

SPECTRES DE MASSE DE COMPOSES ALLENIQUES—I

TRANSPOSITION DE TYPE McLAFFERTY DE GROUPES HETEROATOMIQUES ET DE PHENYLE SUR LE CARBONE ALLENIQUE CENTRAL*

S. ARSENIYADIS^b, J. GORE^b et M. L. ROUMESTANT

Université Claude Bernard—Laboratoire de Chimie Organique—ERA CNRS 611,
43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Received in France 3 February 1978)

Résumé—On décrit les spectres de masse de divers composés alléniques substitués par une chaîne hydrocarbonnée comportant en γ un groupe hétéroatomique (hydroxy, alcoxy, halogène, dialkylamino) ou un phényle. Ils montrent tous un pic intense correspondant à la perte de 28 u.m.a. par l'ion moléculaire. Ce pic est le plus souvent pic de base du spectre et représente le transfert mentionné dans le titre. Le groupe méthyle n'apparaît par contre que très faiblement transféré dans un tel processus. Ce type de fragmentation accompagnée de la migration de groupes hétéroatomiques n'est pas observé pour les γ -halogéno ou γ -hydroxy cétones, aldéhydes, alcynes et phényles et semble caractériser l'enchaînement allénique. L'hypothèse d'une attaque nucléophile de ce groupe (ou du phényle) sur le carbone central allénique est proposée.

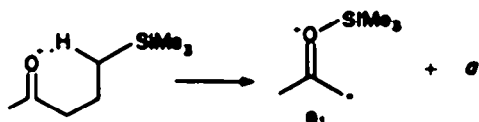
Abstract—Mass spectra of allenic compounds substituted with a hydrocarbon chain bearing a heteroatomic group (hydroxy, alcoxy, halogen, dialkylamino) or a phenyl in the γ position exhibits a strong peak corresponding to the loss of C_2H_4 (28 a.m.u.) from the molecular ion. This is commonly the base peak of the spectra and due to a McLafferty type transfer of the heteroatom or phenyl group to the central allenic carbon atom. The methyl group shows a lower migratory aptitude in such a process. This type of fragmentation involving the migration of heteroatomic groups is not observed in the spectra of γ -halogen and γ -hydroxyketones, aldehydes, alkynes or arenes and seems to be characteristic of the allenic linkage. A nucleophilic attack by heteroatom group (or phenyl) on the central allenic carbon atom is proposed.

Parmi les modes de fragmentation des molécules organiques sous l'impact électronique, le réarrangement de McLafferty¹ est un de ceux ayant provoqué un grand nombre d'études (pour revue voir Ref. 2).

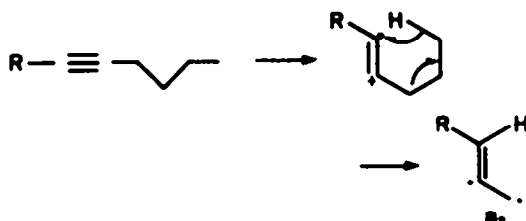
Les composés carbonyles restent ceux qui donnent le plus facilement cette transposition qui, par transfert d'un hydrogène porté par le carbone γ et rupture de la liaison $C_\alpha C_\beta$ produit l'ion radical de structure a.



Le transfert de groupes alkyle ou aryle vers le carbonyle n'a semble-t-il jamais été signalé, les seuls groupes autres que H ayant donné lieu à transposition étant $SiMe_3$, $SnMe_3$,³ et certains groupes alcoxy.³ Il a même été montré⁴ que le transfert de $SiMe_3$ pouvait être plus favorisé que celui d'un hydrogène: les cétones γ -triméthylsilylées donnent en effet un ion a_1 plus abondant que a.



Par ailleurs, de telles transpositions mettant en jeu des systèmes insaturés autres que les carbonyles ont été signalées.⁵ En ce qui concerne les liaisons carbone-carbone multiples, plusieurs auteurs ont dénoté la présence des ions a_2 résultant d'un transfert d'hydrogène dans le produit de fragmentation de divers alcynes.⁶

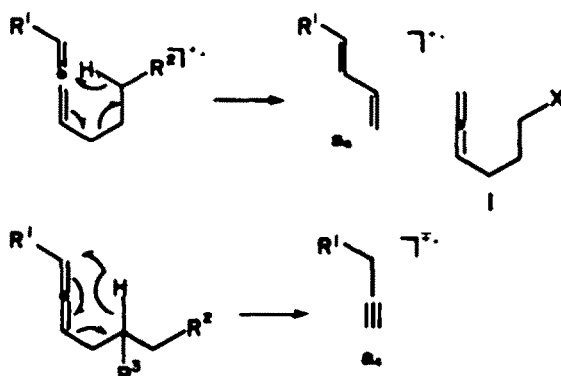


Le même processus a été observé et étudié dans le cas des éthyléniques qui peuvent donner lieu au transfert soit d'un H,⁷ soit du groupe triméthylsilyle⁸ vers la double liaison. Enfin, des fragmentations mettant en jeu un transfert d'H vers un cycle benzénique sont fréquentes dans le cas des alkylbenzènes.⁹

Très récemment, Djerassi et ses collaborateurs¹¹ ont étudié la fragmentation de quelques hydrocarbures alléniques et ont montré que les spectres de ces composés étaient dominés par un ion a_2 résultant du transfert d'un hydrogène vers le carbone central allénique. Cet ion peut être accompagné (ou remplacé) par un autre fragment a_1 provenant du transfert d'un hydrogène vers un carbone terminal du même enchaînement. Ce second processus est favorisé lorsque l'hydrogène transférable est porté par un carbone substitué par un groupe alkyle.

