

Cette technique est limitée à l'étude de substances dont l'évaporation ne provoque pas une variation rapide de leur composition. Elle peut toutefois fournir dans ces cas des renseignements intéressants sur les processus d'évaporation.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, grâce auquel ce travail a pu être effectué.

SUMMARY

A new device using electrically heated thermocouples for thermal micro-analysis is described. Three examples of applications are given.

Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie Techniques
de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. ORDWAY, J. Res. nation. Bur. Standards *48*, 152 (1952).
- [2] J. H. WELCH, J. sci. Instrum. *37*, 458 (1954); *38*, 402 (1961).
- [3] R. A. MERCER & R. P. MILLER, J. sci. Instrum. *40*, 352 (1963).
- [4] E. ARUJA & coll., J. sci. Instrum. *36*, 16 (1959).
- [5] L. GLASSER & R. P. MILLER, J. chem. Educ. *42*, 91 (1965).
- [6] R. P. MILLER & G. SOMMER, J. sci. Instrum. *43*, 293 (1966); K. HÜTTNER & G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. *43*, 224 (1905).
- [7] W. PLATO, Z. physik. Chem. *58*, 350 (1907).
- [8] N. N. VOLKOW & A. G. BERGMAN, LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., II. Band, 3. Teil, p. 236.

83. Les spectres de masse dans l'analyse

10^e communication [1]

Les transferts d'hydrogène dans des cétones norbornyliques

par Alan F. Thomas et B. Willhalm

(16 II 67)

On sait que le réarrangement sous l'effet de bombardement d'électrons d'un hydrogène fixé sur le carbone en γ d'un groupe carbonyle, réarrangement dit «de McLAFFERTY» [2], dépend beaucoup de la distance entre le carbonyle et l'hydrogène migrateur, une admissible distance maximum d'environ 1,8 Å entre les deux centres ayant été suggérée [3].

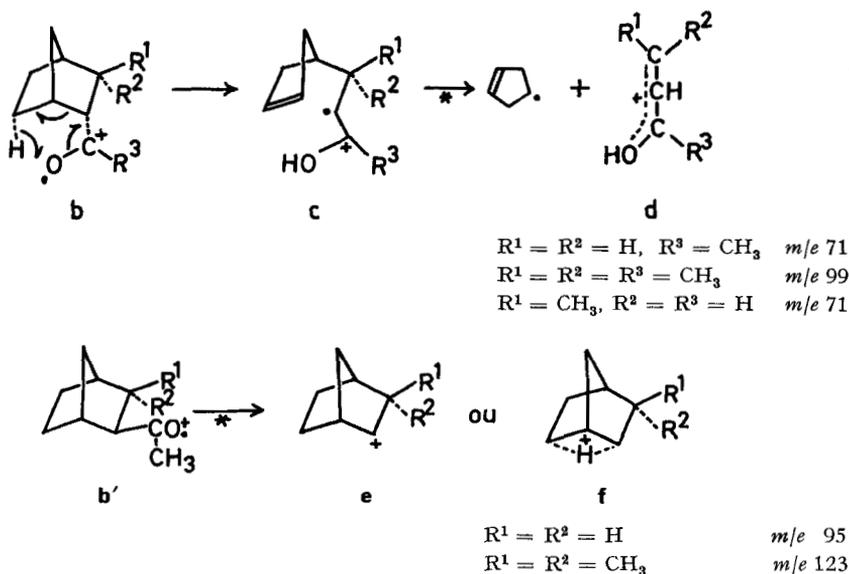
Avant la parution de ce dernier travail détaillé, nous avons déjà constaté que les acétylnorbornanes endo (**1**, **3**) subissaient une scission déclenchée par un réarrangement de McLAFFERTY, mais que les exo-acétylnorbornanes (**2**, **4**) perdaient de préférence un radical acétyle pour donner un fragment à m/e [$M-43$]⁺ (voir Fig. 1)¹). Le transfert d'hydrogène chez les isomères endo est facilement explicable par le schéma 1. La distance entre l'oxygène et l'endo-6-hydrogène dans les composés

¹) Ce genre de préférence entre isomères exo et endo a déjà été remarquée par BIEMANN [4], mais pour des bicyclo[2.2.2]octènes, où la différence est moins accentuée.

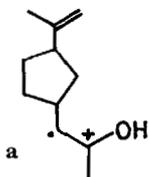
1 et **3** est d'environ 1,6 Å, mais dans le composé **2** l'hydrogène en position γ le plus proche – l'hydrogène syn du pont – est à 2,2 Å. Il est vrai que le composé **4** possède un autre hydrogène en γ du carbonyle, mais il est attaché à un groupe méthyle.



Schéma 1



Etant donc un hydrogène primaire, son déplacement est moins facile que celui d'un hydrogène secondaire [5]; de plus la stabilité de l'ion radical ainsi obtenu (**a**) ne



paraît pas accrue et ne peut augmenter facilement ni par la rupture d'une liaison, ni par un simple réarrangement d'hydrogène.

Il a été démontré [6] que le bromure d'exo-norbornyle fournit un ion norbornyle dix fois plus rapidement que l'isomère endo, et nous avons examiné si, par analogie,

le même raisonnement cinétique [7] peut être appliqué ici²⁾. Pour **1** et **2** nous trouvons:

$$k = \frac{[C_7H_{11}^+] \text{ exo}}{[\text{exo-C}_9\text{H}_{14}\text{O}^+]} = 16,1 \quad \text{et} \quad k' = \frac{[C_7H_{11}^+] \text{ endo}}{[\text{endo-C}_9\text{H}_{14}\text{O}^+]} = 6,4.$$

Les composés **1** et **2** montrent donc une différence dans la vitesse de formation de l'ion norbornyle dans le sens prévu, le composé exo étant à réaction plus rapide,

