

## Determination de la structure d'halogenotriazoles-1,2,4 par spectrométrie de masse

Antoine Bernardini et Philippe Viallefond\*

Laboratoire de Chimie Organique hétérocyclique

et

Jacques Daunis

Laboratoire de synthèse et d'étude physicochimique d'hétérocycles azotés

Université des Sciences et Techniques du Languedoc Place Eugène Bataillon,  
34060 – Montpellier-Cedex, France

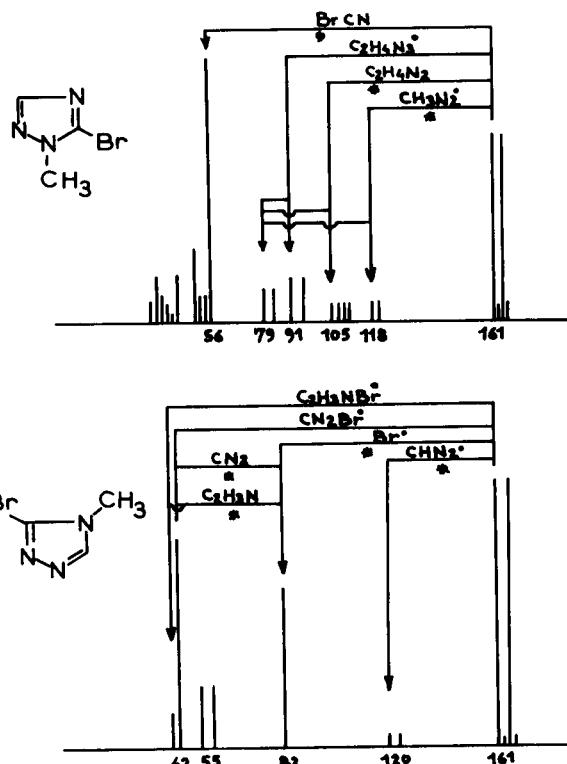
Reçu le 19 octobre 1974

Les spectres de masse de divers halogénotriazoles-1,2,4 substitués sont décrits; les principales fragmentations sont données et leur utilité à la détermination des structures de composés isomères est montrée.

Nous avons décrit précédemment différentes synthèses des dérivés méthylés des halogénotriazoles, en particulier nous avons montré que ces composés peuvent facilement et de manière rapide, être préparés par méthylation des halogénotriazoles de base (1).

Mais si par RMN les halogéno-3 méthyl-4 triazoles peuvent être aisément identifiés parmi les dérivés méthylés isomères, il est par contre très difficile de différencier les méthyl-1 halogéno-3 triazoles des méthyl-1 halogéno-5 triazoles isomères, car les déplacements chimiques des protons des méthyles fixés à l'azote sont très voisins.

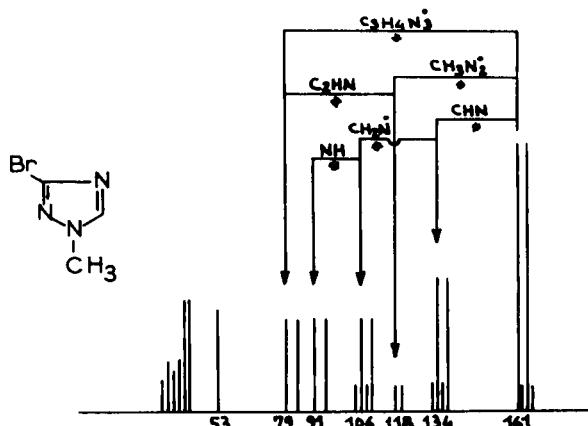
La spectrographie ultraviolette ne constitue pas non plus une bonne méthode de différenciation, car tous ces



composés absorbent entre 210 et 225 nm.

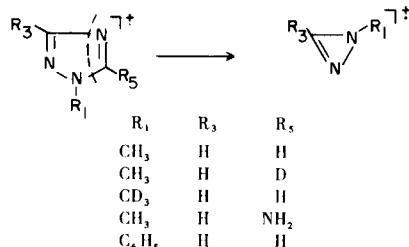
Afin de trouver une méthode générale permettant de déterminer sans ambiguïté la structure réelle de chaque composé méthylé isomère, nous avons examiné la dégradation, sous l'impact électronique, des dérivés méthylés du

Figure 1

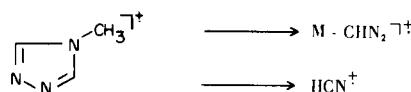


chloro-3 triazole, du bromo-3 triazole, des méthyl-3 chloro-5 ou bromo-5 triazoles et de certains composés *N*-méthyltrideutériés.