* Publication préliminaire *Org. Mass Spectrometry* 12, 262 (1977).

^b Partie de la thèse de doctorat ès-sciences de S.A.



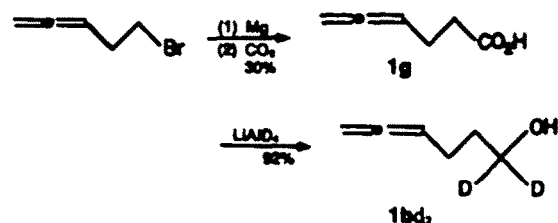
Ce mémoire a principalement trait à la fragmentation de divers composés alléniques de formule générale 1, X étant un hétéroatome ou un groupement hétéroatomique (halogène, hydroxyle, éther, etc.). Les spectres de masse de la plupart d'entre eux mettent en évidence deux fragmentations compétitives procédant avec réarrangement de McLafferty. La première, classique, s'effectue avec transfert de l'hydrogène vers le carbone central allénique. L'autre, plus surprenante, met en jeu le transfert de X vers le même atome de carbone. Dans la plupart des cas, cette transposition de X apparaît même favorisée et l'ion auquel elle donne naissance est le pic de base des spectres à 17 et 14 eV. Les facteurs (substitution de l'enchaînement allénique, nature de X) qui régissent la compétition entre les deux mécanismes seront discutés. Enfin, il sera montré que ce transfert de X est spécifique de l'enchaînement allénique et qu'il n'est pratiquement pas observé pour les cétones, les alcènes et les aromatiques.

Préparation des composés alléniques γ -fonctionnels

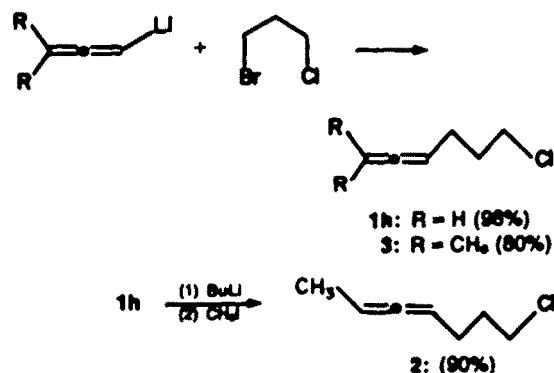
La préparation de ces composés alléniques met en jeu comme étape-clé la réaction de l'allényl lithium sur un dérivé halogéné en utilisant la méthode de Linstrumelle et Michelot.¹²

C'est ainsi que, comme déjà signalé,¹³ la réaction de ce métallique sur l'éther tétrahydropyranylé du bromo-3 propanol-1 conduit à l'éther 1a; le traitement acide de celui-ci permet d'obtenir l'hexadiène-4,5 ol-1 1b. Les allènes bromé 1c et iodé 1d sont préparés par action du complexe PPh_3-X_2 ¹⁴ sur l'éther 1a. L'éther méthyle 1e est obtenu à partir de 1b par réaction du sulfate de méthyle en utilisant la technique de transfert de phase récemment décrite,¹⁵ l'éther triméthylsilylé 1f étant quant à lui obtenu par réaction du chlorure du triméthylsilyle sur ce même alcool.

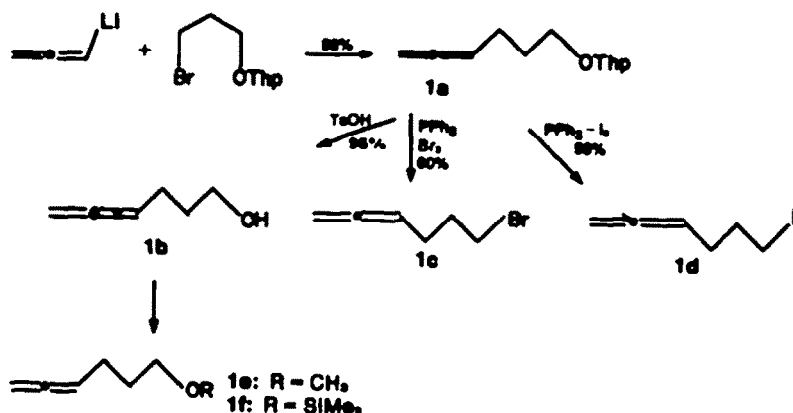
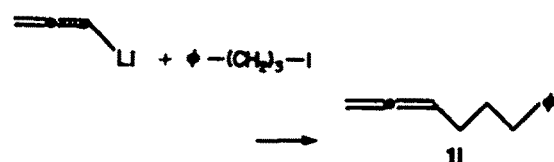
L'élucidation des mécanismes de fragmentation nécessitait l'obtention de l'alcool 1b didéutérié sur le carbone fonctionnel. La carbonation du magnésien du bromo-1 pentadiène-3,4 conduit à l'acide 1g à côté de pourcentages importants d'hydrocarbures de duplication. La réduction de cet acide par $LiAlD_4$ donne l'alcool 1bd avec une pureté isotopique supérieure à 95%.



