	167(t)	152(2)	165(3,2)	
117(6,4)	208(2,2)	142(8,6)	129(1,3)	86(34,6)	153(8,3)	143(6,0)	139(2,7)	156(51)	163(t)	143(5)	149(11,5)	
111(22,8)	207(2,2)	141(2,2)	114(3,3)	85(34,6)	143(1,9)	139(4,2)	115(10,5)	143(2,5)	149(0,6)	142(25)	108(27)	
107(5)	171(3,1)	127(2,3)	113(39,6)	83(17,4)	125(1,2)	127(2,8)	114(100)	139(t)	123(5,5)	111(33)	107(33)	
105(4,9)	155(15,0)	125(9,5)	111(3,9)	81(6,0)	115(7,4)	125(4,2)	112(2,8)	130(t)	122(72,2)	103(4)	105(13,0)	
102(4,9)	142(53,0)	114(3,7)	110(4,0)	73(6,6)	114(100)	115(7,7)	111(6,5)	125(3,2)	106(8,3)	102(6)	93(9)	
101(63,6)	129(7,5)	112(3,0)	101(7,4)	69(17,4)	112(2,8)	114(100)	100(2,7)	114(100)	105(100)	100(100)	92(98)	
100(100)	111(15,8)	111(8,6)	100(100)	57(71,8)	111(27,2)	113(14,7)	97(2,2)	113(98)	94(4,6)	97(3)	91(100)	

TABLEAU II (continué)

99(5,0)	100(100)	100(100)	99(1,9)	55(15,6)	110(2,3)	111(12,0)	95(2,7)	110(6)	78(8,3)	85(3)	85(33)
98(17,9)	91(25)	99(5,8)	97(6,8)	53(6,0)	99(1,2)	97(7,7)	94(22,1)	97(15,7)	77(74,1)	83(3)	83(7,5)
97(8,5)	81(10)	97(6,7)	85(11,8)		97(5,5)	91(30,9)	86(25,2)	86(27,0)	76(6,5)	82(3)	81(7,5)
95(6,0)	71(16,0)	95(3,1)	84(2,0)		86(15,7)	86(9,8)	85(16,5)	85(23,5)	75(6,5)	81(3)	79(43,3)
85(9,9)	65(10)	94(16,9)	83(2,6)		85(9,2)	85(21,1)	84(4,0)	81(13,0)	74(8,3)	71(7,1)	77(30)
83(15,9)	59(8,7)	85(12,0)	81(6,8)		84(2,4)	83(6,3)	83(9,4)		66(2,9)		71(6,3)
81(11,9)		84(4,4)	73(1,6)		83(5,6)	81(14,1)	81(4,4)		65(4,3)		69(6,7)
75(40,7)		83(8,5)	72(1,6)		82(1,8)	69(4,9)	69(3,2)		63(1,9)		65(21,7)
71(15,9)		82(12,6)	71(20,5)		81(6,5)	65(9,1)	68(3,2)		62(1,3)		63(6,7)
69(16,9)		81(6,0)	69(4,8)		69(3,7)	57(10,5)	67(3,4)		61(1,8)		57(21,7)
64(8,0)		72(2,5)	68(3,2)		68(1,8)	55(5,6)	66(3,8)		52(5,5)		55(18,3)
59(95,4)		71(32)	65(4,2)		57(13,9)		65(3,2)		51(38,8)		51(16,6)
58(54,6)		70(2,1)	61(2,6)		55(3,7)		57(29,2)		50(22,2)		
57(22,8)		68(4,9)	59(4,0)		53(2,3)		55(7,8)				
56(17,9)		67(4,8)	57(5,3)								
55(23,9)		66(5,4)	55(4,4)								
		65(5,4)	53(4,6)								
		59(3,8)									
		53(4,9)									

^a Intensité relative entre parenthèses, abréviation t, trace (pic d'intensité relative $\leq 1\%$) ^b Spectres décrits dans la réf 2 Les résultats obtenus diffèrent cependant pour certains pics avec cette référence ^c Pourcentages approximatifs estimés à partir des données de la réf 2 ^d Spectre tracé à 45°

p-toluènesulfonique (*m/e* 152, 16,6%) qui n'a pas lieu en série B (11 et 16). L'élimination d'acide iodhydrique n'est pas observée ni en série A (5) ni en série B (12, 17), alors qu'une faible élimination d'acide fluorhydrique intervient pour le fluorure 18 (*m/e* 198). L'élimination sur C-6 n'intervient dans aucune des deux séries lorsque R" = OBzl. Une distinction apparaît donc entre les dérivés acétylés hex-1-énopyranosyles A et hex-2-énopyranosyles B dans leurs réactions d'éliminations au niveau de C-4 et de C-6.

L'ensemble des mécanismes de fragmentation des dérivés 1,2- et 2,3-insaturés permet la localisation de la double liaison dans le cycle pyranosyle. La fragmentation retro-Diels-Alder, avec ou sans migration d'un atome d'hydrogène, la coupure du groupe aglycone, caractéristique des dérivés de type B et les réactions de coupure des substituants du cycle, notamment sur C-6, semblent assez caractéristiques de chacune des deux séries et peuvent être considérées comme de bons arguments pour leur identification.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La synthèse des dérivés étudiés a été décrite précédemment³⁻⁵. Les spectres de masse ont été tracés sur un appareil Varian Mat CH5 avec un potentiel d'ionisation de 70 eV. La fragmentation a été observée à température ordinaire à l'exception de 20 dont le spectre a été tracé à 45°.

REMERCIEMENT

Les auteurs remercient D. C. DeJongh (Université de Montréal) pour ses suggestions et commentaires.

RÉFÉRENCES

- 1 A. ROSENTHAL, *Carbohydr Res*, 8 (1968) 61-71.
- 2 R. J. FERRIER, N. VETHAVIYASAR, O. S. CHIZOV, V. I. KADENTSEV ET B. M. ZOLOTAREV, *Carbohydr Res*, 13 (1970) 269-280.
- 3 P. BOULLANGER, J. C. MARTIN ET G. DESCOTES, *J. Heterocycl. Chem.*, 12 (1975) 91-93.
- 4 G. DESCOTES, J. C. MARTIN ET TACHI-DUNG, *Carbohydr Res*, 62 (1977) 61-71.
- 5 G. DESCOTES ET J. C. MARTIN, *Carbohydr Res*, 56 (1977) 168-172.
- 6 P. A. FINAN, R. I. REED, W. SNEDDEN ET J. M. WILSON, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5945-5949.