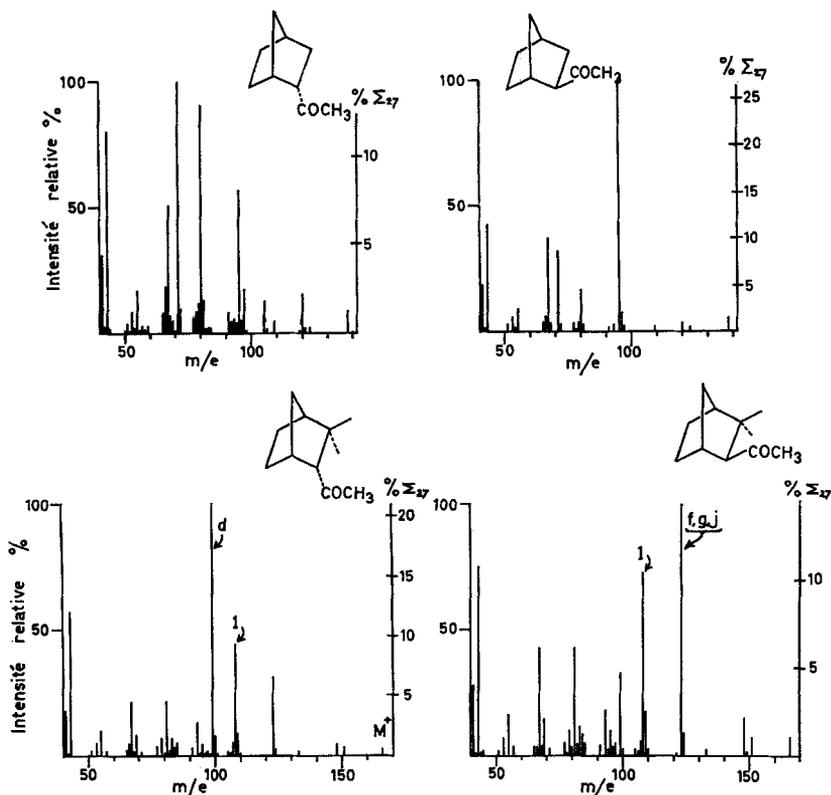


Fig. 1. Spectres de masse des acétylnorbornanes

quoique la différence soit moins prononcée que dans le cas des bromures. Déjà ce fait est inattendu, puisque nous avons considéré «l'ion moléculaire» comme espèce unique, donc **b** et **b'**. Nous ne connaissons pourtant pas la contribution de l'ion **c** à cet «ion moléculaire» de l'isomère endo, et toute contribution de **c** tendrait à diminuer k' . D'autres hypothèses sont sous-entendues dans le calcul de k et de k' , et nous devons être prudents en supposant que l'ion «norbornyle» est représenté en spectrométrie de masse par **e** et **f**, car une rupture (simultanée peut-être) de la liaison entre C-3 et C-4 avec perte du groupe acétyle (schéma 2) mènerait à un ion

²⁾ Il faut supposer que les ions norbornyle possèdent la même distribution d'énergie, qu'ils soient formés à partir des cétones exo ou endo.

(**g**, par ex.) totalement différent. Il est donc possible que nous soyons ici en présence de la situation prévue par McLAFFERTY [8]:

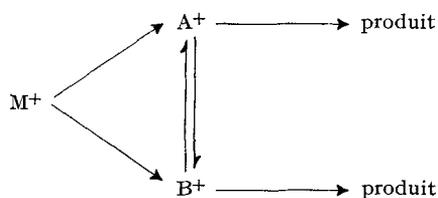
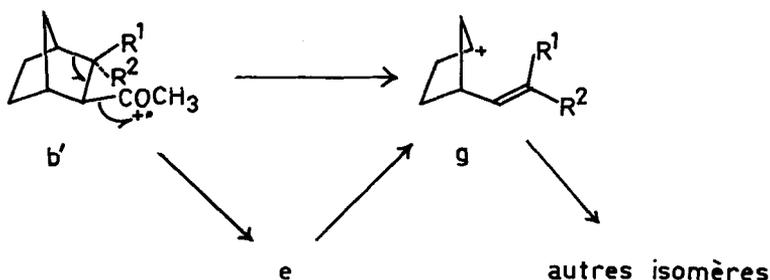


Schéma 2



Nous avons essayé d'approfondir ce problème par l'étude des cétones **3** et **4**, parce que les rapports $[M-43]^+/M^+$ sont encore plus proches dans le cas de ces deux isomères (voir Fig. 1). Dans ces derniers cas, il a fallu d'abord examiner quelle proportion du fragment à m/e 123 est due à la perte de $COCH_3$ et quelle proportion représente la perte de C_3H_7 . L'examen des produits deutériés (dont la préparation est décrite plus loin) **5** et **6** (Fig. 2) a démontré qu'environ 43% dans le cas de l'isomère exo,



et 30% dans celui de l'isomère endo proviennent de la perte de $COCH_3$, ce qui nous donne³⁾ $k = 5,7$, et $k' = 3,2$. La perte du radical isopropyle peut avoir lieu par un mécanisme illustré dans le schéma 3, où la stabilité de l'ion **j** fournit l'impulsion pour déclencher la réaction. La similitude entre k et k' dans ce cas pourrait très bien s'expliquer par la formation de l'ion **g** selon le schéma 2, cette formation étant indépendante de la stéréochimie du groupe acétyle. Nous avons aussi travaillé au

³⁾ L'effet isotopique a été négligé ici, mais ne peut pas être assez marqué pour réfuter notre raisonnement.

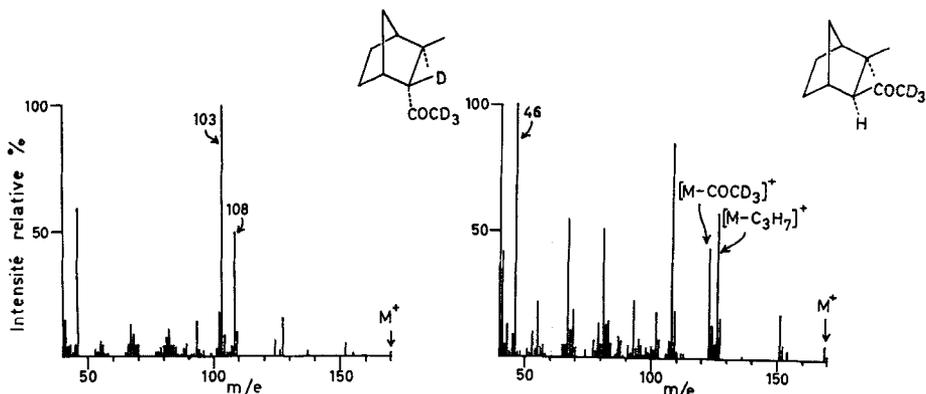
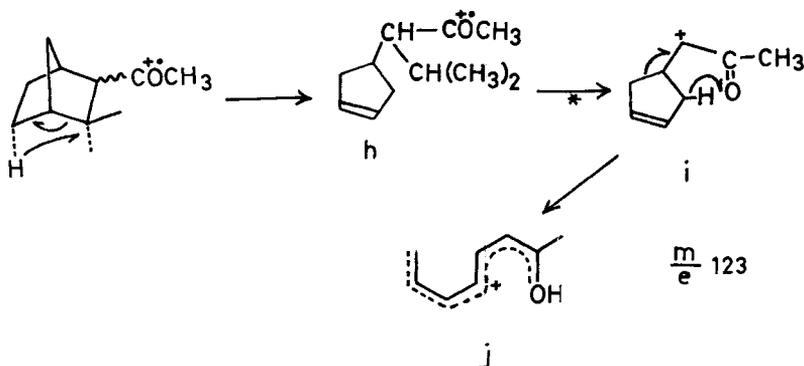


Fig. 2 Spectres de masse des acétylnorbornanes deutériés

Schéma 3



moyen d'électrons de plus faible énergie, dans l'espoir d'éliminer la voie du schéma 3. Nous avons trouvé pour le fragment à m/e 123 un potentiel d'apparence de 10,3 eV dans le cas de l'isomère endo (3) et de 10,5 eV pour l'isomère exo (4)⁴, mais l'examen des cétones deutériées (5 et 6) a montré que les fragments dus à la perte de COCD_3 ou de C_3H_7 , avaient pratiquement le même potentiel d'apparition, l'importance relative des deux fragments restant la même pour toute énergie des électrons de bombardement.