La réaction de l'allényllithium sur le chloro-1 bromo-3 propane permet d'obtenir le chloro-1 hexadiène-4,5 1h; celle du diméthylallényllithium sur le même dihalogénure conduit au chloro-1 méthyl-6 heptadiène-4,5 3. Enfin, le traitement de 1h par le butyllithium, puis par l'iode de méthyle, permet d'obtenir le chloro-1 heptadiène-4,5 2.



L'alkylation de l'allényllithium par le phényl-3 iodo-1 propane (préparé par réaction de PPh_3-I_2 sur l'alcool correspondant) conduit au phényl-6 hexadiène-1,2 1l.



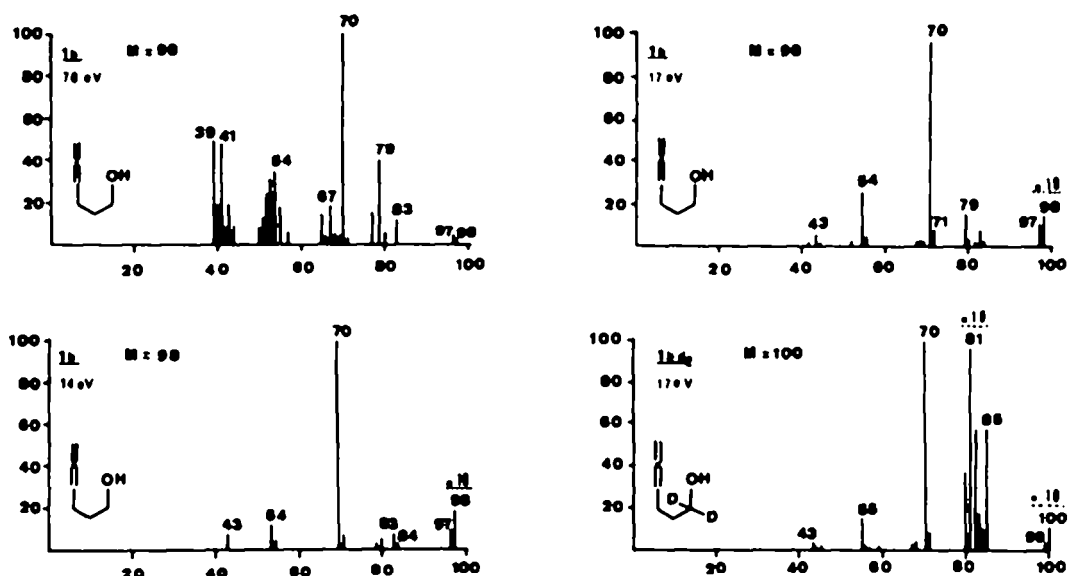
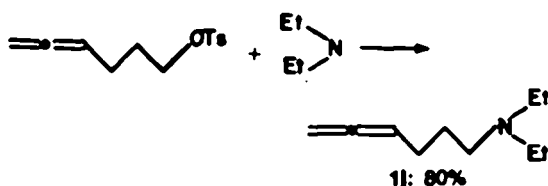
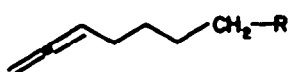


Fig. 1.

L'amine 1j a été préparée par réaction du tosylate de 1b sur la diéthylamine dans le dioxane.



Le butylallène 1k a été obtenu par alkylation de l'allényllithium par le bromure de butyle. Son analogue deutérié 1kd, résulte du traitement du chloro-7 heptadiène-1,2 par LiAlD₄ (solvant THF, reflux, Rdt 95%). Le produit obtenu a une pureté isotopique supérieure à 98%.



1k: R = H
1kd: R = D

Tous les composés alléniques dont la préparation vient d'être décrite ont été purifiés par CPV. Leurs spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire décrits en Partie Expérimentale vérifient leurs structures.

Etude en spectrométrie de masse des allènes 1, 2 et 3

Les spectres de tous les composés ont été enregistrés sur un appareil Varian-MAT CH5 à 70, 17 et 14 eV. Nous commenterons dans un premier temps les spectres de l'alcool 1b en donnant l'origine probable des pics observés à 70 eV. Dans toute la série, une simplification remarquable a été observée lorsque l'énergie des électrons de bombardement est abaissée de 70 eV à 17 eV. Aussi, ne commenterons-nous, pour les composés autres que l'alcool 1b, que les spectres à 17 eV (Fig. 2), les spectres à 70 et 14 eV étant décrits en partie expérimentale; par ailleurs, l'origine des pics observés dans les spectres à 70 eV de ces composés peut être généralement déduite des mécanismes donnés pour la fragmentation de

l'alcool 1b et des données de la littérature concernant les fragmentations induites par tel ou tel groupe fonctionnel.