En effet Potts et coll. (2) puis Maquestiau et coll. (3) et Bowie et coll. (4) ont montré que la dégradation de quelques triazoles substitués en position 1 se fait d'une manière spécifique par rupture des liaisons C<sub>5</sub>-N<sub>1</sub> et C<sub>3</sub>-N<sub>4</sub>.



Peu de composés de structure méthyl-4 triazole ont été étudiés: Maquestiau et coll. (3) et Bowie et coll. (4) trouvent que le méthyl-4 triazole lui-même donne naissance à deux ions intenses correspondant à (M-CHN<sub>2</sub>)<sup>+</sup> et (HCN)<sup>·+</sup>, alors que la perte d'acide cyanhydrique est très faible. Ces divers types de rupture ont été retrouvés

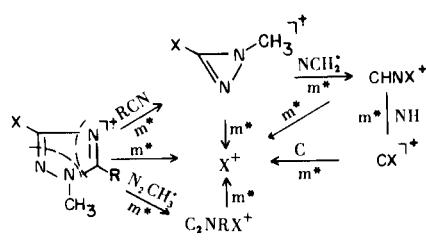


par Elguero et coll. (5) lors de l'étude de la fragmentation de trois amino *N*-méthyl triazoles.

Nous examinerons donc, à l'aide de ces résultats, les fragmentations principales des différents halogénotriazoles cités, méthylés sur l'azote, afin de déterminer des critères pouvant conduire à une identification de leur structure; la présence des deux isotopes naturels du brome (1-1) et du chlore (1-3) sera une aide précieuse pour l'identification des fragments halogénés.

#### Méthyl-1 halogéno-3 triazoles.

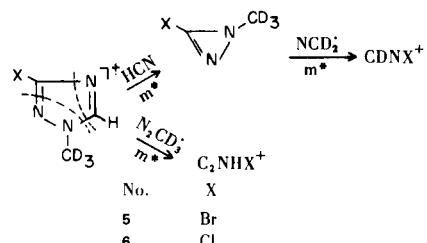
Ces composés sont caractérisés par un ion moléculaire abondant représentant souvent le pic de base du spectre; dans aucun cas, même lors de la dégradation des dérivés méthylés en position 5, nous n'avons observé la formation



d'un ion (M-1)<sup>+</sup> résultant de l'arrachement d'un hydrogène.

La fragmentation principale des six composés examinés est constituée par la perte d'une molécule de nitrile (HCN ou CH<sub>3</sub>-CN) qui donne naissance à un ion de forte intensité, comprise entre 50 et 100% du pic de base du spectre considéré, accompagné de l'ion métastable correspondant.

L'ion formé que nous pouvons écrire selon Maquestiau (3) sous la forme diaziridinium, explose ensuite un fragment constitué de 28 unités de masse; nous avons identifié ce fragment par dégradation des composés méthyltrideutériés **5** et **6**, au radical NCH<sub>2</sub><sup>·</sup>; cette décomposition est accompagnée d'un métastable de forte intensité.



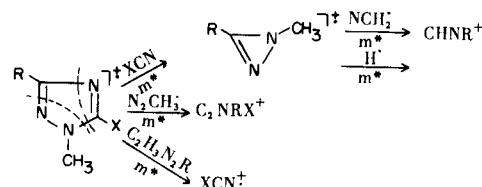
L'ion (CHNX)<sup>+</sup> formé, dont la masse a été vérifiée par haute résolution, conduit ensuite à l'ion X<sup>+</sup> qui peut aussi provenir de la dégradation directe de l'ion moléculaire.

A partir de l'ion moléculaire, une autre dégradation secondaire d'intensité toujours inférieure à 8% a été observée, particulièrement dans les cas du méthyl-1 bromo-3 triazole **1** et de son dérivé trideutérisé **5**; elle implique la perte de N<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, par rupture comme précédemment de la liaison N<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

#### Méthyl-1 halogéno-5 triazoles.

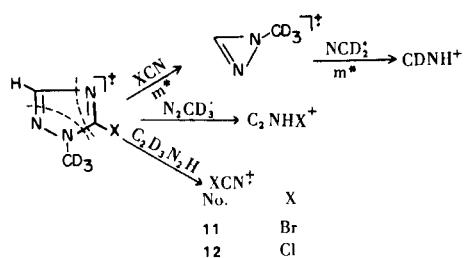
Les spectres de ces composés possèdent tous un ion moléculaire abondant qui n'est jamais le pic de base; comme dans le cas des méthyl-1 halogéno-3 triazoles, il n'y a pas formation de l'ion (M-1)<sup>+</sup>.

