

99. Transferts d'hydrogènes dans les cations radicaux éthylène-acétals dérivés de cyclopentanones et cyclohexanones

par H. E. Audier*, J. C. Tabet et M. Fetizon

Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau Cedex

(6.XI.84)

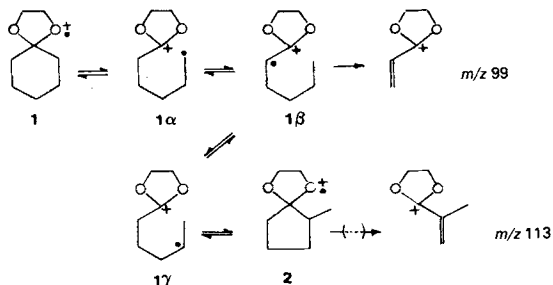
Hydrogen Transfer during Decompositions of Molecular Ions of Acetals Derived from Substituted Cyclopentanones and Cyclohexanones

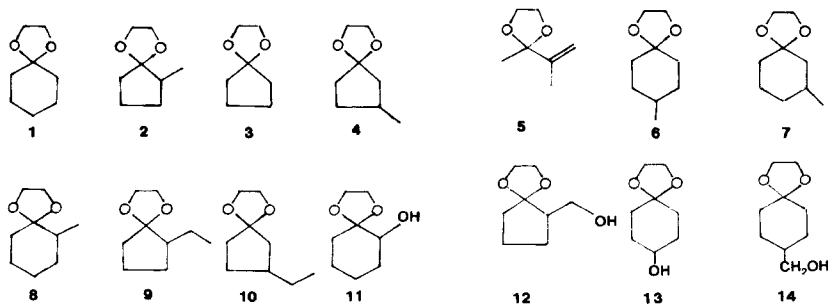
The isomerisation process of ethylene-acetal radical ions of low internal energy has been reinvestigated in more detail. The ring contraction of cyclohexane derivatives into methylcyclopentanes is quite general for these ions. The relative rates of $[1, n]$ H transfers to the C free radical resulting from C–C cleavage α to the acetal group plays the most important part in the mechanism.

Introduction. – La fragmentation sous impact électronique des systèmes cyclohexaniques [1] – notamment des éthylènes-acétals dérivés de cétones cycliques [2] – a fait l'objet de nombreuses études dans des conditions d'énergie interne différentes. Les fragmentations dominantes des ions moléculaires conduisent à des ions du type $[M-C_nH_{2n+1}]^+$. Ces ions résultent, soit de la décomposition directe de la molécule initiale par clivage de deux liaisons C–C et d'un transfert d'hydrogène soit d'une isomérisation préalable de l'ion moléculaire (*Schéma 1*). Ainsi, la présence d'un fragment m/z 113 $[M-C_2H_5]^+$ dans le spectre à 70 eV de l'éthylène-acétal de la cyclohexanone **1** a été interprétée par une isomérisation moléculaire de **1** en acétal de la méthyl-2 cyclopentanone **2** (*Schéma 1*). Enfin, les vitesses relatives des réactions d'isomérisation – comparées à celles des réactions de dissociation – augmentent quand l'énergie interne des ions moléculaires diminue [2].

L'étude des fragmentations unimoléculaires d'ions de faible énergie interne suffisamment stables pour n'être pas décomposés dans la source, a donc été effectuée dans ce travail afin de préciser les facteurs déterminant le processus d'isomérisation et les vitesses

Schéma 1





relatives des transferts 1,2, 1,3, 1,4 et 1,5 d'un atome d'hydrogène sur un carbone de type radicalaire. A cette fin, les éthylène-acétals **1** à **14** ont été étudiés ainsi que leurs dérivés deutériés.

Résultats. – 1. *Fragmentation de l'éthylène-acétal de la cyclopentanone.* Le spectre MIKE de l'ion $[M]^+$ **3** (Tableau 1) présente uniquement un fragment intense à m/z 99 $[M-C_2H_5]^+$. Cet ion correspond aussi au pic de base du spectre conventionnel à 70 eV.