Les spectres de l'alcool 1b sont représentés dans la Fig. 1 de même que le spectre à 17 eV de l'alcool bideutérier 1b d₂. Ces spectres sont largement dominés par le pic *m/e* 70 correspondant à la perte de 28 (ou 30) u.m.a. par l'ion moléculaire. Ce pic est déplacé à *m/e* 71 lorsque l'on procède à un échange à l'eau lourde dans le système d'introduction, ce qui vérifie la rétention de l'hydrogène hydroxylique dans l'ion radical résultant de la fragmentation. Ces faits ne peuvent s'interpréter que par un réarrangement de type McLafferty procédant avec transfert de l'hydroxyle vers le carbone central de l'enchaînement allénique et perte subséquente d'une molécule d'éthylène (Schéma 1).

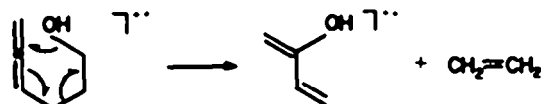


Schéma 1.

Bien que la présence d'aucun métastable ne permette de le vérifier, il est probable que les ions de *m/e* 52, 53 et 55 proviennent, au moins en partie, de *m/e* 70 par perte respective d'une molécule d'eau, d'un radical hydroxyle ou d'un radical méthyle. Le déplacement partiel de 55 vers 56 lorsque l'on procède à un échange à l'eau lourde dans la source d'ion va à l'appui de cette hypothèse l'abondance des ions 52 et 53 ne subissant quant à elle aucune modification. Par contre, le déplacement pour une faible part de 55 vers 56 et 57 dans le spectre de 1b d₂ montre que l'origine de 55 n'est vraisemblablement pas unique.

Le transfert du groupe -OH vers le carbone central allénique constitue donc par son existence et surtout par son importance le fait majeur de la fragmentation de l'alcool 1b. Un transfert de même espèce a été très récemment proposé par Bigley *et al.*¹⁶ pour expliquer la perte d'oxyde de carbone ou de cétène lors de la fragmentation d'acides β-alléniques (Schéma 2) mais les pics auxquels il donnait naissance étaient d'intensité assez faible.

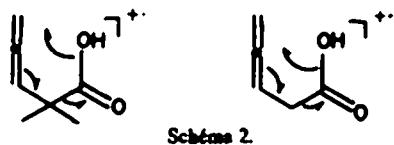


Schéma 2.

Un pic à m/e 54 est aussi notable dans le spectre de 1b et correspond à un réarrangement de McLafferty avec transfert d'un hydrogène vers le carbone central-allénique. Le fait que ce pic est déplacé presque totalement de une u.m.a. dans le spectre de 1b d₂ prouve que cet hydrogène provient du carbone γ .

Par ailleurs, on note dans le spectre de 1b un pic M-15 assez intense (m/e 83). Ce pic est presque totalement déplacé à m/e 84 dans le spectre de l'alcool possédant un groupe OD; il est transformé pour 1/3 en m/e 84 et pour 2/3 en m/e 85 dans le spectre de 1b d₂. Deux mécanismes peuvent être avancés (Schéma 3) pour cette perte de méthyle qui paraît être formée du méthylène allénique terminal vers lequel aurait migré un hydrogène provenant en partie du carbone fonctionnel et en partie d'un autre carbone. Nous montrerons dans un prochain mémoire que ce transfert d'H vers le carbone allénique terminal avec perte subéquente de méthyle constitue le mécanisme principal de fragmentation primaire des alcools β -alléniques.

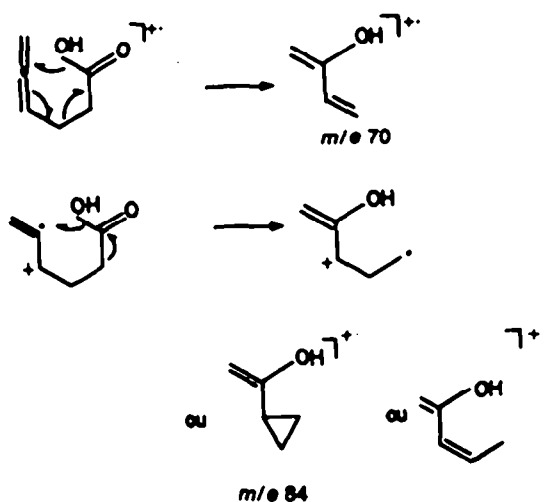


Schéma 4.

L'origine de l'ion m/e 97 doit probablement être la même que celle proposée ci-dessus pour l'alcool 1b et correspond au transfert d'un H vers le carbone allénique terminal suivi de la perte de CH₃. L'ion m/e 72 pourrait être formé par une variante de ce mécanisme (Schéma 5).