Suivant le schéma 3, nous pouvons nous attendre à ce que le transfert d'un hydrogène en position 6-endo à 2-endo (ou 5-endo à 3-endo) avec rupture du cycle soit toujours une possibilité d'atténuation de tension. Effectivement les deux possibilités semblent se réaliser, c'est-à-dire qu'en plus de la transformation du schéma 3 a lieu un transfert d'hydrogène sur le carbone porteur de l'acétyle (schéma 4), ce qui donne l'ion **k** (qui correspond à **h** du schéma 3) qui, par une réaction de MCLAFFERTY, transfère un deuxième hydrogène pour perdre l'énol d'acétone comme molécule

⁴) Notre appareil ne peut pas fournir de chiffre exact, pour ces potentiels parce que la source est trop chaude, v. [9], référence qui donne un excellent résumé des effets d'énergie cinétique des molécules sur leur spectre de masse.

neutre. Nous avons écrit **1** pour la structure de l'ion qui en résulte, mais la forme adoptée sera certainement stabilisée par une conjugaison plus étendue. La scission selon le schéma 4 est généralement plus facile avec des substituants acyle endo; peut-être devrions-nous dans ces cas écrire un ion-radical **k'** qui aboutirait à **c** ou **k**.

Des différences analogues se retrouvent dans les spectres de masse des aldéhydes **7** et **8** (Fig. 3), où seul le carbonyle endo (**8**) donne des produits provenant d'une réaction directe de McLAFFERTY d'après le schéma 1.

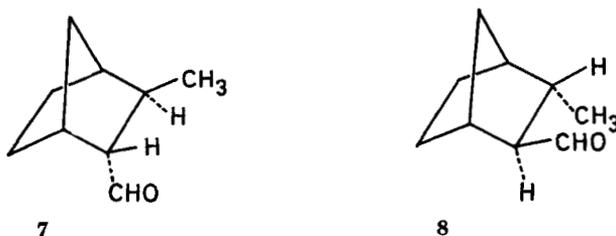


Schéma 4

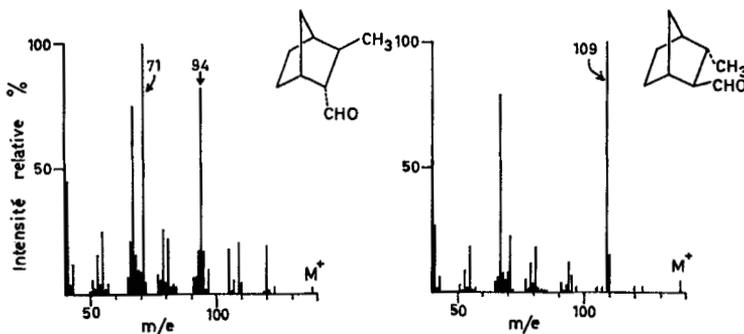
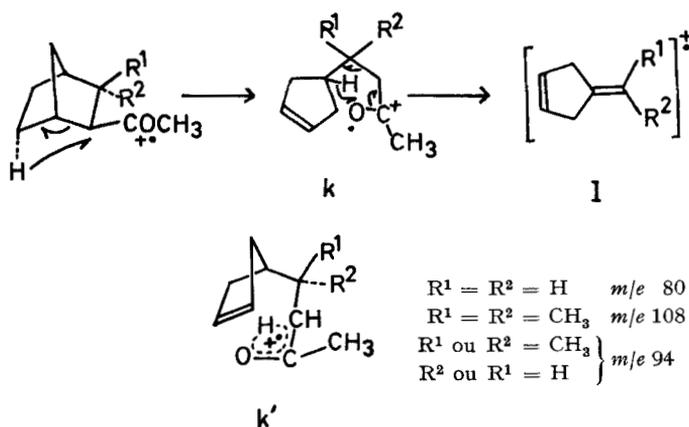


Fig. 3. Spectres de masse des formylbornanes

Dans tous les acylnorbornanes examinés, il y a un fragment qui correspond à la perte d'eau. Aucun des hydrogènes en question ne vient des positions voisines du carbonyle (d'après Fig. 2) dans les composés méthylés (3 et 4). Le potentiel d'apparition très bas de l'ion $[M-18]^+$ (8,3 eV) indiquerait une structure aromatique, peut-être du genre tropylium substitué.

Des transferts d'un hydrogène endo (schémas 3 et 4) ne sont plus possibles si la position endo est bloquée par un groupe méthyle. Ainsi (Fig. 4) l'exo-isocamphanone (9) et l'endo-isocamphanone (10) ont des spectres de masse très différents, la seule explication possible étant la présence dans l'exo et l'absence dans l'endo d'un hydrogène en position endo.

Le composé exo peut ainsi donner un ion **m** qui correspond à **h** et **k**, qui ensuite subit le réarrangement normal, et il en résulte les ions **n** et **o**⁵⁾, tandis que l'endo-

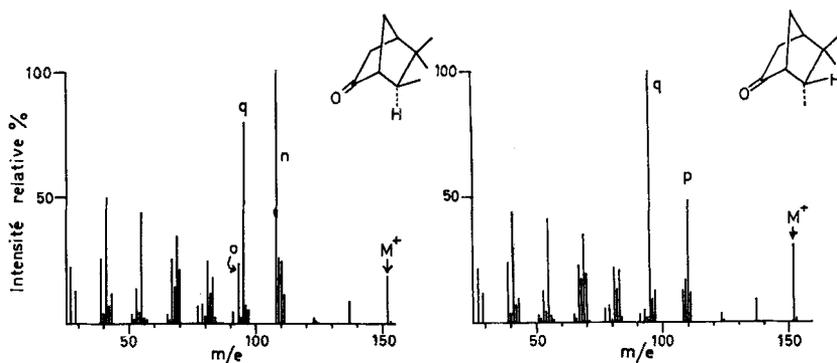
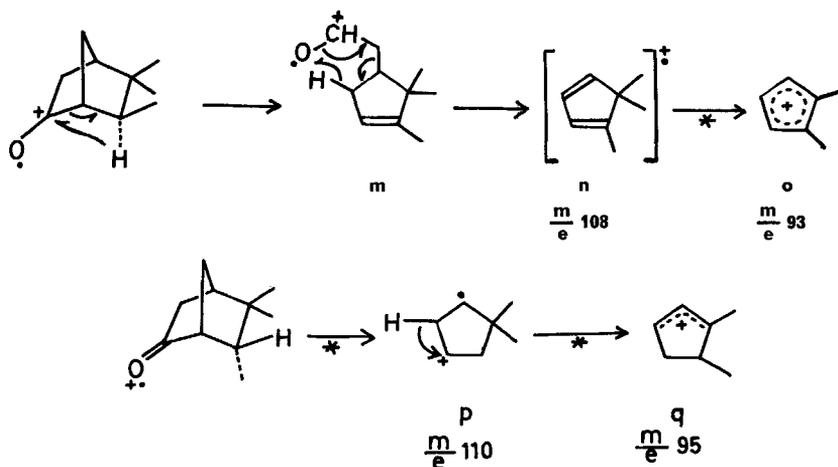