Tableau 1. Spectres MIKE des composés **1** à **13** (entre parenthèses: spectres obtenus en 1^{re} région libre de champ (RLC) par balayage B/E)

	85	87	89	96	99	100	113	115	127	128	129	130	140
1	–	–	–	–	3 (11)	–	97 (89)	–	–	–	–	–	–
2	–	–	–	–	3 (11)	–	97 (89)	–	–	–	–	–	–
3	–	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–	–	–
4	–	–	–	–	35 (45)	–	65 (55)	–	–	–	–	–	–
6	–	–	–	–	9	–	–	–	91	–	–	–	–
7	–	–	–	–	0,5	–	99	–	0,5	–	–	–	–
8	–	–	–	–	0,5	–	83,5	–	16	–	–	–	–
9	–	–	–	–	0,5	–	81,5	–	18	–	–	–	–
10	–	–	–	–	12	–	–	–	88	–	–	–	–
11	13	–	< 0,5	< 0,5	2,5	–	33	16	–	3,5	18	3,5	–
12	12	–	< 0,5	< 0,5	13,5	–	31,5	16,5	–	2,5	20	3	–
13	0,5	4	1	12,5	46,5	5,5	1	1	–	< 0,5	24	1	2,5

Le Tableau 2 montre que le pic m/z 99 est totalement déplacé à m/z 100 dans le spectre MIKE de l'ion moléculaire du dérivé deutérié **3a**. Dans celui de **3c** les intensités respectives des pics m/z 99, 100 et 101 sont dans les rapports 51:25:24.

Sous collisions, les ions moléculaires des acétals deutériés **3a** et **3c** se décomposent en conservant les répartitions isotopiques observées pour les dissociations spontanées. Ainsi l'ion m/z 99 se forme avec rétention totale d'un H–C(2) ou H–C(5): les atomes d'hydrogènes en ces positions ne s'échangent pas avec les H–C(3) ou H–C(4) (dérivés deutériés **3a** et **3b**). Il n'y a pas non plus échange entre les H–C(2) et H–C(5): un échange statistique entre les atomes d'hydrogènes en ces positions conduirait pour le dérivé deutérié **3c** à une répartition des intensités des pics à m/z 99, 100 et 101 de 37,5:50:12,5, ce qui est en contradiction avec l'expérience (Tableau 2).

Tableau 2. *Déplacement des pics dans les spectres MIKE (entre parenthèses: spectres B/E)*

	[M–C ₃ (H, D) ₇] ⁺				[M–C ₂ (H, D) ₅] ⁺					Répart. statist. calculées				
	99	100	101	102	113	114	115	116	117	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	
1a (D ₄ -2,2,6,6)	9 (13)	44 (49)	38 (43)	9 (7)	1	12	35	50	2	H ₄ D ₄	7	43	43	7
1b (D ₃ -2,2,6)	18	55	26	1	9	30	53	8	–	H ₅ D ₃	18	53	27	2
1c (D ₂ -3,3)	34	48	18	–	56	38	6	–	–	H ₆ D ₂	36	53	11	–
1d (D ₂ -4,4)	100	–	–	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–	–
2a (D ₃ -6,6,6)	20	51	25	4	4	24	43	27	–	H ₅ D ₃	18	53	27	2
2b (D ₃ -2,5,5)	16 (19)	49 (43)	31 (33)	4 (5)	28 (31)	54 (50)	17 (18)	1 (1)	–	H ₅ D ₃	18	53	27	2
2c (D ₆ -2,5,5,6,6,6)	–	16	49	35	–	3	24	73	–	H ₂ D ₆	–	11	53	36
3a (D ₄ -2,2,5,5)	–	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3b (D ₃ -2,2,5)	25,5	74,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3c (D ₂ -2,3)	51 (52)	25 (24)	24 (24)	–	–	–	–	–	–	H ₂ D ₂	37,5	50	12,5	–
4a (D ₄ -2,2,5,5)	3	91	3	3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
6a (D ₄ -2,2,6,6)	10	50	36	4	–	–	–	–	–	H ₄ D ₄	7	43	43	7
6b (D ₃ -7,7,7)	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
7a (D ₄ -2,2,6,6)	18	48	32	2	–	–	–	–	–	H ₆ D ₄	16	50	30	3
7b (D ₃ -7,7,7)	46	52	2	–	–	–	–	–	–	H ₇ D ₃	29	52	17	–
10a (D ₃ -7,7,7)	30	55	15	–	–	–	–	–	–	H ₇ D ₂	41	50	8	–
10b (D ₅ -6,6,7,7,7)	4	32	46	18	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
13a (D ₄ -2,2,6,6)	4	12	71	13	–	–	–	–	–	H ₄ D ₄	7	43	43	7
14a (D ₂ -7,7)	61	39	–	–	–	–	–	–	–	H ₈ D ₂	46	46	6	–

