

SPECTROMETRIE DE MASSE DE PYRAZOLINE-5-ONES N₁ SUBSTITUEES.

II^x. 2-PYRAZOLINE-5-ONES A STRUCTURE FIXE ET PYRAZOLINE-5-ONES TAUTOMERISABLES.

A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE et A. BRUYERE.

Service de Chimie Organique, Faculté des Sciences,

Université de l'Etat, Mons - (Belgique).

Received 6.8.73 - Accepted 24.10.73.

SUMMARY.

The behaviour under electron impact of fixed 2-pyrazolin-5-ones has been investigated. The main decomposition pathway of these compounds is characteristic of their isomeric structure. The fragmentation pattern of tautomeric N₁ substituted pyrazolin-5-ones must be interpreted in term of CH form; this suggest that this form prevails in the gas phase. This result has been verified by I.R. for 1,3- and 1,4-dimethylpyrazolin-5-one.

1. INTRODUCTION.

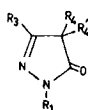
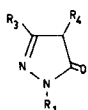
Dans une étude précédente (23), nous analysons le comportement sous l'impact électronique d'une série de pyrazoline-5-ones bloquées sous les formes N-Alkyle (IB) et O-Alkyle (IC) (figure 1).

Ce travail est complété ici, par l'examen d'une part de molécules représentatives des isomères de type C-Me (IA) et d'autre part de molécules tautomérisables.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les 2-pyrazoline-5-ones à structure fixe et les pyrazoline-5-ones tautomérisables étudiées sont représentées dans le tableau III.

Tableau III.

	R ₁	R ₃	R ₄	R ₄ '
	XV	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	XVI	CD ₃	CH ₃	CH ₃
	XVII	Ø	CH ₃	CH ₃
	XVIII	Ø	H	CH ₃
	XIX	H	CH ₃	CH ₃
	XX	H	CH ₃	CD ₃
	XXI	CH ₃	CH ₃	H
	XXII	CH ₃	H	CH ₃
	XXIII	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	XXIV	CH ₃	Ø	H
	XXV	Ø	CH ₃	H
	XXVI	Ø	Ø	H

(*) Partie I, article précédent, ce journal (voir référence 23).

Pour des raisons de facilité, nous gardons la même numérotation des figures, tableaux, références bibliographiques et produits.