Fig. 4. Spectres de masse d'endo et d'exo-isocamphanone

Schéma 5

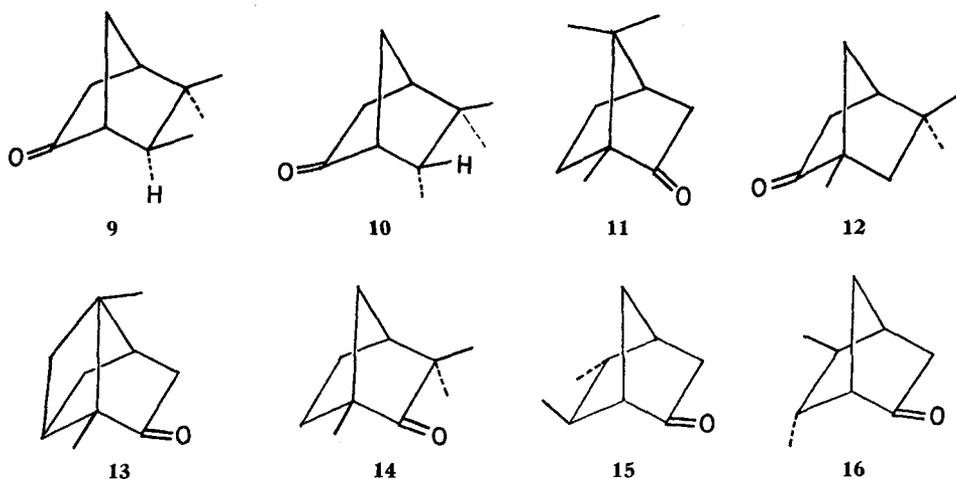


⁵⁾ Nous avons adopté pour ces ions **n** et **o** une représentation commode mais probablement non conforme à la réalité, surtout par le fait qu'un cation cyclopentadiényle comme **o** n'obéit pas à la règle de HÜCKEL.

isocamphanone doit soulager la tension par la perte de cétène, d'où la formation des ions **p** et **q** à deux unités de masse plus élevée que **m** et **n** (schéma 5). Il n'y a pas d'indication de transfert notable d'un groupe méthyle.

Ainsi se confirme la voie suggérée par WEINBERG & DJERASSI [10] pour la genèse du fragment à $[M-44]^+$ dans le spectre du camphre (**11**), fragment que nous trouvons d'ailleurs dans toutes les norbornanones où l'hydrogène endo est disponible. Là où il n'y a pas d'hydrogène endo, la scission de la molécule est contrôlée par la tension qui peut être allégée par perte d'une molécule de cétène.

Le tableau montre que le fragment qui correspond à **n**, avec double transfert d'hydrogène, est le fragment le plus important du spectre de masse de l'isofenchone (**12**) et de celui des deux cétones **15** et **16**, mais non du carvonecamphre (**13**) ni de la fenchone (**14**) ni du camphre (**11**) (malgré son existence en quantité réduite). Dans le cas du carvonecamphre⁶⁾, le système est très tendu [11], l'hydrogène endo à transférer est plus éloigné, et l'ion qui correspondrait à **m** aurait une autre liaison à scinder pour contrevenir à la règle de BREDT.



Plus difficile à comprendre est le comportement de la fenchone (**14**). Nous considérons que la présence d'un méthyle en C-1 empêche partiellement le transfert d'hydrogène du C-6 au C-2, mais que l'autre possibilité expliquée par le schéma 6 peut se réaliser, à savoir le transfert du C-5 au C-3. L'ion **r** qui en résulte ne peut évidemment pas prendre part à un réarrangement de MCLAFFERTY, et subit la simple scission en α . Le petit fragment isolé à m/e 109 (**t**) est bien en accord avec cette hypothèse. Dans le cas du camphre [10], C-6 et C-2 sont un peu plus rapprochés que dans la fenchone, ce qui explique la légère augmentation du double transfert, mais ce dernier est toujours défavorisé par la présence du méthyle en C-1. De plus, il semble que le transfert C-5 à C-3 ne soit pas aussi favorable que l'élimination successive de cétène et de méthyle, comme nous l'avons trouvé également pour l'endo-isocamphanone (**10**).

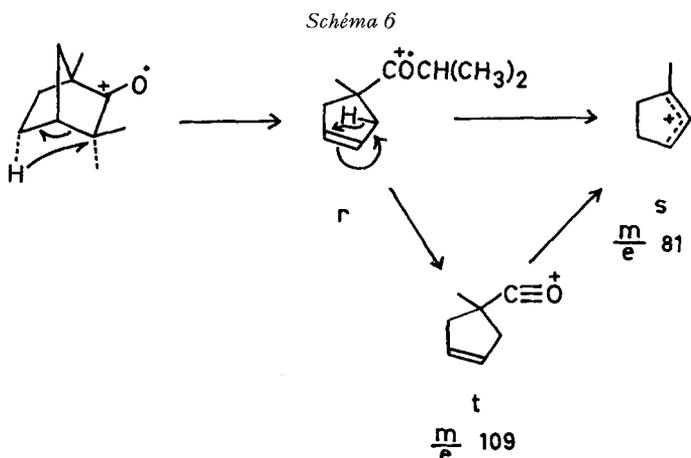
⁶⁾ Pour la chimie du carvonecamphre v. [11].

% Σ_{27} (corrigés pour la présence d'isotope naturel)

Cétone	M^+	% Σ_{27} (corrigés pour la présence d'isotope naturel)					
		[M-COCH ₂] ⁺ [M-COCH ₂] ₂ -CH ₃ ⁺		[M-CHOCH ₂] ⁺	[M-CH ₂ OCH ₂] ⁺ [M-CH ₂ OCH ₂ -CH ₂] ⁺		
		sans transfert de H		un H	transfert de deux H		
Fenchone	(14)	4,4	<1	<1	35,5	4,3	<1
Isofenchone	(12)	4,7	<1	6,0	6,7	10,7	3,2
Camphre	(11)	4,6	1,7	15,0	3,8	6,3	1,5
Exo-isocamphanone	(9)	2,9	2,8	11,0	2,6	13,0	3,1
Endo-isocamphanone	(10)	4,7	7,2	14,6	2,3	1,8	<1
Carvonecamphre ^{a)}	(13)	2,2	7,8	11,3	5,1	2,5	b)
Cétone	15	4,2	1,8	9,5	4,9	24,4	4,5
Cétone	16	5,5	1,8	10,1	7,8	13,7	2,7

a) Le fragment principal du carvonecamphre, à m/e 83, provient vraisemblablement de la carvone, selon l'inverse de sa formation photochimique [12], cette dernière ayant son fragment principal aussi à m/e 82 [13] par une réaction de rétro-DIELS (voir notre discussion de la réaction dans le cas de la pipéritone [14]).

b) Ce fragment à m/e 91 se retrouve dans presque tous les terpènes, cétones ou autres; il ne signifie rien dans le cas en considération.

