

ISOMERISATION DES IONS ALCOOLS ETHYLENIQUES PHENYLES EN PHASE GAZEUSE

H.E. AUDIER^{a)}, C. MOUSTAPHA^{a)} et J.P. DENHEZ^{b)}

a) Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique, 91128 - PALAISEAU - FRANCE.

b) Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire, Univ. P.M. Curie, 8 Rue Cuvier, 75005 PARIS.

Abstract : *Ethylenic alcohols isomerise by hydrogen, phenyl and methyl shifts before cleavage.*

En spectrométrie de masse, les spectres MIKE découlent de la fragmentation d'ions de faible énergie interne. Le processus réactionnel est alors principalement déterminé par les facteurs énergétiques. De ce fait, des réactions d'isomérisation ont souvent lieu avant rupture.

Le spectre MIKE du phényl-1 propénol 1 présente des pics $m/z = 133$ $[M-H]^+$, $m/z = 116$ $[M-H_2O]^+$, $m/z = 105$ et $m/z = 92$ $[M-C_2H_5]^+$. L'étude des homologues deutériés montre que l'ion $m/z = 92$ se forme après échange statistique de 8 hydrogènes dont 3 du noyau aromatique et que le pic $m/z = 105$ correspond pour 80% à $[M-C_2H_5]^+$ et pour 20% à $[M-CHO]^+$. La formation de l'ion $m/z = 92$, de structure $C_6H_6CH_2^+$ de type "hexatriène" d'après les spectres de collision (1), suppose une transposition de l'ion moléculaire.

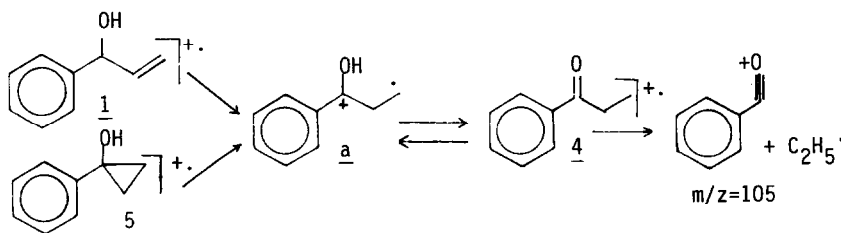
Le tableau 1 indique que les spectres MIKE de l'alcool 1 et de l'alcool cinnamique présentent les mêmes pics et notamment un pic très intense $m/z = 92$. La largeur de ce pic étant identique dans les deux composés ($T_{50} = 12 \pm 2$ meV) on peut déduire que 1 \rightleftharpoons 2. Par la même méthode NIBBERING et coll.(2) ont montré que l'alcool 2 s'isomérisait en phényl-3 propanal. On a donc la séquence 1 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 3 \rightarrow $m/z = 92$.

La transposition de 1 en 2 peut s'effectuer soit par un transfert d'hydroxyle, soit par un transfert de phényle.

Pour le composé 1 marqué au ^{13}C en position 1, la perte de cétène conduit pour 95% à un ion $m/z = 92$. Par ailleurs, SCHWARZ et coll.(3) ont montré que lorsqu'on marque l'alcool 2 au ^{13}C en position benzylique, le pic $m/z = 92$ est déplacé à $m/z = 93$. Seul un mécanisme avec transfert de phényle est compatible avec ces résultats.

La mesure de l'énergie d'apparition (EA) ($m/z = 92$) permet d'évaluer l'énergie critique de la rupture 1 \rightarrow $m/z = 92$ et donc une valeur supérieure à celle de l'énergie requise pour un tel transfert de phényle, soit 15 Kcal.mole⁻¹.

La réaction 1 \rightarrow $[M-C_2H_5]^+$, s'effectue après isomérisation de 1 en phényl-éthyl-cétone 4 suivant le mécanisme représenté dans le schéma 1 :