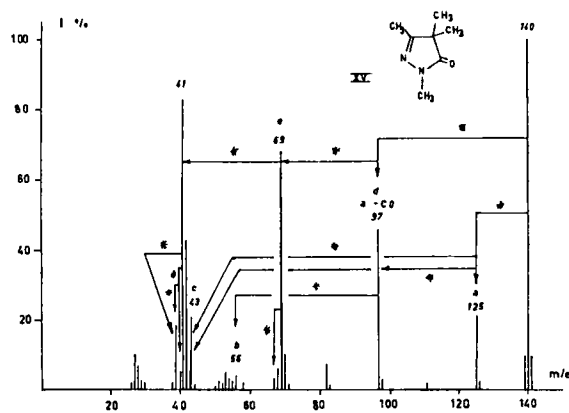


Fig. 4

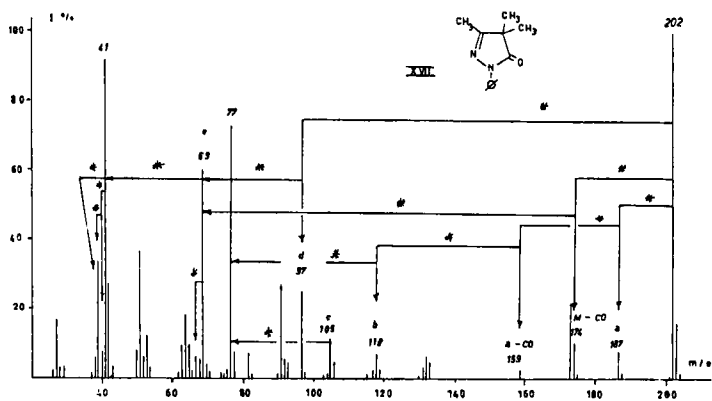


Fig. 5

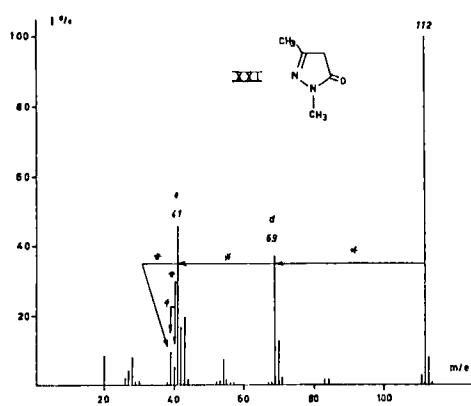


Fig. 6

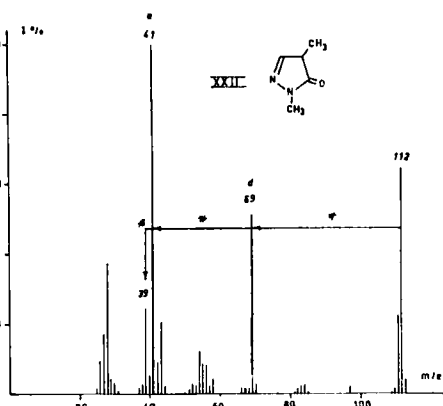


Fig. 7

Les divers résultats spectroscopiques, à savoir, la position et l'intensité des pics, la composition élémentaire de certains fragments obtenue par des mesures exactes de masse et l'(es) origine(s) de certains ions déduite(s) de la présence de pics métastables, sont reprises dans le tableau IV. Signalons aussi que la substance XV a été étudiée par la méthode de défocalisation.

3. DISCUSSION.

3.1. 2-Pyrazoline-5-ones.

3.1.1. Fragments d et e.

Toutes les 2-pyrazoline-5-ones N_1 substituées à structure fixe étudiées se décomposent principalement selon le même processus et donnent naissance à des ions d et e intenses. (fig. 4 et 5).

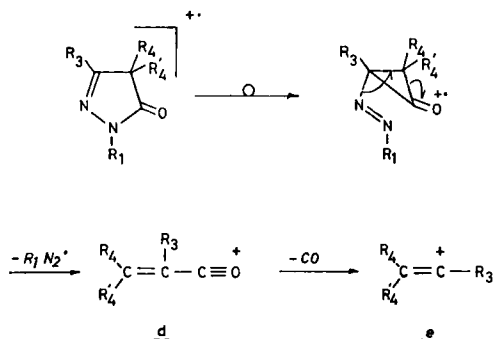


Schéma 7

Le schéma 7 résume nos conclusions : elles sont appuyées par l'étude des métastables, par des mesures de masse précises et par les considérations suivantes : le spectre du composé N_1 -deutérié XVI montre que le méthyle compris dans le radical CH_3N_2^+ (éjecté pour donner d) est bien celui fixé initialement sur l'azote 1. Ceci est confirmé par l'élimination de N_2H^+ dans les cas des substances XIX et XX, ainsi que par le départ de ϕN_2^+ pour les composés XVII et XVIII (fig. 5 et tableau IV).

Le fragment e formé à partir des pyrazolones XV, XVI, XVII et XIX se dégrade à son tour suivant le schéma 8.

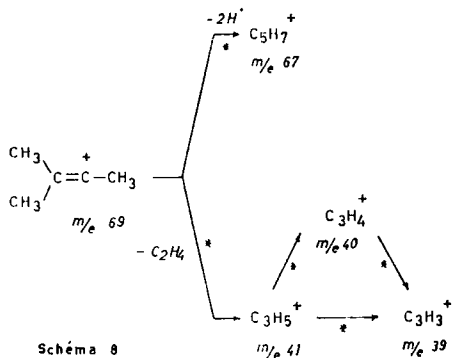


Schéma 8

Si l'ion e est généré au départ de la 3,4-diméthyl-4-tridéutériométhylpyrazoline-5-one (XX), l'intensité relative des métastables correspondant à $(\underline{e}-C_2H_4)^+$ ($\underline{e}-C_2H_3D$), $(\underline{e}-C_2H_2D_2)^+$ et $(\underline{e}-C_2HD_3)^+$ indique cependant un " scrambling " complet des hydrogènes.

Enfin, pour les composés N_1 -phénylés, e est également issu du fragment M-CO (fig. 5), ce qui confirme partiellement une étude réalisée sur des 4-phényl-iminopyrazoline-5-ones (24).