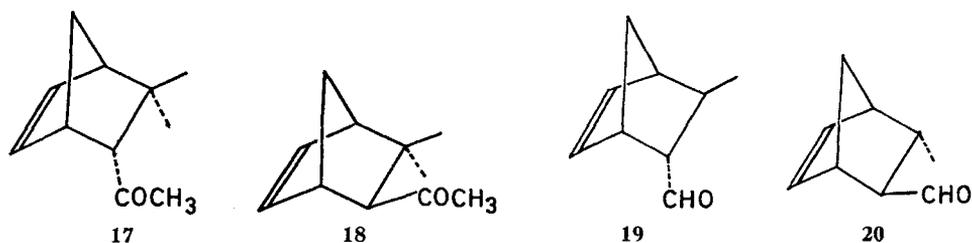


L'endo-isocamphanone (10) ne possède pas d'hydrogène en C-5. Pour déterminer si cet hydrogène pouvait aussi être transféré au carbonyle, nous avons préparé les deux isomères du *trans*-diméthyl-5,6-norcamphre (15 et 16). Les chiffres relatifs sont aussi portés dans le tableau, et il apparaît immédiatement que, malgré le fait que le double transfert d'hydrogène constitue la fragmentation la plus importante dans les deux cas, celle-ci est presque deux fois plus importante quand il s'agit d'un transfert 1,3 que quand il s'agit du transfert 1,4. De plus le transfert 1,3 de C-5 à C-3 (d'après le schéma 6) est bien plus important (16) que le même transfert 1,4 de C-6 à C-3 (15), à en juger par le transfert d'un seul hydrogène.

Préparation et deutériation des produits. Nous avons utilisé les méthodes publiées pour la préparation des acétyl- et formylnorbornanes [15] [16] [17]. Il vaut presque toujours mieux séparer les isomères exo- et endo- immédiatement après la réaction de DIELS et avant la réduction catalytique, les propriétés chromatographiques des

norbornanes isomères étant beaucoup plus semblables entre elles que celles des norbornènes (v. p. ex. [18] et [17]).

Nous apportons deux corrections aux attributions structurales dans la littérature. VAUGHAN & PERRY [15] ont supposé que l'acétyl-2-diméthyl-3,3-bicyclo[2.2.1]heptène-5 obtenu par réaction du cyclopentadiène avec l'oxyde de mesityle était principalement endo et ont ainsi attribué cette structure à une semicarbazone d'un produit saturé. Or, le mélange réactionnel contient environ 60% du produit exo (18) et le F. de la semicarbazone de VAUGHAN & PERRY laisse supposer que ces auteurs ont purifié l'isomère exo. Un cas semblable est présenté par la réaction entre le cyclopentadiène et l'aldéhyde crotonique, qui était censée donner selon DIELS & ALDER [16] un mélange de *cis*-exo-formyl-2-méthyl-3-bicyclo[2.2.1]heptène-5 et de (*trans*) endo-formyl-2-exo-méthyl-3-bicyclo[2.2.1]heptène-5 (19), et ALDER & STEIN avaient plus tard confirmé la structure de celui-ci [19]. Nous avons maintenant observé que les structures étaient toutes deux *trans*, la deuxième étant l'isomère exo-formyle-endo-méthyle (20). Toutes ces structures insaturées ont été démontrées par les spectres RMN., grâce au fait qu'une substitution carbonyle en endo différencie mieux les protons vinyliques qui sont alors responsables d'un doublet bien espacé⁷⁾. On sait que les spectres de masse des produits bicycliques de la réaction de DIELS consistent principalement en fragments dus aux produits mis en jeu dans leur formation [21] et que les isomères exo- et endo ne sont pas bien différenciés.

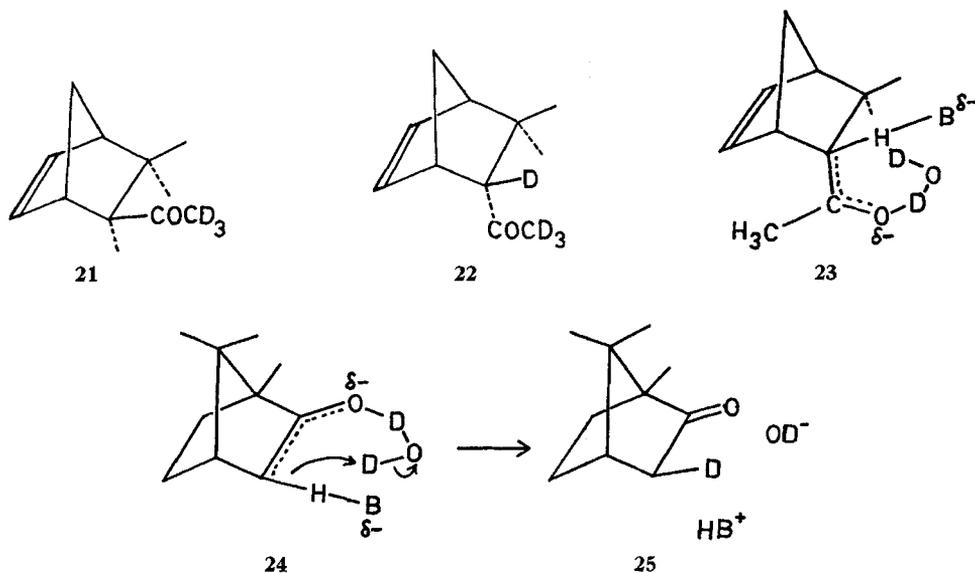


La deutériation des acétyl-2-norbornènes-5 (17 et 18) présente de l'intérêt puisqu'on pourrait supposer que l'énolisation vers le cycle bicyclohepténique est semblable à celle des norbornène-5-ones-2, qui, selon BORČIĆ *et al.* [22] ne montrent aucune spécificité de l'hydrogène échangé. En revanche, nous avons constaté [23] [24] que les norbornanones saturées, échangent l'hydrogène en exo de préférence. L'échange appliqué au mélange d'exo et d'endo-acétylnorbornènes-5 fournit effectivement les produits tétradeutériés comme prévu, mais tel n'est pas le cas avec les acétyl-2-diméthyl-3,3-norbornènes (17 et 18). L'isomère endo (17) donne principalement un composé tétradeutérié (22), mais l'isomère exo (18) livre l'analogue tri-deutérié (21). Le spectre RMN. du produit tétradeutérié confirme que le quatrième deutérium voisin de l'acétyle est bien exo puisqu'en plus de la disparition du signal de l'acétyle à 1,99 ppm⁸⁾ le doublet à 2,71 ppm ($J = 3,5$ cps) manque dans le spectre

⁷⁾ Il existe un grand nombre d'publications qui traitent de la RMN. des produits des diénoles et du cyclopentadiène. A titre d'indication seulement, citons les références [20].