La fragmentation principale est la perte d'une molécule d'halogénure de cyanogène XCN, qui donne naissance comme précédemment à un ion diaziridinium, par rupture des deux liaisons C<sub>5</sub>-N<sub>1</sub> et C<sub>3</sub>-N<sub>4</sub>, qui correspond au pic de base du spectre. Cet ion perd comme précédemment



No.	X	R
7	Br	H
8	Br	CH <sub>3</sub>
9	Cl	H
10	Cl	CH <sub>3</sub>

le radical  $\text{NCH}_2^\bullet$ , mais peut aussi éliminer un radical hydrogène surtout lorsque le triazole considéré possède un méthyle en position 3; toutes ces transitions sont accompagnées du métastable correspondant. A coté de la fragmentation principale, on observe deux fragmentations secondaires qui conduisent à des pics dont l'intensité n'excède jamais 8%: perte comme dans le cas des méthyl-1 halogéno-3 triazoles du radical  $\text{N}_2\text{CH}_3^\bullet$  ou perte de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{R}$ . Ces schémas de dégradation sont confirmés par l'étude des méthyltrideutério-1 halogéno-5 triazoles **11** et **12**:



Ces trois fragmentations de l'ion moléculaire impliquent toutes la rupture de la liaison  $\text{N}_1\text{-C}_5$ .

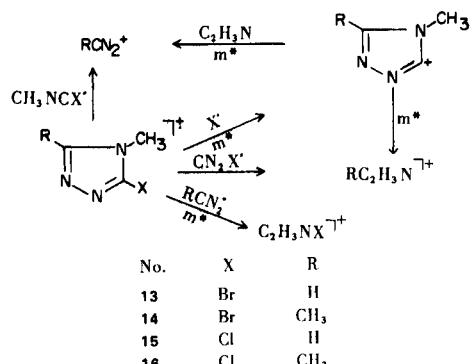
L'ensemble des ces résultats, ajouté à ceux de Potts (2), Maquestiau (3) et Bowie (4) montre, que le schéma de fragmentation principal des méthyl-1 triazoles qui correspondent à la rupture des deux liaisons  $\text{N}_1\text{-C}_5$  et  $\text{C}_3\text{-N}_4$ , n'est pas lié à la nature des substitutions situées en position 3 et 5; cette dégradation est donc caractéristique d'une telle structure, et peut être un critère de détermination de la position exacte des substitutions d'un méthyl-1 triazole lorsque celui-ci est dissymétriquement substitué en position 3 et 5.

#### Halogéno-3 méthyl-4 triazoles.

Comme pour les composés isomères précédents, le pic moléculaire est toujours très abondant, même si quelques fois il ne représente pas le pic de base du spectre. Comme précédemment, nous n'observons pas la formation de l'ion  $(\text{M-1})^+$ , même pour les composés méthylés en position 5.

Les produits examinés **13**, **14**, **15** et **16**, possèdent tous les quatres plusieurs fragmentations importantes:

- l'arrachement du radical halogéné conduit à l'ion triazolium dont l'intensité augmente lorsqu'il y a un méthyle en position 5, le pic correspondant a alors une intensité voisine de celle du pic de base. Cet ion conduit selon deux ruptures symétriques, accompagnées des transitions métastables correspondantes, aux deux ions  $\text{RCN}_2^+$  et  $\text{RC}_2\text{H}_3\text{N}^+$ ; ce dernier peut vraisemblablement être aussi obtenu à partir de l'ion moléculaire.



- une autre fragmentation de l'ion moléculaire implique l'explosion de  $\text{CN}_2\text{R}^+$  avec formation de l'ion  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{NX})^+$  dont l'intensité est très variable car s'il est à peine décelable pour le bromo-3 méthyl-4 triazole **13**, son intensité atteint 42% du pic de base dans le cas du chloro-3 diméthyl-3,4 triazole **16**.