3.1.2. Fragments a, b et c.

Les composés bloqués de type CH se décomposent aussi, par le schéma 9 compétitif au précédent, en éliminant un radical R_4 pour former successivement les ions a, b et c a priori semblables à ceux générés au départ des 5-alkoxy-pyrazoles (schéma 1) et 3-pyrazoline-5-ones.

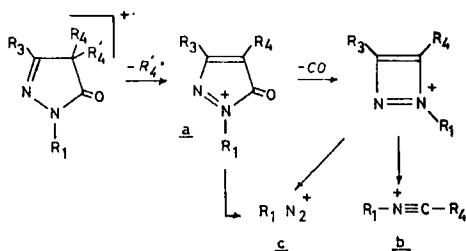


Schéma 9

Outre l'observation des métastables adéquats et des mesures précises de masse, les faits suivants soutiennent ce schéma :

- la 3,4-diméthyl-4-tridéutériométhylpyrazoline-5-one (XX) perd $CH_3\cdot$ et $CD_3\cdot$ en quantité quasi identique ;
- le spectre de la substance N_1 -déutériée XVI montre que les ions b et c contiennent le méthyle fixé sur l'azote 1 ;
- les rapports d'intensité des métastables pour les réactions de dégradation compétitives de a vers c et vers a-CO.

$$\frac{I(\underline{a} \rightarrow \underline{c})^*}{I(\underline{a} \rightarrow \underline{a-CO})^*}$$

mesurés pour les composés IV, V (type O-Alk IC), VIII, X, XIV (type N-Alk IB) et XV (type C-Alk IA) sont repris au tableau V.

Tableau V : Rapports d'intensité des métastables pour les réactions de a vers c et vers a-CO.

IV	20 10^{-3}	X	34 10^{-3}
V	21 10^{-3}	XIV	23 10^{-3}
VIII	34 10^{-3}	XV	29 10^{-3}

Ces rapports étant quasi constants pour toutes les substances, on peut conclure à l'identité en structure et en énergie des fragments a, et partant de b et c, pour les trois types de molécules. Toutefois, comme les métastables formés par la réaction a + c sont de faible intensité, ces rapports n'ont peut-être pas la signification attribuée.

3.1.3. Conclusions.

Les formes fixes IA, IB, IC donnent naissance, toutes les trois, aux mêmes ions a, b et c.

Par contre, seules les molécules C-Alk (IA) se dégradent de façon importante en fragments d et e, ces derniers s'observant aussi, mais de manière négligeable, au départ des 5-éthoxypyrazoles. Par conséquent, des pics d et e intenses devraient indiquer l'existence du tautomère CH.

3.2. Pyrazoline-5-ones tautomérisables.

3.2.1. 1,3-diméthylpyrazoline-5-one (XXI).

Les spectres de masse de la 1,3-diméthylpyrazoline-5-one (fig. 6) et de la 1,3,4,4-tétraméthylpyrazoline-5-one (fig. 4) sont très semblables et révèlent la formation de fragments intenses d et e. De l'observation des ions métastables, il ressort que le schéma 7 est applicable à XXI.

Ces faits tendent à prouver l'existence en phase gazeuse de XXI sous forme CH. Ce résultat est conforme à celui attendu au départ des données concernant l'influence du milieu (25). En outre, le spectre infrarouge^(*) en phase vapeur de la substance présente une bande carbonyle intense à 1740 cm^{-1} , représentative de l'isomère CH.

3.2.2. 1,4-diméthylpyrazoline-5-one (XXII).

L'examen de la figure 7 montre l'existence d'ions d et e en quantités importante et l'on conclut à la présence prépondérante de la forme CH pour la 1,4-diméthylpyrazoline-5-one. Cette conclusion est confirmée par une absorption à 1740 cm^{-1} dans le spectre infrarouge en phase vapeur^(*).

En phase liquide, dans les milieux non polaires, les pyrazoline-5-ones substituées par un alkyle en position 4 manifestent un effet de concentration (3). Ainsi, dans le chloroforme, le pourcentage en isomère CH augmente aux dépens de la forme NH, lorsque la concentration en XXII diminue.

Le tautomère NH est toutefois toujours prépondérant à la limite inférieure de détection par R.M.N.

Les résultats obtenus par spectrométrie de masse appuient donc l'hypothèse que l'isomère CH prévaut dans les solvants les moins polaires à haute dilution.