⁸⁾ Tous les chiffres de RMN. cités sont pour des mesures en CCl_4 avec le tétraméthylsilane comme référence interne, à l'exception de celles faites sur le diméthylnorbornène, mentionné plus loin.

de **22**. Nous sommes amenés à conclure que l'approche de la base B pour former l'état de transition de la deutérioration doit être fortement directionnelle le long de l'axe de l'hydrogène qui va être remplacé. Nous arriverons donc à l'étape intermédiaire⁹⁾ que nous pouvons écrire **23** pour l'isomère endo **17**, ou **24** pour le camphe (11)¹⁰⁾. Les méthyles en C-7 dans ce dernier n'empêchent pas sérieusement l'approche de cette direction, comme ils le font pour une approche perpendiculaire aux orbitales π du groupe carbonyle (p. ex. dans la réduction par des hydrures métalliques, etc., voir références dans [28]). L'énol libre ne peut exister durant un temps appréciable dans les conditions utilisées, le départ de la base doit donc être pratiquement simultané à la formation du **25**, puis suivi de perte de OD^- . La spécificité pour la position exo serait donc contrôlée par la facilité d'approche de la base; elle doit



diminuer avec l'augmentation de la forme énol libre (augmentation de la concentration de dioxanne, par ex. [26]¹¹⁾ 11a).

Finalement, il est nécessaire de mentionner la préparation des *trans*-diméthyl-5,6-norcamphres (**15** et **16**). La réduction d'un mélange des *trans*-formyl-2-méthyl-3-norbornènes-5 (**19** et **20**) selon CLEMMENSEN se traduit par une décomposition étendue, avec production de l'acétate et du chlorohydrate du dicyclopentadiène, le

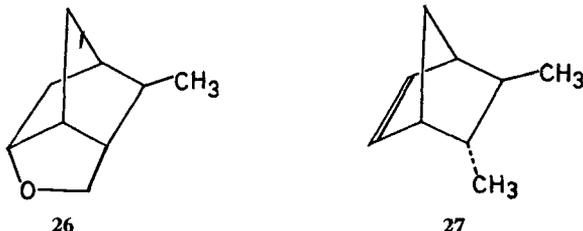
⁹⁾ Les références concernant cet état de transition se trouvent dans [25]; v. aussi [26].

¹⁰⁾ Voir aussi une discussion de CRISTOL *et al.* au sujet de différentes étapes intermédiaires possibles lors de la deutérioration en exo du norbornadiène par l'acide acétique [27].

¹¹⁾ Il est à noter que la déshydrohalogénéation des halogénures de norbornyle a lieu presque exclusivement par enlèvement de l'hydrogène exo par la base [29].

^{11a)} Le professeur A. ESCHENMOSER nous a rappelé qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une réaction qui évite l'énol libre si l'énergie de l'intermédiaire favorable (**23** ou **24**) est bien plus basse que celle de l'intermédiaire défavorable. Voir aussi une discussion des effets torsionnels dans le système norbornylique dans [26a].

seul produit présentant encore le squelette carbonique des aldéhydes de départ étant le méthyl-5-oxa-2-tricyclo-[4.2.1.0^{2,8}]nonane (**26**). En revanche, la réduction par une réaction ménagée de WOLFF-KISHNER a fourni avec un rendement moyen du *trans*-diméthyl-2,3-norbornène-5 (**27**), qui fut converti par hydroboration oxydative [30] en un mélange de deux cétones. Les structures de **27** et des deux cétones



furent élucidées grâce aux spectres de masse, puis confirmées par RMN. Il est connu que les hydrogènes endo dans de tels systèmes sont à des champs très élevés [20], et dans le cas de l'hydrocarbure (**27**) l'hydrogène endo se trouve à 0,94 ppm, au-delà même du méthyle avec lequel il est couplé et qui est caractérisé par un doublet à 1,02 ppm. Le méthyle endo donne un doublet à 0,78 ($J = 7,0$ cps) et s'accouple avec le proton exo qui se trouve vers 1,5 ppm, confondu avec le signal des hydrogènes du pont¹²). Dans le spectre RMN. d'une des cétones (celle qui avait le temps de rétention le plus court en chromatographie des gaz sur colonne polaire), le méthyle endo se trouvait à 1,00 ppm, et le méthyle exo à 1,07 ppm, tandis que dans l'autre le méthyle endo se trouvait à 0,91 et le méthyle exo à 1,08 ppm, les méthyles endo étant facilement reconnaissables grâce au couplage normal (7,0 cps) avec l'hydrogène exo. Il est normal que le changement de position du carbonyle ait un effet plus marqué sur le méthyle en endo, et nous attribuons la structure **16** à la cétone qui montrait la plus grande différence entre les déplacements chimiques des deux méthyles et qui avait le temps de rétention plus long.

Nous remercions M. MICHEL OZAINNE de son doigté expérimental. Nous exprimons également notre gratitude à notre collègue, M. E. DEMOLE, pour son échantillon d'exo-isocamphanone [31]. Nous sommes aussi très reconnaissants du soutien qui nous est accordé par M. M. STOLL et par la Direction de la maison FIRMENICH & CIE.

Partie expérimentale

Tous les spectres ont été pris dans les conditions que nous avons déjà décrites [1], à l'exception des cas mentionnés dans la partie théorique. Les F. sont corrigés.

Les *endo*- et *exo*-acétyl-2-bicyclo[2.2.1]heptènes-5 ont été préparés par la réaction entre le cyclopentadiène et la butène-3-one-2 [17], séparés par distillation et finalement purifiés par chromatographie des gaz préparative sur une colonne de carbowax. Les propriétés sont en accord avec celles publiées par DINWIDDIE & McMANUS [17], bien que nous trouvions les F. des oximes plus élevés. Nous en avons d'autre part préparé les semicarbazones (non décrites par les auteurs américains) :

¹²) Ces chiffres se réfèrent à des mesures en CDCl₃ et furent confirmés par double résonance. Pour cette détermination nous remercions vivement le Dr E. A. C. LUCKEN, CYANAMID EUROPEAN RESEARCH INSTITUTE, Cologny, Genève.

Isomère endo: $n_D^{20} = 1,4836$; $d_4^{20} = 1,004$. Oxime F. 78,5–79,5°; semicarbazone F. 190–191°, tr. N 21,79%.

Isomère exo: $n_D^{20} = 1,4831$; $d_4^{20} = 0,9982$. Oxime F. 60–61°; semicarbazone F. 175–177°, $C_{10}H_{15}ON_3$ calc. N 21,75%, tr. N 21,78%.

L'échange dans de l'eau lourde alcaline à température ambiante pendant 24 h donne dans les deux cas un produit contenant 86% d_4 , 14% d_3 .