Enfin, aucun effet isotopique lié au transfert d'hydrogène (**3b** et **3c**) n'est observé.

2. *Fragmentation de l'éthylène-acétal de la cyclohexanone 1 et de la méthyl-2-cyclopentanone 2.* a) Les spectres MIKE (fragmentation dans la deuxième région libre de champ) de **1** et **2** sont pratiquement identiques et correspondent à la formation de deux ions $[M-C_2H_3]^+$ (m/z 113) et $[M-C_2H_7]^+$ (m/z 99) (Tableau 1) dont la largeur des pics ont les valeurs de $T_{0,5}$ identiques pour ces deux composés. Il en va de même des spectres obtenus par balayage combiné B/E (fragmentations métastables dans la première région libre de champ). Les spectres de collisions de **1** et **2** (Tableau 3) sont également très proches mais diffèrent nettement de celui de **4**.

Tableau 3. *Spectres MIKE/CAD des ions moléculaires des éthylène-acétals isomères 1, 2 et 4*

	39	41	45	53	55	59	68	69	73	81	99	113	127
1	1,3	3,0	0,4	0,6	4,3	0,9	0,6	4,2	1,6	0,5	26,5	56,0	–
2	1,2	2,7	0,5	0,9	4,5	0,6	0,6	4,8	1,8	1,0	29,4	52,0	–
4	0,8	0,6	0,4	0,2	1,3	1,4	–	1,9	0,6	3,2	47,0	39,5	3,1

Enfin, les spectres MIKE/CAD des ions m/z 113 provenant de **1**, **2** ou **5** sont similaires et se distinguent de celui découlant de **4** confirmant ainsi la structure ramifiée de l'ion m/z 113 proposée dans le Schéma 1 (Tableau 4).

b) Les spectres des composés deutériés (Tableau 2) montrent que certains atomes d'hydrogène s'échangent avant dissociation de **1** et **2**:

Tableau 4. Spectres^{a)} de décompositions induites par collision dans la 2^e région libre de champ (MIKE/CAD) des ions m/z 113 produits par décomposition dans la source des ions moléculaires isomères **1**, **2** et **4** et du composé **5**

Ions fragments (m/z) (zones métastables)	Spectres MIKE/CAD			
	1	2	4	5
37	0,8	1,0	0,5	0,9
38	0,9	1,0	0,5	0,15
39	7,6	6,8	1,8	7,7
40	0,9	2,0	0,6	0,3
41	16,2	14,7	2,1	14,3
42	1,0	0,3	0,4	0,3
43	–	0,2	0,8	–
53	2,3	2,0	0,6	1,1
54	0,9	1,0	0,5	0,5
55	3,0	2,6	1,3	2,5
67	1,4	1,5	1,1	0,2
68	5,0	5,2	2,0	3,5
69	38,2	37,5	59,0	38,5
70	–	–	2,1	–
71	–	1,5	1,5	1,6
84	–	–	–	–
85	3,8	4,5	2,9	4,9
86	1,0	0,8	0,2	1,5
89	–	1,2	1,5	1,0
97	0,3	1,2	11	0,9
98	2,2	2	0,2	3,2
111	0,6	1	1,2	1,2
112	13,4	12	18,1	12,6

^{a)} Les spectres sont normalisés à 100 % du courant ionique total et la reproductibilité est d'environ $\pm 0,8$ % de la valeur absolue pour les signaux $> 5\%$; pour ceux inférieurs, l'erreur est supérieure.