La présence des deux ions  $(\text{RC}_2\text{H}_3\text{N})^+$  et  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{NX})^+$  est en accord avec les résultats trouvés par Maquestiau (3) lors de la dégradation du méthyl-4 triazole qui donne naissance à  $(\text{M-CHN}_2)^+$ ; par contre la deuxième fragmentation trouvée par cet auteur, formation de  $(\text{HCN})^\ddagger$ , ne correspond à aucune dégradation observée dans nos produits.

En conclusion, la spectrométrie de masse constitue une excellente méthode d'identification des différents isomères des halogénotriazoles grâce à la spécificité des fragmentations de chaque structure.

Sauf dans le cas des halogéno-3 méthyl-4 triazoles qui se caractérisent aisément par la perte de l'halogène, toutes les autres fragmentations des ions moléculaires des *N*-méthyl halogénotriazoles impliquent obligatoirement la rupture d'une liaison liant l'azote porteur de la substitution au carbone voisin; nous n'avons jamais pu mettre en évidence la rupture de la liaison N-N du triazole, ni l'arrachement d'un proton d'un méthyle comme cela est observé pour de nombreux azoles (6,7) ou lorsque le cycle triazole est inclus dans un système azaindolizine (8).

Nous décrivons, dans le but d'une identification rapide, les spectres de masse des quatres produits non *N*-substitués **17** à **20**. Ils possèdent plusieurs fragmentations importantes:

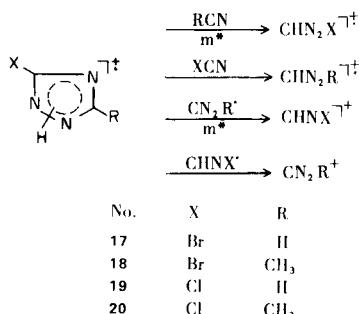
a) perte de  $\text{RCN}$ . Cette fragmentation est toujours très forte le pic correspondant à l'ion  $(\text{CHN}_2\text{X})^\ddagger$  est de l'ordre de 40% du pic de base.

b) perte de  $\text{XCN}$ . Le pic correspondant à l'ion  $(\text{CHN}_2\text{R})^\ddagger$  a dans les quatres cas une forte intensité (environ 70% du pic de base);

c) perte de  $\text{CN}_2\text{R}^+$  elle est beaucoup plus faible que les précédentes (5 à 18%).

Par deutérialisation partielle par l'eau lourde dans le

Le système d'introduction, nous avons vérifié qu'à côté de chaque pic résultant des trois fragmentations précédentes, apparaît un pic possédant une unité de masse supplémentaire.