3.2.3. Autres pyrazoline-5-ones (XXIII à XXVI).

La présence d'ions d et e intenses pour XXIII, XXIV et XXVI indique, à nouveau la prépondérance de la forme CH (IA).

(*) Les auteurs remercient vivement le Professeur J. Deschamps (Université de Pau, France) dans le laboratoire duquel les spectres infrarouges en phase vapeur ont été relevés.

Le cas de la 1-phényl-3-méthylpyrazoline-5-one (XXV) est, a priori, plus complexe. La dégradation compétitive formant les cations $C_6H_5N_2^+$ et $C_6H_5^+$ (schéma 10) contrecarre l'apparition de d et e.

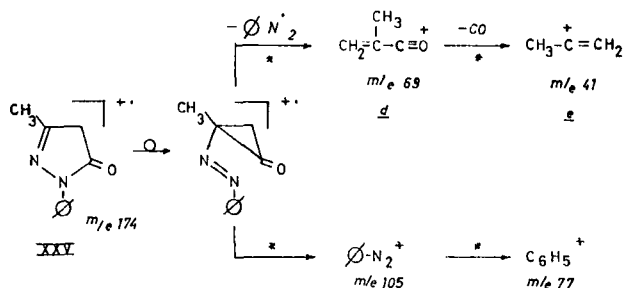


Schéma 10

Pour la 1,3-diphénylpyrazoline-5-one (XXVI), le même schéma peut être explicité, mais la stabilité de e et des fragments résultant de sa décomposition rend cette voie plus importante.

4. CONCLUSIONS.

A côté d'une fragmentation commune, les substances C-Alk, N-Alk et O-Alk présentent chacune leurs caractéristiques propres et sont donc distinguables par spectrométrie de masse. La comparaison des spectres de pyrazoline-5-ones tautomérisables avec ceux de molécules modèles à structure fixe met en évidence des fragments caractéristiques de la forme C-Alk (IA). On conclut donc à la prédominance de l'isomère CH en phase vapeur.

Il faut remarquer que cette dernière affirmation est basée sur la reconnaissance de plusieurs hypothèses, comme, par exemple, une composition de la phase vapeur proche de celle du mélange des tautomères à l'équilibre et une absence après l'ionisation d'un réarrangement des hydrogènes assimilables à une prototropie intramoléculaire à l'état excité.

5. PARTIE EXPERIMENTALE.

Le spectromètre de masse utilisé et les conditions de travail ont été renseignés précédemment (23).

Il en est de même pour les mesures exactes de masse. Les substances XV, XVI et XXIII ont été introduites par le système prévu pour les liquides. Les autres composés ont été directement vaporisés dans la chambre d'ionisation.

La 1,3,4,4-tétraméthylpyrazoline-5-one XV et son dérivé deutérié XVI (tableau III) ont été obtenus en ajoutant à température ambiante de l'éthoxyde de thallium, puis du CH_3I , ou du CD_3I suivant le cas, à une suspension de 3,4,4-triméthylpyrazoline-5-one (XIX) dans le pentane (26). Rendement : 33 %. Eb. 45 : 90-91°C. Litt. Eb. 24 : 71-72 (27).

La 3,4-diméthyl-4-trideutériométhylpyrazoline-5-one XX a été préparée à partir d'hydrate d'hydrazine et d' α -méthyl- α -trideutériométhyl acétoacétate d'éthyle (28,29). F. 109-110°C.

Toutes les autres pyrazolones étudiées dans ce travail sont obtenues suivant des méthodes renseignées dans la littérature.

BIBLIOGRAPHIE.

23. A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE et A. BRUYERE, Article précédent.
24. D.P. MAIER, G.H. HAPP et T.H. REGAN, Org. Mass Spectrom., 2 (1969) 1289.
25. A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE et R. JACQUERYE, Bull. Soc. Chim. Belges, 82 (1973) 215.
26. E.C. TAYLOR, Y. MAKI et A.J. McKILLOP, J. Org. Chem., 34 (1969) 1170.
27. N.P. BOGUNETS et Y.I. BLIZNYUKOV, Trudy Khar'kov Politekh. Inst. im V.I. Lenina 26 Ser. Khim-Tekhnol., 6 (1959) 207 ; Chem. Abstr. 55 (1961) 15466 h.
28. J. ELGUERO, R. JACQUIER et G. TARRAGO, Bull. Soc. Chim. France, (1967) 3772.
29. E.C. TAYLOR, G.H. HAWKS et A.J. McKILLOP, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 2421.