– pour **1**, seuls les atomes d'hydrogènes en position 4 ne sont pas impliqués;
 – la formation de l'ion m/z 99 est précédée d'un échange rapide des atomes d'hydrogène en positions 2, 3, 5 et 6 pour **1**, 2, 4, 5 et 6 et pour **2** comme le prouve la comparaison du rapport des intensités des pics m/z 99, 100, 101 et 102 avec celui obtenu par un calcul statistique (Tableau 2). Cette bonne concordance illustrée par la similitude des répartitions observées pour les trois dérivés trideutériés **1b**, **2a** et **2b**, indique que là encore, aucun effet isotopique n'est observé;
 – la formation de l'ion m/z 113 est certes précédée d'échanges des atomes d'hydrogène mais ceux-ci ne correspondent à aucune répartition statistique. Ainsi le pic à m/z 116 a une intensité significative dans le spectre de **2a** et négligeable dans celui de son isomère **2b**. L'inverse est observé pour le fragment à m/z 113.

3. Fragmentation des éthylène-acétals de cyclohexanones substituées. Le Tableau 1 montre tout d'abord que les spectres MIKE des acétals dérivés de la méthyl-2- et de la méthyl-3-cyclopentanone (**2** et **4**) sont très différents. Il en est de même des dérivés alkylés comme l'éthyl-2- et l'éthyl-3-cyclopentanone (**9** et **10**), de la méthyl-4- (**6**), de la méthyl-3- (**7**) et de la méthyl-2-cyclohexanone (**8**) ou hydroxylés comme l'hydroxy-2- (**11**) et hydroxy-4-cyclohexanone (**13**). Par contre, en accord avec le processus d'isomérisation représenté dans le Schéma 1, les spectres de **8** et **9** sont pratiquement identiques, tout comme ceux de **11** et **12**.

Discussion. – 1. *L'identité des spectres MIKE et des valeurs de $T_{0.5}$ montre tout d'abord que les ions 1 et 2 s'isomérisent en intermédiaires communs avant de se fragmenter.* En particulier, la formation de l'ion m/z 113 à partir de 1 s'effectue après isomérisation en structure ionique 2 suivant le mécanisme proposé précédemment [2] (*Schéma 1*). Les échanges statistiques observés lors de la production de l'ion m/z 99, tant pour les dérivés deutériés de 1 que pour ceux de 2, témoignent de l'équilibre rapide $1 \rightleftharpoons 2$ suivant le mécanisme rappelé dans le *Schéma 1* avant le clivage conduisant à cet ion. La similitude des spectres MIKE de 8 et 9 d'une part, de 11 et 12 d'autre part, confirme que le mécanisme de transposition moléculaire proposé est plus général.

2. *Les fragmentations métastables observées résultent de la dissociation dans les régions libres de champ de formes moléculaires isomérisées dans la source.* En effet:

- le pic métastable m/z 113 découlant de la transposition de 1 (*Schéma 1*) est aussi présent dans le spectre à 70 eV. Le rapport $[99]^+ / [113]^+$ décroît avec l'énergie des électrons [2];
- les spectres d'ions métastables de 1 et 2 sont déjà pratiquement identiques dès la première région libre de champ, c'est-à-dire à la sortie de la source. Ils le sont *a fortiori* dans la seconde;
- les fragmentations métastables de composés deutériés observées, soit dans la première, soit dans la seconde région libre de champ, sont très comparables: pour l'essentiel, les échanges d'atomes d'hydrogène s'effectuent dans la source et seulement marginalement durant le vol avant d'atteindre des zones de détection des ions métastables.

On peut donc distinguer dans la source trois comportements de l'ion moléculaire de 1: ceux qui ont une très faible énergie interne n'ont pas l'énergie suffisante pour s'isomériser, *a fortiori* pour se fragmenter: ils sortent de la source en gardant leur structure initiale; ceux qui ont une énergie interne forte, qui se fragmentent dans la source en conduisant à l'ion m/z 99 et dans une moindre mesure à l'ion m/z 113; ceux qui ont une énergie interne intermédiaire suffisante pour s'isomériser mais trop faible pour se dissocier en moins de 10^{-6} s dans la source.