Les *endo- et exo-acétyl-2-bicyclo[2.2.1]heptane* (**1** et **2**) ont été préparés par réduction catalytique des produits précédents purifiés. Les propriétés sont de nouveau en accord avec celles indiquées par DINWIDDIE & MCMANUS [17]. Nous ajoutons celles de l'oxime endo, non décrite précédemment:

Isomère de 1 (endo): $n_D^{20} = 1,4725$; $d_4^{20} = 0,9819$; semicarbazone F. 181,5–182,5°¹³) (F. du mélange avec l'exo-semicarbazone: 172–175°); oxime F. 102–103°, $C_9H_{15}ON$ calc. N 9,14%, tr. N 9,31%.

Isomère de 2 (exo): $n_D^{20} = 1,4727$; semicarbazone F. 183–184°¹⁴); oxime [17] F. 48,5–49,5°.

Les *endo- et exo-acétyl-2-diméthyl-3,3-bicyclo[2.2.1]heptène-5* (**17** et **18**) ont été préparés d'après les conditions de VAUGHAN & PERRY [15]. La fraction à Eb. 87–88°/10 Torr se compose d'environ 60% de produit exo et 40% de produit endo, qui furent séparés par chromatographie gazeuse, selon laquelle l'isomère exo possède le temps de rétention le plus court sur carbowax.

Isomère de 17 (endo): $n_D^{20} = 1,4820$; $d_4^{20} = 0,9773$. Semicarbazone F. 234–235° (déc.); tr. N 19,95%.

Isomère de 18 (exo): $n_D^{20} = 1,4822$; $d_4^{20} = 0,9793$. Semicarbazone F. 215–217°; $C_{12}H_{19}ON_3$ calc. N 18,99%, tr. N 19,26%.

Les *endo- et exo-acétyl-2-diméthyl-3,3-bicyclo[2.2.1]heptanes* (**3** et **4**) ont été préparés par réduction en présence de palladium sur charbon actif dans l'alcool des composés (**17** et **18**) précédents purifiés. Ils ont pratiquement le même temps de rétention en chromatographie des gaz sur carbowax et sur huile de silicone, mais les semicarbazones sont bien différenciées:

Semicarbazone de 3 (endo): F. 208–209°; tr. N 19,59%.

Semicarbazone de 4 (exo): F. 227–229° (déc.); $C_{12}H_{21}ON_3$ calc. N 18,82%, tr. N 18,17%.

Echange, dans D₂O alcalin, des acétyl-2-diméthyl-3,3-bicyclo[2.2.1]heptènes-5. L'échange est effectué en dioxanne-eau lourde (40–60) en présence d'une trace de deutéroxyde de sodium [24], sur la fraction à Eb. 87–88°/10 Torr obtenue directement dans la réaction entre le cyclopentadiène et l'oxyde de mésityle [15]. On chauffe 3 min à 60°, puis on laisse reposer 3 jours à température ambiante. Dans ces conditions, on obtient environ 50% de chaque isomère de pureté isotopique suivante: isomère endo (**5**) 14% d_5 , 71% d_4 , 15% d_3 ; isomère exo (**6**) 15% d_4 , 78% d_3 , 7% d_2 , mesurés, dans le cas de l'exo, sur le fragment à M-15.

Exo-formyl-2-endo-méthyl-3-bicyclo[2.2.1]heptène-5 et *endo-formyl-2-exo-méthyl-3-bicyclo[2.2.1]heptène-5*. Le mélange des produits a été préparé à partir du cyclopentadiène et de l'aldéhyde crotonique [16], et les produits ont été séparés par chromatographie des gaz ou par cristallisation des semicarbazones. Les produits sont déjà décrits [16] à l'exception des spectres de RMN.

Isomère endo-formyl-exo-méthyle (**19**), rdt. 41% du mélange réactionnel. Spectre de RMN: CH_3-CH 1,17 (doublet, $J = 7$ cps) H (endo) env. 1,72 (multiplet), H (exo) 2,23 (deux doublets, $J = 2,5$ et $5,5$ cps), $-CH=CH-$ deux groupes de quatre lignes autour des 6,03 et 6,26 ppm. Semicarbazone: F. 180–181°.

Isomère exo-formyl-endo-méthyle (**20**), rdt. 21% du mélange réactionnel. Spectre de RMN.: CH_3-CH 0,88 (doublet, $J = 7$ cps); H (endo) 1,56 (deux doublets, $J = 2,5$ et $4,5$ cps), H (exo) env. 2,4 (multiplet), $-CH=CH-$ 6,22 ppm. Semicarbazone: F. 174–176° (F. d'un mélange des semicarbazones des deux isomères 152–163°).

L'*exo-formyl-2-endo-méthyl-3-bicyclo[2.2.1]heptane* et l'*endo-formyl-2-exo-méthyl-3-bicyclo[2.2.1]heptane* ont été préparés par réduction catalytique des composés précédents purifiés. Les produits sont déjà décrits [16], le **20** comme «*cis-formylméthyle*».

¹³) BERSON & SUZUKI trouvent F. 179–180° [33].

¹⁴) STOCKMANN trouve F. 181,5–182,5° [32], BERSON & SUZUKI trouvent F. 182–183° [33].

Isomère exo-formyl-endo-méthyle (7), semicarbazone F. 166–167°.

Isomère endo-formyl-exo-méthyle (8), semicarbazone F. 178–179,5°.

Réduction des aldéhydes 19 et 20 selon CLEMMENSEN. On lave à l'acide acétique l'amalgame obtenu avec 100 g de laine de zinc, 7,5 g de chlorure de mercure, 5 ml d'acide chlorhydrique (conc.) et 125 ml d'eau, et on ajoute 160 ml d'acide acétique, 40 ml d'acide chlorhydrique (conc.) et 45 g du mélange des aldéhydes (**19**, **20**). Lorsqu'on chauffe, le mélange devient violet; après dix min. on le verse dans l'eau et on extrait le produit dans le pentane. Après lavage et distillation on obtient 5,9 g d'une huile Eb. 96–104°/10 Torr, qui, d'après la chromatographie des gaz sur carbowax, se compose principalement du chlorure et de l'acétate du dicyclopentadiène (identiques aux produits authentiques préparés à partir du dicyclopentadiène). Environ 10% d'un produit moins polaire est identifié comme étant le *méthyl-5-oxa-2-tricyclo[4.2.1.0^{2,8}]nonane (26)* de par ses spectres de RMN. et de masse. Spectre de RMN.: CH₃-CH 0,98 ppm (doublet, *J* = 5,5 cps), CH₂-O 3,59 et 3,63 ppm, CH (exo)-O 4,21 (3–4 lignes, *J* = 6–7). Spectre de masse: *m/e* 94 (100%), 55 (93%), 69 (80%), 82 (73%), 41 (58%), 138 (ion moléculaire 57%), 79 (55%), 67 (45%), 39 et 95 (44%), 81 (42%), 93 (34%).