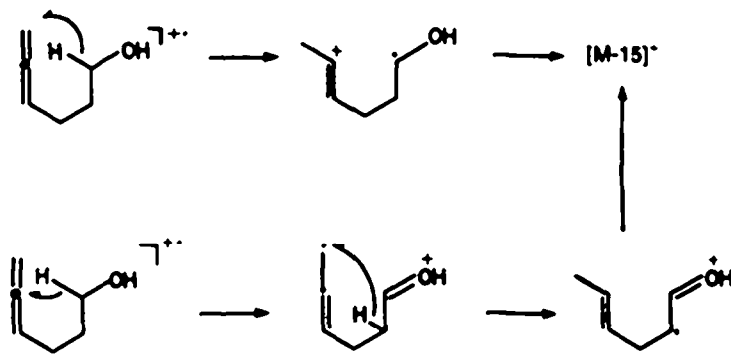


Schéma 3.

Le spectre de l'alcool 1b comporte aussi un pic notable à m/e 78, déplacé à m/e 81 dans celui de 1b d₂ mais restant à m/e 79 dans celui de l'alcool deutérié sur l'hydroxyle. Cet ion provient selon toute vraisemblance de la perte successive d'une molécule d'eau et d'un radical hydrogène par l'ion moléculaire et il sera aussi observé dans le spectre de divers autres composés 1 (voir ci-dessous).

On trouve enfin des pics relativement intenses à m/e 39, 41 et 67 qui sont caractéristiques de l'enchaînement allénique substitué et qui, à ce titre, se retrouvent dans les spectres 70 eV de tous les composés décrits dans ce mémoire. L'origine de ces pics, qui disparaissent à basse énergie, a été en partie expliquée par Djerassi *et al.* lors de leur étude de la fragmentation d'hydrocarbures alléniques.¹¹

Le spectre de l'acide 1g met aussi en évidence la facilité du transfert du groupe hydroxyle vers le carbone allénique central, le pic de base (Fig. 2) à m/e 70 correspondant à la perte de cétène par l'ion moléculaire. L'ion de m/e 84 peut avoir une origine identique, le transfert de l'hydroxyle s'accompagnant alors de la perte de CO (Schéma 4).

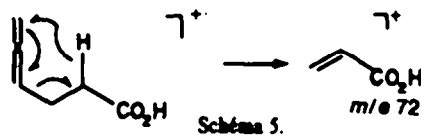


Schéma 5.

Il est à noter que le spectre de l'acide 1g est, à 70 eV, notablement plus confus (voir partie expérimentale), le pic de base étant alors localisé à m/e 40.

Le spectre de l'éther méthylé 1e est représenté lui aussi sur la Fig. 2. On voit là encore que la fragmentation à 17 eV est dominée par l'ion de m/e 84 correspondant au transfert du groupe méthoxy vers le carbone central allénique. L'autre fragment important est à m/e 58 et représente la perte de butadiène par l'ion moléculaire (Schéma 6) ce dernier (m/e 54) étant absent du spectre à 17 eV mais présent pour 17% dans celui à 70 eV (58 représente alors 60%).

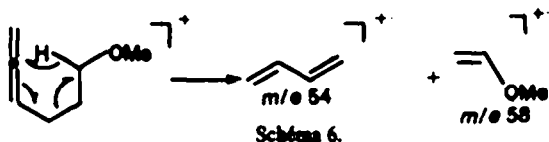


Schéma 6.

A 70 eV, le pic de base du spectre est à m/e 45 qui représente la coupure en α des éthers. On peut constater sur la Fig. 2 que l'abondance de cet ion est considérablement amoindrie à 17 eV. Par ailleurs, on note la présence de pics à m/e 80 ($M-CH_2OH$) et 79 ($M-CH_2OH-H$) analogues à ceux observés dans le cas de l'alcool 1b.

Le spectre de l'éther triméthylallylé 1f est surtout dominé par les ions à m/e 73 et 75 caractéristiques du groupe $-OSiMe_3$. On note malgré tout la présence d'un pic à m/e 142 (27% à 70 eV) qui correspond à la perte de 28 u.m.a. et qui a pour origine le transfert du groupe $OSiMe_3$ vers le carbone central allénique.

Le spectre de l'éther tétrahydropyrannylé 1a ne montre par contre aucun ion correspondant au transfert du groupe $-OTHP$ et à la perte de 28 u.m.a. L'ion le plus abondant (de très loin) du spectre est à m/e 85 et il correspond au groupe tétrahydropyranyle. On note toutefois dans le spectre un faible pic à m/e 70 (32%) qui pourrait correspondre à l'alcool 1b régénéré lors de la fragmentation.

Les spectres des dérivés halogénés 1c, 1d, 1h, 2 et 3 montrent tous deux pics de forte intensité qui correspondent pour le premier au transfert d'halogène vers le carbone central allénique avec perte de 28 u.m.a. et pour le second au transfert d'hydrogène vers le même carbone avec perte d'halogénoéthylène (Schéma 7).