La présence de formes «ouvertes» (*Schéma 1*) à la sortie de la source est illustrée par l'intensité du pic moléculaire à 70 eV pour les éthylène-acétals de cétones ayant des structures différentes: pour les dérivés de cétones aliphatiques pour lesquels une rupture simple conduit directement à la dissociation, le pic moléculaire est pratiquement absent ($< 1\%$ de la somme des pics). L'abondance de l'ion $[M]^+$ est significative pour les éthylène-acétals de cyclanones, et elle est plus importante encore pour les dérivés de cétones bicycliques ou stéroïdiques pour lesquels le nombre de formes ouvertes possibles [2] est encore plus grand.

Donc diverses formes moléculaires isomérisées se fragmentent dans les 1^{re} et 2^e régions libres de champ. Certaines d'entre elles conduisent par simple rupture à un ion fragment la caractérisant. La proportion des diverses formes moléculaires isomérisées sortant de la source comme leur vitesse respective de dissociation, conditionnent l'abondance des ions dans les spectres B/E et MIKE. Ces deux facteurs sont eux-mêmes fonction de plusieurs paramètres dont en particulier les énergies d'activation nécessaires aux transferts d'atomes d'hydrogène conduisant aux isomérisations, et les ΔH_f° des états finaux.

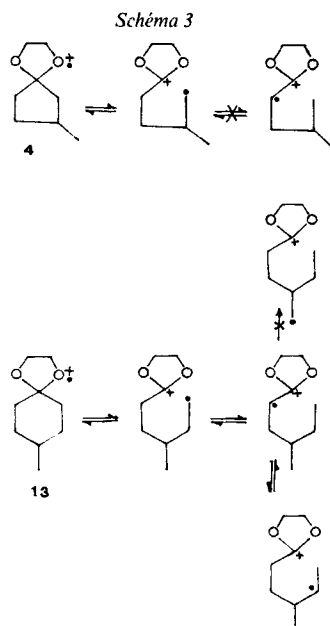
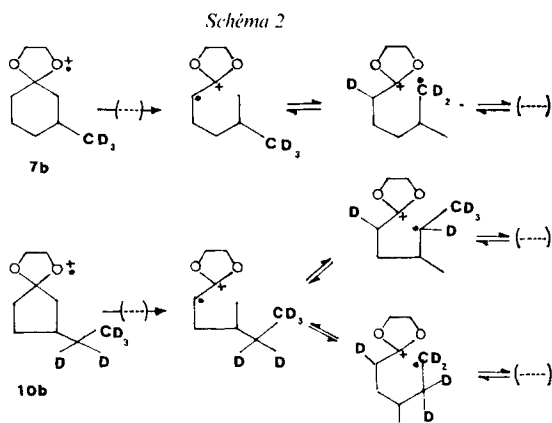
3. *La nature des échanges d'atomes d'hydrogène joue un rôle déterminant sur le mécanisme et les vitesses d'isomérisation moléculaires.* On peut considérer, en première approximation, que dans les formes à cycle ouvert du type 1 α ou 1 γ (*Schéma 1*), la charge positive

est principalement portée par le carbone fonctionnalisé. Par conséquent, les énergies requises pour les migrations d'atomes d'hydrogène sur les groupes $R-\dot{C}H_2$ (ou $R'-\dot{C}H-CH_3$) doivent s'apparenter à celles connues en chimie radicalaire [3]. C'est bien ce que prouve l'étude des échanges d'atomes d'hydrogène avant dissociation.

a) *Les migrations 1,2 ou 1,3 ne sont jamais observées.* C'est en particulier ce que montre l'absence de tout échange des $H-C(4)$ pour le composé **1**. De même aucun transfert des $H-C(3)$ et $H-C(4)$ n'est observé pour l'éthylène-acétal **3**.

b) *Les migrations 1,4 d'atomes d'hydrogène à caractère «secondaire» ou les transferts 1,5 sont très rapides.* Ainsi, la formation de l'ion m/z 99 à partir de **1** est précédée d'un échange statistique [4] des atomes d'hydrogène portés par les positions 2, 3, 5 et 6 (*Tableau 2*). Ces permutations s'effectuent (*Schéma 1*) selon des migrations 1,4 d'atomes d'hydrogène secondaires ou par des transferts 1,5. On peut donc conclure que ces échanges sont rapides et que le $\Delta H^\ddagger$ des états de transition des réactions correspondantes est inférieur à celui conduisant à la rupture directe donnant l'ion m/z 99.