TABLEAU IV.

m/e (i % ^(a))-Précurseurs ^(b) -Composition élém. X - i % de X).	
XV	141(9,3%), 140(100,0%-M), 139(9,6%), 126(2,8%), 125(21,6%-140), 98(3,6%), 97(46,8%-125, 140-C ₅ H ₉ N ₂ :9%, C ₆ H ₉ O:91%), 82(7,7%), 70(10,7%), 69(68,1%-97-C ₅ H ₉ :94%), 68(6,1%), 67(3,2%-69-C ₅ H ₇ :84%), 56(4,5%-97-C ₃ H ₆ N:94%), 55(2,9%), 54(3,2%), 53(6,0%), 52(2,0%), 51(2,3%), 43(20,9%-97, 125-CH ₃ N ₂ :67%), 42(43,0%), 41(83,0%-69-C ₃ H ₅ :93%), 40(5,7%-41-C ₃ H ₄ :59%), 39(18,8%-40, 41-C ₃ H ₃ :100%), 38(2,2%).
XVI	144(8,4%), 143(100,0%-M), 142(10,8%), 129(2,4%), 128(21,6%), 112(3,0%), 100(1,6%-128), 98(3,7%), 97(47,4%-143), 82(7,9%), 73(6,8%), 71(3,2%), 70(4,2%), 69(73,7%-97), 68(6,3%), 67(3,4%-69), 59(4,0%-100), 54(3,7%), 53(6,8%), 52(2,1%), 51(2,6%), 46(17,9%-128), 45(2,1%), 43(7,9%), 42(28,9%), 41(71,0%-69), 40(5,3%-41), 39(18,4%-40, 41), 38(2,9%).
XVII	203(16,4%), 202(100,0%-M), 187(7,4%-202), 174(10,8%-202-C ₁₁ H ₁₄ N ₂ :100%), 173(21,9%), 159(2,5%-187-C ₁₀ H ₁₁ N ₂ :100%), 133(4,5%), 132(6,7%), 131(2,8%), 119(2,3%), 118(6,9%-159-C ₈ H ₈ N:100%), 117(2,1%), 106(4,5%), 105(10,8%), 97(25,6%-202), 93(4,9%), 92(5,6%), 91(27,5%), 82(7,5%), 78(7,4%), 77(73,1%-105, 118), 76(2,8%), 71(2,2%), 70(4,2%), 69(60,2%-97, 174-C ₅ H ₉ :100%), 68(5,7%), 67(6,1%-69), 66(2,2%), 65(9,7%), 64(18,3%), 63(9,7%), 54(3,2%), 53(12,5%), 52(6,8%), 51(37,2%), 50(8,6%), 43(2,8%), 42(28,2%), 41(92,3%-69), 40(7,8%-41), 39(34,6%-40, 41), 38(5,9%).
XVIII	189(11,9%), 188(100,0%-M), 173(2,2%), 160(17,4%-188), 159(10,7%), 145(1,1%), 132(4,5%), 119(4,1%), 118(2,6%), 106(2,1%), 105(7,2%), 93(3,3%), 92(4,7%), 91(10,9%), 83(18,3%-188), 78(7,1%), 77(51,7%), 65(4,1%), 64(6,7%), 63(3,8%), 56(3,8%), 55(74,1%-83, 160), 53(3,1%-55), 52(2,9%), 51(14,5%), 50(3,3%), 42(10,7%), 41(10,3%), 40(3,1%), 39(14,1%-55), 38(2,8%).
XIX	127(5,5%), 126(54,2%-M), 125(9,4%), 111(9,1%-126), 98(2,6%), 97(24,7%-126-C ₆ H ₉ O:86%), 83(4,6%-C ₄ H ₇ N ₂ :29%), 82(14,8%), 70(3,5%), 69(26,1%-97-C ₅ H ₉ :100%), 68(15,5%), 67(12,7%-69-C ₅ H ₇ :27%), 66(4,7%), 58(2,5%), 57(9,3%), 56(6,3%), 55(5,1%), 54(4,9%), 53(7,9%), 52(6,8%), 51(4,8%), 50(2,2%), 43(9,4%), 42(55,6%-83-C ₂ H ₄ N:67%), 41(100,0%-69-C ₃ H ₅ :72%), 40(26,8%-41-C ₃ H ₄ :33%), 39(33,1%-40, 41-C ₃ H ₃ :86%), 38(9,1%), 37(3,8%).