Pour tous ces composés, sauf 3, le premier mécanisme est largement favorisé puisqu'il donne toujours le pic de base du spectre à 17 eV. A 70 eV, il est aussi la cause du pic de base pour les dérivés chlorés 1h et 2, le bromure 1c et l'iodure 1d donnant alors un pic à m/e 53 plus intense qui correspond à la perte de $X\cdot$ par ce même ion.

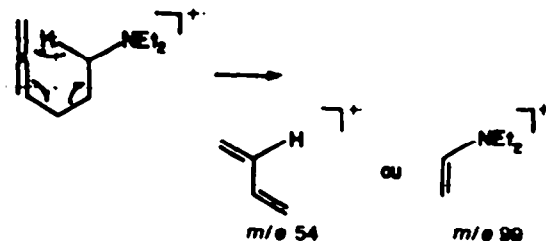


Schéma 8.

Enfin, on note aussi dans ce spectre un pic M-15 dont l'origine est probablement la même que celle proposée pour l'alcool 1b.

Le spectre de l'hydrocarbure 1i montre les mêmes types de transferts vers le carbone central allénique: le transfert d'hydrogène conduit à m/e 104 (on note un faible m/e 54 à 70 eV) et le transfert de phényle produit l'ion de m/e 130. Un point original de ce spectre réside dans l'existence d'un pic notable correspondant à la perte de 29 u.m.a. et qui est, à 70 eV, légèrement plus intense que 130. L'origine de ce pic paraît difficile à déterminer et ceci d'autant plus que la deutériation sur le carbone allénique terminal (BuLi dans THF puis D_2O) se traduit par un déplacement de 129 vers 130 pour seulement 50% (la pureté isotopique est supérieure à 90% et 130 est intégralement déplacé à 131). Il semble donc que ce carbone soit en partie intégré au groupe éthyle perdu, ce qui laisserait supposer des transferts multiples d'hydrogènes.

Par ailleurs, on note dans ce spectre de 1i un ion M-15 beaucoup plus abondant que pour les autres composés 1; le carbone terminal allénique n'est présent que pour

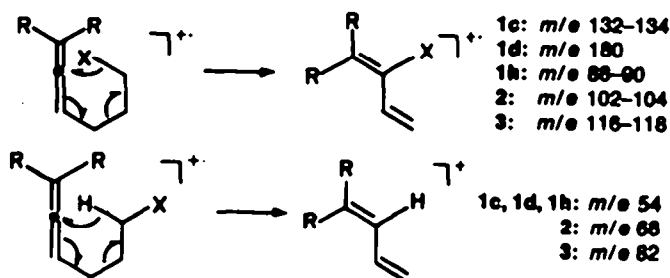


Schéma 7.

Le chlorure 3 donne par contre préférentiellement le second mécanisme.

On note aussi dans tous les spectres la présence d'un ion $M-X$ (m/e 81, 95 ou 109) et d'un ion $(M-CH_2X)\cdot$ (m/e 67, 81 ou 95), le dérivé iodé 1d donnant par ailleurs un ion $M-X\cdot$ (m/e 81, 95 ou 109) et d'un $(M-CH_2X)$ (m/e cas de l'alcool 1b et de l'éther 1e).

Le spectre de l'amine 1j est dominé par le pic à m/e 86 correspondant à la coupure en α de l'atome d'azote. Ceci est encore plus marquant à 70 eV où aucun autre pic du spectre ne dépasse 20%.

On note toutefois à 17 eV un pic intense à m/e 125 qui correspond à la perte de 28 u.m.a. par l'ion moléculaire avec migration du groupe $-NEt_2$ vers le carbone central allénique. Dans le cas de cette amine, le pic à m/e 54 est très faible mais il semble que le transfert d'hydrogène se traduise par la rétention de la charge sur le fragment azoté pour donner l'ion m/e 99 (Schéma 8).

moitié dans cet ion (spectre du composé deutérié). L'autre moitié pourrait être formée par le mécanisme représenté ci-dessous (Schéma 9) favorisé par la stabilisation apportée par le phényle.

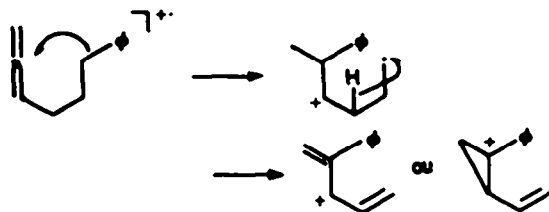


Schéma 9.

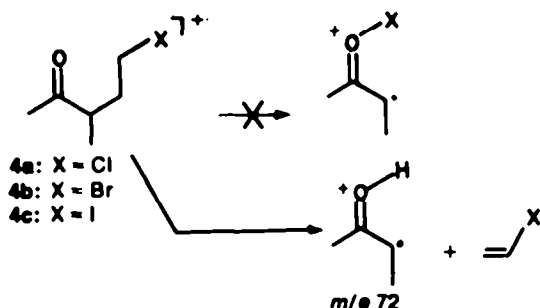
DISCUSSION

Les spectres qui viennent d'être décrits ont montré nettement que les composés alléniques γ -fonctionnels

étaient le siège de deux fragmentations mettant en jeu une transposition de McLafferty avec transfert d'un atome vers le carbone central allénique. Celle qui procède avec transfert d'hydrogène peut être considérée comme classique et elle a été récemment étudiée par Djerassi *et al.*¹¹ L'autre qui procède avec transfert d'hétéroatomes ou de phényle est beaucoup plus inhabituelle et le point remarquable réside tout autant dans la facilité de cette transposition que dans son existence: dans la plupart des cas décrits, l'ion en provenant est à l'origine du pic de base du spectre.