Le même phénomène est observé pour l'éthylène-acétal **2**. D'une manière plus générale, les migrations rapides de ces types sont observées dans tous les composés étudiés dans ce travail avant formation de l'ion m/z 99. C'est notamment le cas de **1**, **2**, **7**, **10** et **14** (*Tableau 2*, *Schéma 2*).

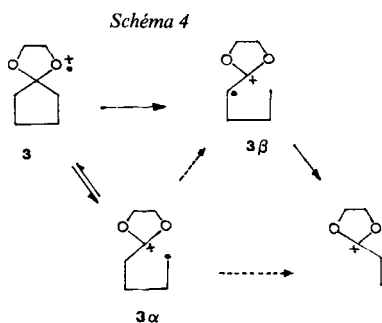


c) *Les migrations 1,4 d'atomes d'hydrogène primaires sont plus difficiles.* Les échanges d'atomes d'hydrogène sont pratiquement inobservés au cours de la fragmentation de l'éthylène-acétal de la méthyl-3-cyclopentanone (**4**; *Tableau 2*). Ce comportement contraste avec celui du dérivé éthyl-3 **10** pour lequel des échanges rapides sont observés. Dans le premier cas (*Schéma 3*), des migrations 1,4 d'atomes d'hydrogène primaires sont nécessaires pour qu'il y ait échange. Dans le second cas, ceux-ci découlent de transferts 1,5 ou 1,4 d'atomes d'hydrogène secondaires (*Schéma 2*).

De même, lors de la fragmentation de **6**, les atomes d'hydrogène en positions 2, 3, 5 et 6 permutent rapidement. Par contre, la participation des atomes du groupe CH_3 , qui nécessite la migration 1,4 d'atomes d'hydrogène primaires, n'est pas observée (*Schéma 3*). Au contraire, dans l'éthylène-acétal **14**, les atomes d'hydrogène correspondants sont secondaires et sont impliqués dans les échanges.

L'ensemble de ces données conduit aux conclusions suivantes: les vitesses de migrations s'effectuent dans l'ordre suivant: 1,5 ou 1,4 (H secondaire) > 1,4 (H primaire) > 1,3 ou 1,2; la fragmentation des éthylène-acétals de cétones cycliques s'effectue suivant un processus par étapes quand les réactions d'isomérisation ne nécessitent que des transferts 1,5 de H ou 1,4 de H secondaires.

d) *La fragmentation de l'éthylène-acétal de la cyclopentanone ne peut être expliquée par un processus non concerté.* Dans l'hypothèse d'un processus entièrement non concerté ($3 \rightarrow 3\alpha \rightarrow 3\beta \rightarrow [M-\text{C}_2\text{H}_5]^+$; *Schéma 4*), la réaction $3\alpha \rightarrow 3\beta$ constitue l'étape lente du processus. Il a en effet été précédemment montré [3] que le ΔH_f° de l'état de transition des migrations 1,4 de H primaire est supérieur au ΔH_f° de celui donnant l'ion m/z 99 $[M-\text{C}_2\text{H}_5]^+$. Un effet isotopique important devrait donc être observé pour le dérivé **3c**. Or il n'en est rien (*Tableau 2*). Un tel effet isotopique devrait également être observé si on suppose un processus concerté de rupture de l'ion **3** ($3 \rightarrow 3\alpha \rightarrow [M-\text{C}_2\text{H}_5]^+$).



L'ion m/z 99 découle donc (*Schéma 4*) soit d'un mécanisme entièrement concerté $3 \rightarrow [M-\text{C}_2\text{H}_5]^+$, soit d'une rupture concertée d'une liaison C–C avec le transfert de H $3 \rightarrow 3\beta \rightarrow [M-\text{C}_2\text{H}_5]^+$. L'absence d'effet isotopique indique que le ΔH_f° de l'état de transition de cette dernière réaction est inférieur à celui donnant la rupture conduisant à l'ion m/z 99.