Trans-diméthyl-2,3-bicyclo[2.2.1]heptène-5 (27). On chauffe à reflux pendant 30 min. 40 g d'un mélange des formyl-2-méthyl-3-bicyclo[2.2.1]heptène-5 isomères avec 50 g d'hydrate d'hydrazine et 250 ml d'éthylène-glycol (temp. env. 130°) puis on ajoute 50 g d'hydroxyde de potassium dans un peu d'eau. On distille lentement pendant 1 h et on extrait le distillat avec du pentane pour obtenir, après les lavages habituels, 39 g de produit brut, dont 17,5 g distillent à 72–74°/90 Torr. Ce produit fournit pratiquement un seul pic en chromatographie gazeuse (colonne de carbowax). Spectre de masse: *m/e* 66 (100%), *m/e* 39 (6%), *m/e* 122 (2,5%) et d'autres fragments à *m/e* 41, 56, 65, 77, 79, 91, 93, 107 (1–5%). Le spectre de RMN. est discuté dans la partie théorique.

Les trans-diméthyl-5,6-bicyclo[2.2.1]heptanones-2 (d'après [31]). Dans un mélange de 1,6 g de borohydrure de sodium et de 17,2 g de *trans*-diméthyl-2,3-bicyclo[2.2.1]heptène-5 dans 70 ml de diglyme sec, on introduit à la température ambiante et en l'espace d'une heure, 8,1 g d'éthérate de trifluorure de bore (fraîchement distillé) dans 8,5 ml de diglyme. Au bout d'une heure supplémentaire on détruit l'excès de borohydrure avec 7,0 ml d'eau, puis on introduit 31,0 g de dichromate de sodium dissous dans 23 g d'acide sulfurique et 130 ml d'eau. On chauffe 2 h à reflux et après refroidissement, on extrait au pentane. Après les lavages habituels, on concentre et on distille pour avoir 10,0 g à Eb. 74–94°/25 Torr. On sépare les deux isomères par chromatographie gazeuse sur une colonne de carbowax.

Endo-méthyl-5-exo-méthyl-6-bicyclo[2.2.1]heptanone-2 (15). Temps de rétention plus court. C₉H₁₄O tr. C 77,82 H 10,52%.

Semicarbazone de 15: F. 205–206°.

Exo-méthyl-5-endo-méthyl-6-bicyclo[2.2.1]heptanone-2 (16). Temps de rétention plus long. C₉H₁₄O calc. C 78,26 H 10,21%, tr. C 78,41 H 10,33%.

Semicarbazone de 16: F. 175–176°. C₁₀H₁₇ON₃ calc. N 21,52%, tr. N 20,85%.

SUMMARY

Some simple rules for predicting the transfer of endo hydrogens in the mass spectra of norbornane carbonyl derivatives are proposed. Transfers from C-6 to C-2 generally occur, but are repressed if a methyl group is on C-1. Transfers from C-5 to C-2 can occur, but are less favorable than 1–3 transfers. Endo-2-acetylnorbornanes undergo a γ -hydrogen transfer from C-5 with ring fission.

An explanation is provided for the very large difference in rate of ring deuteration between exo- and endo-2-acetyl-3,3-dimethylnorborn-5-ene.

FIRMENICH & CIE
Laboratoires de Recherches, Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] 9^e Communication: B. WILLHALM & A. F. THOMAS, *Helv.* **50**, 383 (1967).
[2] F. W. McLAFFERTY, *Analyt. Chemistry* **31**, 82 (1959).
[3] C. DJERASSI & L. TÖKES, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 536 (1966).
[4] K. BIEMANN, «Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications», p. 148, McGraw-Hill, New York 1962.
[5] H. FRITZ, H. BUDZIKIEWICZ & C. DJERASSI, *Chem. Ber.* **99**, 35 (1966).
[6] D. C. DEJONG & S. R. SHRADER, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3881 (1966).
[7] M. M. BURSEY & F. W. McLAFFERTY, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 529 (1966).
[8] M. M. BURSEY & F. W. McLAFFERTY, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 4484 (1966); **89**, 1 (1967).
[9] G. SPITELLER & M. SPITELLER-FRIEDMAN, *Angew. Chem.* **78**, 494 (1966).
[10] D. S. WEINBURG & C. DJERASSI, *J. org. Chemistry* **31**, 115 (1966).
[11] J. MEINWALD, R. A. SCHNEIDER & A. F. THOMAS, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 70 (1967) et les publications antérieures des deux premiers auteurs.
[12] G. CIAMICIAN & P. SILBER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41**, 1928 (1908); G. BÜCHI & I. M. GOLDMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4741 (1957).
[13] E. VON SYDOW, *Acta chem. scand.* **78**, 1099 (1964).
[14] A. F. THOMAS, B. WILLHALM & J. H. BOWIE, *J. chem. Soc.* **1967**, B 0000.
[15] W. R. VAUGHAN & R. PERRY, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5355 (1952).
[16] O. DIELS & K. ALDER, *Liebigs Ann. Chem.* **470**, 62 (1929).
[17] J. G. DINWIDDIE & S. P. McMANUS, *J. org. Chemistry* **30**, 766 (1965).
[18] J. A. BERSON & A. REMANICK, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1749 (1964).
[19] K. ALDER & G. STEIN, *Liebigs Ann.* **514**, 197 (1934).
[20] J. MEINWALD, Y. C. MEINWALD & T. N. BAKER, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4074 (1964); P. LASZLO & P. VON R. SCHLEYER, *ibid.* **86**, 1171 (1964); J. PAASIVIRTA, *Suomen Kem.* **38 B**, 130 (1965); J. C. DAVIS & T. V. VAN AUKEN, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3900 (1965).
[21] S. J. CRISTOL, R. A. SANCHEZ & T. C. MORRILL, *J. org. Chemistry* **31**, 2738 (1966).
[22] J. M. JERKUNICA, S. BORČIĆ & D. E. SUNKO, *Tetrahedron Letters* 4465 (1965).
[23] A. F. THOMAS & B. WILLHALM, *Tetrahedron Letters* 1309 (1965).
[24] A. F. THOMAS, R. A. SCHNEIDER & J. MEINWALD, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 68 (1967).
[25] H. SCHECHTER, M. J. COLLIS, R. DESSY, Y. OKUZUMI & A. CHEN, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2905 (1962).
[26] J. WARKENTIN & O. S. TEE, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 5540 (1966).
[26a] P. VON R. SCHLEYER, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 701 (1967).
[27] S. J. CRISTOL, T. C. MORRILL & R. A. SANCHEZ, *J. org. Chemistry* **31**, 2719 (1966).
[28] E. L. ELIEL, «Stereochemistry of Carbon Compounds», McGraw-Hill, New York 1962.
[29] J. K. STILLE, F. M. SONNENBERG & T. H. KINSTLE, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 4922 (1966).
[30] H. C. BROWN & C. P. GARG, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2951 (1961).
[31] E. DEMOLE, *Helv.* **47**, 319 (1964).
[32] J. STOCKMANN, *J. org. Chemistry* **29**, 245 (1964).
[33] J. A. BERSON & S. SUZUKI, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4088 (1959).