XX	130(8,6%), 129(100,0%-M), 128(12,1%), 127(5,7%), 111(8,3%), 101(4,3%), 100(44,3%-129), 99(3,1%), 86(2,6%), 85(15,1%), 84(9,4%), 83(1,1%), 73(6,0%), 72(48,6%-100), 71(9,7%), 70(3,7%-72), 69(2,7%-72), 68(9,1%-72), 60(6,1%), 59(2,7%), 58(8,6%), 57(7,7%), 56(10,6%), 55(6,7%), 54(3,4%), 53(5,0%), 52(2,9%), 51(3,0%), 46(3,8%), 45(34,3%), 44(32,8%-72), 43(71,4%-72), 42(64,3%-72), 41(27,1%-72), 40(13,6%), 39(8,1%), 38(2,6%).
XXI	113(8,4%), 112(100,0%-M), 111(3,4%), 71(2,5%), 70(13,4%), 69(37,7%-112-C ₄ H ₅ O:64%), 55(2,0%), 54(7,6%), 43(20,1%), 42(17,2%), 41(46,7%-69-C ₃ H ₅ :92%), 40(5,2%-41-C ₃ H ₄ :53%), 39(10,8%-40, 41-C ₃ H ₃ :100%).
XXII	113(4,3%), 112(64,8%-M), 111(22,5%), 97(2,0%), 84(2,7%), 83(2,4%), 70(2,7%), 69(51,6%-112-C ₄ H ₅ O:86%), 58(4,3%), 57(2,3%), 56(8,3%), 55(8,7%), 54(12,2%), 53(2,5%), 52(3,1%), 44(2,4%), 43(20,9%), 42(9,2%), 41(100,0%-69-C ₃ H ₅ :100%), 40(5,4%), 39(24,2%-41), 38(3,0%).
XXIII	127(8,7%), 126(100,0%), 125(13,3%), 111(4,2%), 84(4,2%), 83(37,5%-112), 70(7,0%), 69(7,9%), 68(16,4%), 56(6,4%), 55(91,3%-83), 54(3,8%), 53(5,2%-55), 52(2,1%), 51(2,0%), 43(15,8%), 42(23,1%), 41(4,5%), 40(3,4%), 39(10,8%-55).
XXIV	175(12,4%), 174(100,0%-M), 173(2,0%), 145(2,0%), 132(4,2%), 131(9,1%-174), 117(2,4%), 104(16,1%), 103(94,0%-131), 102(5,8%), 78(2,2%), 77(26,1%-103), 76(6,1%), 75(3,3%), 74(2,5%), 73(3,6%), 63(4,3%), 52(3,0%), 51(15,2%), 50(6,1%), 43(8,5%), 42(1,9%), 39(3,4%).

XXV 175(13,2%), 174(100,0%-M), 145(2,8%), 132(9,4%), 106(2,3%), 105(22,5%-174-
 $C_6H_5N_2$:100%), 92(5,3%), 91(54,9%), 87(3,2%), 78(6,5%), 77(49,0%-105), 69(2,8%-
 174), 65(2,8%), 64(7,8%), 63(3,4%), 51(8,5%), 50(2,1%), 41(6,1%-69), 40(2,1%),
 39(6,1%-41).

XXVI 237(17,3%), 236(100,0%-M), 194(6,4%), 131(1,4%), 118(2,5%), 116(2,0%), 105
 (14,7%-236), 104(6,9%), 103(51,3%), 102(6,9%), 92(4,1%), 91(48,2%), 78(5,6%),
 77(58,6%-103,105), 76(4,6%), 75(2,3%), 65(3,8%), 64(10,3%), 63(5,3%), 52(3,6%),
 51(17,6%), 50(5,5%), 41(2,3%), 39(5,3%), 38(2,0%).

 (a)- Sauf exception, les pics apparaissant en dessous de la masse 30 et ceux
 d'intensité inférieure à 2 % ne sont pas mentionnés.

(b)- Origines déduites de la présence d'ions métastables.