4. *Les ΔH_f° des états finals déterminent également la compétition entre réactions d'isomérisation et de rupture.* La mesure des énergies d'apparition des ions m/z 99 et 113 pour **1** et **2** montre que $\text{EA } [113]^+ < \text{EA } [99]^+$. Par ailleurs, la formation de l'ion m/z 99 est précédée d'un échange statistique d'atomes d'hydrogène, ces échanges étant moins importants pour l'ion m/z 113 (*Tableau 2*). Il apparaît donc que l'énergie critique requise pour les transferts 1,4 (sec) et 1,5 est du même ordre de grandeur que celle nécessaire à la rupture donnant l'ion m/z 113 mais inférieure aux énergies critiques des réactions **1** (ou **2**) $\rightarrow m/z$ 99. Le comportement des dérivés **1**, **6** et **13** illustre également le processus de compétition existant entre les réactions de rupture et celles d'isomérisation.

En première approximation, on peut considérer que les énergies requises pour les migrations d'atomes entre les positions 2, 3, 5 et 6 sont les mêmes pour **1**, **6** et **13**, le

substituant en position 4 ne changeant pas la nature des atomes d'hydrogène transférés. Par contre, la formation de l'ion m/z 99 s'accompagne de la formation d'un radical primaire pour **1**, d'un radical secondaire pour **6** et d'un radical stabilisé par un groupe OH pour **13**. Compte tenu de la stabilité de ces différents radicaux [3], les énergies critiques se situent dans l'ordre suivant (ϵ_0 [99]⁺) **1** > (ϵ_0 [99]⁺) **6** > (ϵ_0 [99]⁺) **13**. De ce fait le rapport d'abondance des ions m/z [99]⁺/ m/z [98 + R]⁺ (Schéma 5) s'accroît considérablement quand ϵ_0 [99]⁺ diminue (Tableau 5). Ainsi pour l'acétal **13** la rupture <directe> donnant m/z 99 est plus rapide que la rupture après isomérisation donnant m/z 115.

Schéma 5

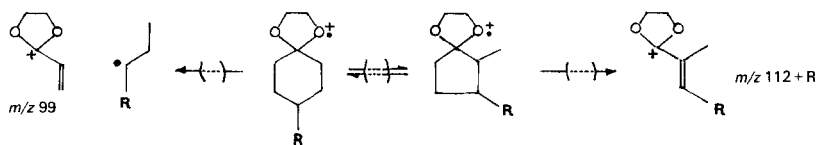


Tableau 5. Rapport des intensités des pics dans les éthylène-acétals de cyclohexanones substituées en position 4 par un groupement R

	[99] ⁺ /[112 + R] ⁺		
	source 12 eV	1 ^{re} RLC	2 ^e RLC
1	7	0,13	0,03
6	30	0,90	0,10
12	> 100	8,4	1,90

L'étude des échanges d'atomes d'hydrogène confirme bien que lorsque ϵ_0 [99]⁺ devient plus faible, les migrations 1,4 de H ou les transferts 1,5 peuvent constituer des barrières dans le processus d'isomérisation. Ainsi, pour les dérivés deutériés de **1**, les intensités relatives des ions m/z 99, 100 et 101 correspondent à une répartition statistique. Les résultats observés pour **6** s'éloignent d'une telle répartition. Ils en sont très différents pour **13** (Tableau 2). Il y a donc bien corrélation entre vitesse d'isomérisation et de réarrangement et taux d'échange des atomes impliqués.

Conclusion. – L'ouverture des ions moléculaires éthylène-acétals conduit à des ions radicaux pour lesquels la charge est localisée sur le carbone porteur des atomes d'oxygène. Les énergies requises pour les transferts 1,2, 1,3, 1,4 ou 1,5 d'atomes d'hydrogène sur le carbone radicalaire résultant de l'ouverture du cycle, conditionnent le processus d'isomérisation des cyclohexanes en méthyl-2-cyclopentanes.

Les résultats observés dans ce travail quant aux vitesses relatives de ces transferts 1,n d'atomes d'hydrogène sont en plein accord avec ceux connus par la chimie des radicaux. Ces mécanismes étudiés dans des conditions de faible énergie interne ne permettent nullement d'exclure d'autres processus pour des énergies internes plus grandes, notamment ceux décrits par Nibbering *et al.* [5] pour le méthoxycyclohexane.