Ce transfert d'hétéroatome est caractéristique de l'enchaînement allénique. Ceci a été vérifié par une brève étude d'autres types de composés connus pour donner des transpositions de McLafferty avec transfert d'hydrogène.

Les cétones **4a, b, c** donnent des spectres qui ne présentent aucun pic correspondant à la perte de 28 u.m.a. par l'ion moléculaire.

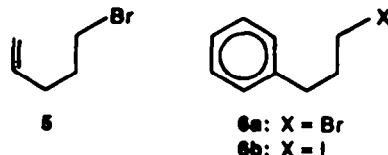


Ces spectres (voir Partie Expérimentale) ont tous un pic à $m/e\ 72$ représentant la transposition classique de McLafferty et un pic intense à $m/e\ 43$ (100% pour **4a** et **4b**).

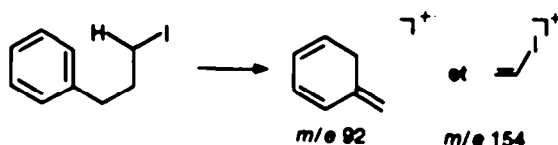
Le bromo-5 pentène-3 **5** donne un spectre dont les fragmentations sont surtout guidées par l'atome de brome, les deux pics les plus importants étant à $m/e\ 69$ (M-Br) et $m/e\ 41$ (M-CH₂CH₂Br). On trouve par contre deux très faibles pics à $m/e\ 120$ -122 qui peuvent correspondre à la perte d'éthylène avec migration de l'atome de brome vers la double liaison. L'origine exacte de la molécule d'éthylène perdue n'a pas été élucidée; elle nécessitait un marquage au deutérium qui, compte tenu de la faible abondance de l'ion M-28 (~2%) n'a pas été entrepris. Il n'en reste pas moins vrai que si cet ion résulte d'un transfert de brome, son intensité n'est en rien comparable à celle de l'ion correspondant dans le spectre de l'allène bromé **2c**.

Nibbering et de Boer ont étudié les spectres du bromo-1 phényl-3 propane **6a** et de l'alcool correspondant.¹⁷ A 70 eV, le spectre du bromure montre un faible pic (~1%) correspondant à la perte de 28 u.m.a. par l'ion moléculaire. La comparaison de ce spectre avec ceux d'homologues deutériés permettait aux auteurs de pro-

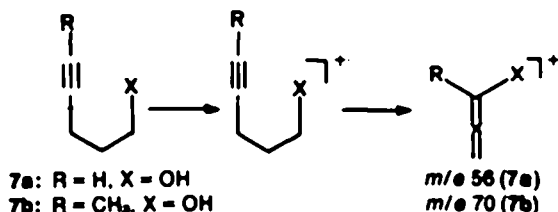
poser une fragmentation avec réarrangement de McLafferty de l'atome de brome vers un carbone ortho du cycle benzénique. Le transfert de l'hydroxyle n'était par contre pas observé dans le spectre du phényl-3 propanol.



Compte tenu des résultats observés en série allénique (voir ci-dessus), nous avons enregistré le spectre de l'iodure **6b** à 17 eV pour tenter d'avoir le même type de fragmentation avec plus d'intensité. Le spectre de **6b** ne révèle la présence d'aucun pic M-28. Seuls sont observés deux pics qui correspondent à la transposition classique de McLafferty à $m/e\ 92$ (5%) et 154 (15%), le pic de base étant l'ion moléculaire.