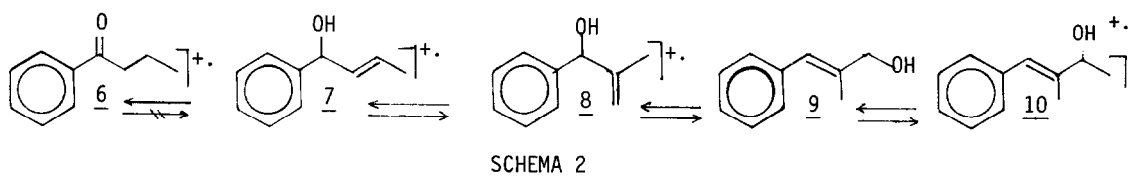


SCHEMA 1

L'étape lente de la réaction $1 \rightarrow 4$ est très probablement la réaction $a \rightarrow 4$ comme le suggère la similitude des spectres MIKE des composés 1 et 5 et surtout le fort effet isotopique observé pour la réaction $1 \rightarrow C_6H_5CO^+$ dans les composés o -déutériés. La mesure de l'EA ($m/z=105$) à partir de 1 permet d'évaluer le ΔH_f de l'état de transition de cette isomérisation et donc de proposer une valeur de l'énergie requise pour transférer un hydrogène primaire en β d'un carbo-nyle sur celui-ci. La valeur trouvée, $29 \text{ Kcal.mole}^{-1}$, est en plein accord avec celle proposée par Mc AD00 (4). Du fait de cette barrière d'isomérisation et de la faible énergie nécessaire à la fragmentation $4 \rightarrow m/z = 105$, la réaction $1 \rightarrow 4$ est irréversible.

Enfin, le tableau 1 indique que le rapport des intensités ($m/z=105$)/($m/z=92$) est plus fort dans le spectre de l'alcool 1 . Ce phénomène ne semble pas lié à des facteurs thermodynamiques mais à un facteur cinétique : la réaction $1 \rightarrow m/z=105$ comme la rupture $2 \rightarrow m/z=92$ ne nécessitent pas l'isomérisation $1 \rightarrow 2$.

Les alcools 7 à 10 homologues supérieurs de 1 et 2 ont aussi été étudiés. Le tableau 1 montre que les spectres de 7 et 8 sont très proches. Il en est de même des spectres 9 et 10 . La largeur des deux pics intenses $m/z = 105$ et $m/z = 133$ est la même pour toute la série. Il y a donc transfert rapide de méthyle avant rupture (Schéma 2).



SCHEMA 2

	92	105	106	116		92	104	105	106	119	120	130	133
<u>1</u>	82	12	2	4	<u>6</u>	-	-	5	<1	-	80	15	-
<u>2</u>	90	5	1,5	3,5	<u>7</u>	1	2	32	<1	-	21	10	34
<u>4</u>	-	99	-	<1	<u>8</u>	<1	<1	23	2	<1	33	10	32
					<u>9</u>	<1	5	39	2	1	5	6	41
					<u>10</u>	2	6,5	42	3	<1	1,5	5	40

Tableau 1 : Intensités des pics (5) dans les spectres MIKE (en % de la somme). Spectrom. VG-ZAB-2E.

Les transferts de méthyle sont faciles s'ils s'effectuent vers un carbocation, difficiles s'ils s'effectuent vers un carbone radicalaire. Dans le cas étudié, pour lequel la charge est délocalisée, la mesure de l'EA ($m/z=105$) et de l'EA ($m/z=133$) conduit à une valeur maximale de l'énergie nécessaire au transfert, soit $25 \text{ Kcal.mole}^{-1}$.

Les spectres MIKE des alcools 7 à 10 et la largeur des pics montrent qu'ici encore il y a transposition par transfert de phényle: $8 \rightleftharpoons 9$. Toutefois, les spectres de 7 et 8 diffèrent de ceux de 9 et 10 par l'intensité du pic $m/z=120$ qui découle de la fragmentation de McLAFFERTY après isomérisation en cétone 6 . Comme dans le cas des composés 1 et 2 on constate que l'isomérisation en cétone des homologues 7 et 8 du phényl-1 propénol est plus rapide que celles des homologues 9 et 10 de l'alcool cinnamique.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- 1 - F.W. McLAFFERTY, R. KORNFIELD, W.F. HADDON, K. LEVSEN, I. SAKAI, P.F. BENTE, SHIH-CHUAN TSAI et H.D.R. SCHUDDMAGE, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 3886, 1973.
- 2 - P. WOLKOFF, J. Van der GREEF et N.M.M. NIBBERING, J. Amer. Chem. Soc., **100**, 541, 1978.
- 3 - C. KOPPEL et H. SCHWARZ, Org. Mass. Spectrom., **11**, 101, 1976.
- 4 - D.J. Mc AD00, W. FARR et C.E. HUDSON, J. Amer. Chem. Soc., **102**, 5165, 1980.
- 5 - Les chiffres découlent de la moyenne de trois mesures. L'intensité du pic $M-H^+$ dont la reproductibilité est médiocre ne figure pas dans le tableau.

(Received in France 12 February 1982)