Partie expérimentale

Spectrométrie de masse. Les spectres d'ions métastables et les spectres induits par collisions ont été mesurés à l'aide d'un instrument VG.ZAB.2F à géométrie inversée, avec tension d'accélération 8 kV, temp. de source 180° et un courant trappe de 100 μ A (à 70 eV). He a été utilisé comme gaz de collision.

Synthèse des éthylène-acétals de cyclanones. Les cétones sont traitées par l'éthylène glycol dans le benzène en présence de TsOH.

La synthèse des produits deutériés nécessite le marquage préalable des cétones correspondantes. Toutefois les acétals **6b** et **14a** sont préparés par réduction avec AlD_4Li de l'éthylène-acétal de l'oxo-4-cyclohexane carboxylate d'éthyle pour conduire à **14b** qui, transformé en tosylate et de nouveau réduit avec AlD_4Li , donne **6b**. La même séquence de réduction faite sur le monoéthylène-acétal de la cyclohexanedione-1,4 [6] conduit au dérivé dideutérieré **1d**.

La deutérioration par D_2 /catalyseur soluble [7] de l'éthylène-acétal de la cyclopentène-2-one conduit directement à l'acétal dideutérieré **3c**.

Les cyclanones, précurseurs des acétals **1a**, **1b**, **2a**, **3a**, **3b**, **4a**, **6a**, **7a** et **13a** ont été préparées par échange avec $\text{D}_2\text{O}/\text{K}_2\text{CO}_3$ (8). La dérivation en cétal nécessite l'utilisation de $(\text{CH}_2\text{OD})_2$. La cyclohexanone (D_2 -3,3) [9] qui donne **1c** a été préparée à partir d'énol de la cyclohexanedione 1,3.

La méthyl-2-cyclopentanone (D_5 -2,5,5,6,6,6), précurseur de **3c**, est préparée par la méthylation à l'aide de ICD_3 de l'oxo-2-cyclopentane carboxylate d'éthyle est décarboxylée en milieu acide, puis échangée par $\text{D}_2\text{O}/\text{K}_2\text{CO}_3$ [10].

Les additions en 1,4 [11] de IMgCD_3 et $\text{BrMgCH}_2\text{CD}_3$ (ou BrMgC_2D_5) sur la cyclohexène-2-one et la cyclopentène-2-one respectivement conduisent – en présence d'acétate de cuivre comme catalyseur – aux cétones β -alkylées qui sont dérivées en éthylène-acétals substitués par CD_3 (**7b**), $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_3$ (**10a**) et C_2D_5 (**10b**).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] a) J. Seibl, T. Gäumann, *Z. Anal. Chem.* **1963**, 197, 33; b) J. Seibl, T. Gäumann, *Helv. Chim. Acta* **1963**, 46, 2857.
- [2] a) H. E. Audier, M. Fétizon, J. C. Tabet, *Org. Mass Spectrom.* **1974**, 9, 274; b) H. E. Audier, M. Fétizon, J. C. Tabet, *ibid.* **1975**, 10, 178; c) H. E. Audier, G. Bouchoux, M. Fétizon, P. Jaudon, J. C. Tabet, *Tetrahedron* **1981**, 37, 3121.
- [3] a) K. W. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6355; b) K. W. Watkins, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 3738; c) K. W. Watkins, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 2938; d) A. G. Shostenko, V. E. Myshkin, V. Kim, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1979**, 10, 311.
- [4] R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester, 'Metastable Ions', Elsevier, Amsterdam–London–New York, 1973, p. 255.
- [5] T. A. Molenaar-Langeveld, N. M. M. Nibbering, *Org. Mass Spectrom.* **1983**, 18, 426.
- [6] M. Zupan, A. Pollak, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2179.
- [7] W. C. Baird, Jr., B. Franzus, J. H. Surridge, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 410.
- [8] A. C. Lope, D. M. Gale, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3747.
- [9] H. E. Audier, J. Bottin, M. Fétizon, J. C. Tabet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2911.
- [10] A. Horeau, E. Vavon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1934**, 1303.
- [11] C. W. Jefford, R. McCreadic, P. Muller, J. Pfyffer, *J. Chem. Educ.* **1973**, 50, 181.