#### Spectres de masse d'halogenotriazoles

<b>1</b>	m/e	164 - 163 - 162 - 161 - 136 - 135 - 134 - 133 - 120 - 9 - 100 - 9 - 100 - 50 - 10 - 50 - 10 - 8 - 118 - 108 - 107 - 106 - 105 - 93 - 91 - 81 - 79 - 8 - 33 - 11 - 33 - 11 - 32 - 32 - 34 - 34 - 53 - 43 - 42 - 41 - 40 - 39 - 38 - 38 - 42 - 42 - 14 - 13 - 22 - 18.	<b>9</b>	m/e	119 - 117 - 56 - 55 - 53 - 47 - 43 - 41 - Int. rel. 23 - 69 - 100 - 10 - 13 - 6 - 15 - 20.
<b>2</b>	m/e	177 - 175 - 136 - 134 - 108 - 106 - 93 - 91 - 81 - Int. rel. 100 - 100 - 90 - 90 - 40 - 40 - 8 - 8 - 7 - 79 - 72 - 67 - 56 - 55 - 54 - 53 - 52 - 51 - 7 - 20 - 10 - 15 - 12 - 9 - 9 - 20 - 10 - 43 - 42 - 41 - 40 - 39 - 38 - 35 - 20 - 15 - 17 - 10 - 7.	<b>10</b>	m/e	133 - 131 - 96 - 78 - 76 - 69 - 62 - 57 - 56 - Int. rel. 24 - 72 - 8 - 100 - 41 - 29 - 65 - 28 - 56.
<b>3</b>	m/e	120 - 119 - 118 - 117 - 92 - 90 - 64 - 62 - 53 - Int. rel. 2,5 - 33 - 7,5 - 100 - 22 - 66 - 8 - 24 - 9 - 49 - 47 - 43 - 42 - 41 - 40 - 39 - 38 - 5 - 15 - 36 - 8 - 5 - 5 - 6 - 8.	<b>11</b>	m/e	166 - 164 - 139 - 137 - 120 - 118 - 109 - 107 - 93 - Int. rel. 100 - 100 - 50 - 50 - 8 - 8 - 33 - 33 - 28 - 91 - 81 - 79 - 28 - 27 - 27.
<b>4</b>	m/e	133 - 131 - 92 - 90 - 64 - 62 - 45 - 43 - Int. rel. 27 - 81 - 33 - 100 - 9 - 27 - 24 - 50.	<b>12</b>	m/e	122 - 120 - 59 - 57 - 55 - 43 - 41 - Int. rel. 23 - 69 - 100 - 30 - 30 - 27 - 36.
<b>5</b>	m/e	166 - 164 - 139 - 137 - 120 - 118 - 109 - 107 - 93 - Int. rel. 100 - 100 - 50 - 50 - 8 - 8 - 33 - 33 - 28 - 91 - 81 - 79 - 28 - 27 - 27.	<b>13</b>	m/e	163 - 161 - 122 - 120 - 82 - 55 - 53 - 42 - 41 - Int. rel. 100 - 100 - 2 - 2 - 64 - 25 - 22 - 82 - 16.
<b>6</b>	m/e	122 - 120 - 95 - 93 - 65 - 63 - 49 - 47 - Int. rel. 33 - 100 - 22 - 66 - 7 - 21 - 5 - 15.	<b>14</b>	m/e	177 - 175 - 122 - 120 - 108 - 106 - 99 - 97 - 96 - Int. rel. 67 - 67 - 10 - 10 - 7 - 7 - 6 - 12 - 100 - 93 - 91 - 82 - 81 - 80 - 79 - 69 - 67 - 56 - 5 - 5 - 5 - 6 - 5 - 6 - 25 - 13 - 24 - 55 - 54 - 53 - 52 - 51 - 42 - 41 - 40 - 39 - 18 - 12 - 22 - 11 - 5 - 28 - 17 - 17 - 12.
<b>7</b>	m/e	164 - 163 - 162 - 161 - 120 - 118 - 108 - 107 - 106 - Int. rel. 5 - 70 - 5 - 70 - 6 - 6 - 5 - 6 - 5 - 105 - 93 - 91 - 81 - 79 - 57 - 56 - 55 - 54 - 6 - 17 - 17 - 15 - 15 - 5 - 100 - 15 - 10 - 53 - 43 - 42 - 41 - 40 - 39 - 38 - 30 - 25 - 5 - 7 - 12 - 15 - 10.	<b>15</b>	m/e	120 - 119 - 118 - 117 - 82 - 78 - 76 - 74 - 62 - Int. rel. 3 - 32 - 9 - 96 - 17 - 10 - 30 - 16 - 13 - 61 - 55 - 54 - 53 - 49 - 47 - 42 - 41 - 40 - 12 - 18 - 17 - 36 - 16 - 33 - 100 - 15 - 17 - 39 - 38 - 37 - 35 - 16 - 15 - 5 - 15.
<b>8</b>	m/e	177 - 175 - 108 - 106 - 70 - 69 - 42 - Int. rel. 40 - 40 - 8 - 8 - 100 - 50 - 90.	<b>16</b>	m/e	133 - 131 - 96 - 78 - 76 - 69 - 62 - 57 - 56 - Int. rel. 33 - 100 - 95 - 14 - 42 - 28 - 28 - 6 - 48 - 55 - 53 - 42 - 18 - 16 - 62.
<b>9</b>	m/e	149 - 147 - 122 - 121 - 120 - 119 - 108 - 106 - 94 - Int. rel. 100 - 100 - 33 - 11 - 33 - 11 - 5 - 5 - 5 - 93 - 92 - 91 - 81 - 79 - 42 - 41 - 40 - 39 - 16 - 5 - 16 - 12 - 12 - 67 - 19 - 14 - 14 - 38 - 28 - 11.	<b>17</b>	m/e	149 - 147 - 122 - 121 - 120 - 119 - 108 - 106 - 94 - Int. rel. 100 - 100 - 33 - 11 - 33 - 11 - 5 - 5 - 5 - 93 - 92 - 91 - 81 - 79 - 42 - 41 - 40 - 39 - 16 - 5 - 16 - 12 - 12 - 67 - 19 - 14 - 14 - 38 - 28 - 11.
<b>10</b>	m/e	163 - 161 - 122 - 120 - 108 - 106 - 93 - 91 - 81 - Int. rel. 84 - 84 - 33 - 33 - 18 - 18 - 7 - 7 - 12 - 79 - 56 - 55 - 54 - 53 - 52 - 51 - 43 - 42 - 12 - 66 - 16 - 18 - 7 - 25 - 18 - 15 - 100 - 41 - 40 - 39 - 38 - 85 - 18 - 14 - 10.	<b>18</b>	m/e	163 - 161 - 122 - 120 - 108 - 106 - 93 - 91 - 81 - Int. rel. 84 - 84 - 33 - 33 - 18 - 18 - 7 - 7 - 12 - 79 - 56 - 55 - 54 - 53 - 52 - 51 - 43 - 42 - 12 - 66 - 16 - 18 - 7 - 25 - 18 - 15 - 100 - 41 - 40 - 39 - 38 - 85 - 18 - 14 - 10.
<b>11</b>	m/e	106 - 105 - 104 - 103 - 78 - 76 - 64 - 62 - 50 - Int. rel. 2 - 33 - 6 - 100 - 13 - 39 - 2 - 5 - 3 - 49 - 48 - 47 - 42 - 37 - 35 - 4 - 9 - 12 - 34.	<b>19</b>	m/e	106 - 105 - 104 - 103 - 78 - 76 - 64 - 62 - 50 - Int. rel. 2 - 33 - 6 - 100 - 13 - 39 - 2 - 5 - 3 - 49 - 48 - 47 - 42 - 37 - 35 - 4 - 9 - 12 - 34.
<b>12</b>	m/e	119 - 117 - 78 - 76 - 64 - 62 - 56 - 54 - 42 - Int. rel. 33 - 100 - 15 - 45 - 5 - 15 - 70 - 21 - 75.	<b>20</b>	m/e	119 - 117 - 78 - 76 - 64 - 62 - 56 - 54 - 42 - Int. rel. 33 - 100 - 15 - 45 - 5 - 15 - 70 - 21 - 75.

Deux autres fragmentations de l'ion moléculaire apparaissent dans certains cas à côté des précédentes:

- Si  $R = \text{CH}_3$  on observe un pic de forte intensité, qui est même le pic de base du spectre dans le cas du bromo-3 méthyl-5 triazole **18**, qui résulte de la perte de  $\text{CN}_2\text{X}^+$ .

- Si  $X = \text{Br}$  il y a expulsion du fragment  $(\text{CHNBr})^+$  qui conduit à la formation d'un pic d'intensité de 17% environ de celle du pic de base.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les mesures ont été effectuées par Monsieur Lucien Guiraud sur un appareil JEOL JMS D 100 du laboratoire de mesures physiques de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, à un potentiel d'ionisation de 70 eV, avec une température de source de 50 à 100°; les ions métastables sont mesurés par la méthode de défocalisation par balayage du potentiel d'accélération.

#### Remerciements.

Les auteurs remercient Monsieur le Professeur A. Maquestiau de l'Université de l'Etat à Mons (Belgique) pour les conseils qu'il a bien voulu leur prodiguer au cours de la réalisation de ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. Bernardini, P. Viallefond, J. Daunis, M-L. Rou mestant et A. Belhaj, *Bull. Soc. Chim. France*, sous presse (1975).
- (2) K. Potts, R. Armbruster et E. Houghton, *J. Heterocyclic Chem.*, **8**, 773 (1971).
- (3) A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke et R. Flammang, *Org. Mass Spectrom.*, **6**, 1139 (1972).
- (4) A. J. Blackman et J. H. Bowie, *ibid.*, **7**, 57 (1973).
- (5) J. L. Barascut, J. Elguero, C. Claramunt, *Bull. Soc. Chim. France*, 1849 (1973).
- (6) J. Van Thulj, K. Klebe et J. Van Houte, *Org. Mass Spectrom.*, **5**, 1101 (1971).
- (7) J. Bowie, R. Cooks, S. Lawesson et G. Schroll, *Aust. J. Chem.*, **20**, 1613 (1967).
- (8) K. Potts, E. Brugel et U. Singh, *Org. Mass Spectrom.*, **5**, 1 (1971).

#### English Summary.

The mass spectra of a substituted halo-1,2,4-triazoles series have been studied. The main fragmentation pathways have been determined and the utility in structure determinations of isomeric compounds is demonstrated.