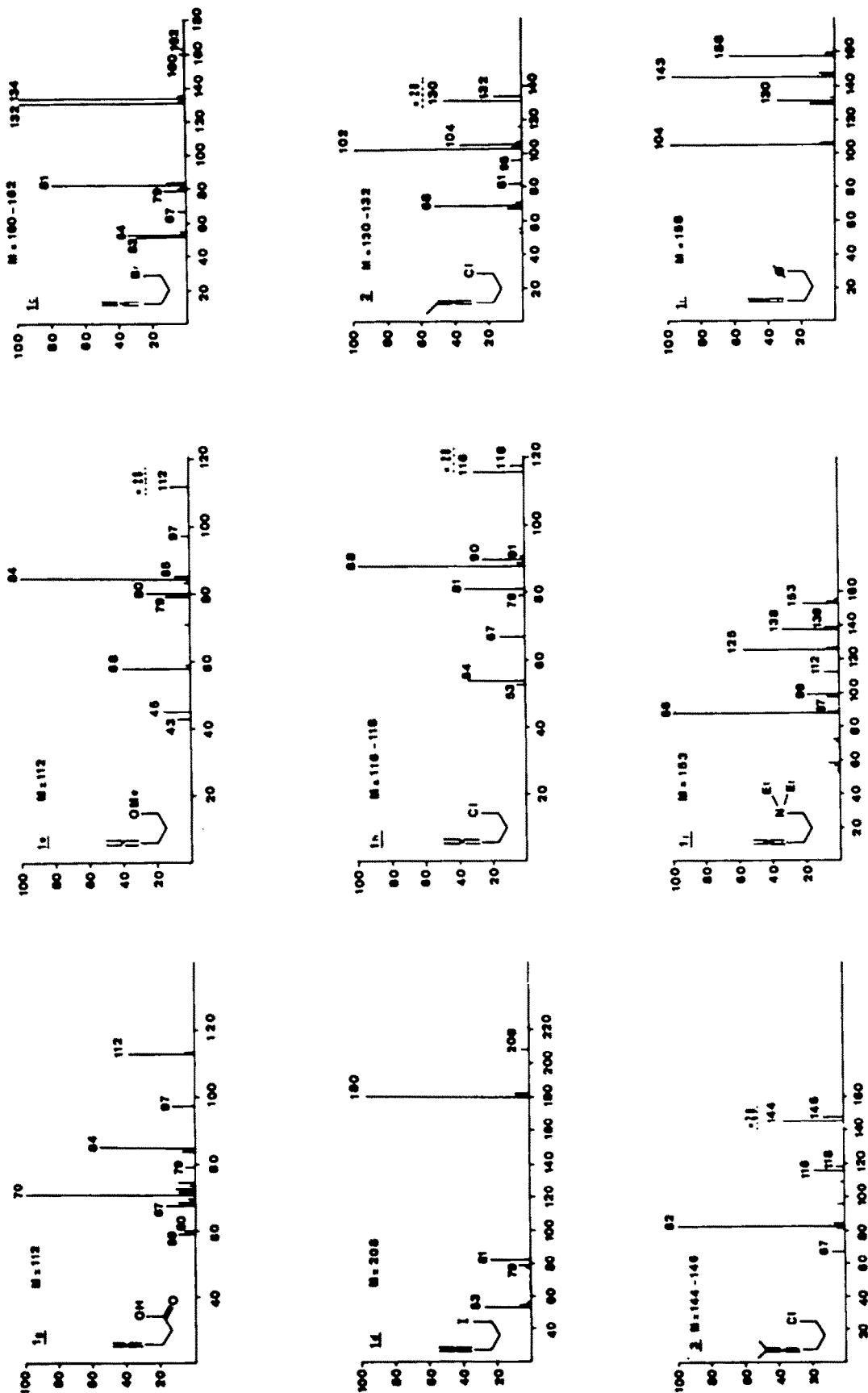
Les spectres des deux alcools acétyléniques **7a** et **7b** seront décrits et discutés dans un prochain mémoire. Celui de **7a** montre à 70 eV un pic à $m/e\ 56$ représentant 40% du pic de base ($m/e\ 39$) intégralement déplacé à 57 lorsqu'on fait un échange à l'eau lourde dans la source. Le fait, toutefois que ce pic disparaisse totalement à 17 eV semble en désaccord avec une origine dans un réarrangement de McLafferty. Le spectre de l'alcool **7b** présente un pic à $m/e\ 70$ dont au contraire l'intensité croît lorsqu'on abaisse l'énergie des électrons de bombardement. Un prochain mémoire montrera que **7b** est partiellement isomérisé en **2b** lors de l'impact électronique: il est donc impossible de dire si le transfert de OH a lieu vers la triple liaison de **7b** ou vers l'enchaînement allénique de **2b** mais cette dernière cause apparaît beaucoup plus probable.



Les spectres de l'iodure **7c** (R = CH₃, X = I) et du bromure **7d** (R = CH₃, X = Br) ne présentent quant à eux aucun pic correspondant à la perte de 28 u.m.a. par l'ion moléculaire.

Tableau I.

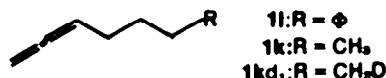
	1h	2	3
$\Sigma_{\infty} MLX$	60%	60%	16%
$\Sigma_{\infty} MLH$	17%	25%	65%
MLX/MLH	3.53	2.40	0.25



Le transfert de l'hétéroatome vers le carbone central allénique est d'autant plus facile qu'il y a moins de substituants sur le carbone terminal. Ceci a pu être mis nettement en évidence par la comparaison des spectres des allènes γ -chlorés 1h, 2 et 3. Le Tableau 1 fait apparaître les pourcentages d'ionisation totale (Σ_{100}) à 17 eV des deux fragments résultant d'une transposition de McLafferty (MLX = transfert de X; MLH = transfert de H). On peut constater que la somme des deux pourcentages reste sensiblement constante mais que leur rapport varie d'un allène à l'autre; 1h donne beaucoup de transfert de chlore et peu de transfert d'hydrogène alors que 3 donne préférentiellement ce dernier transfert; 2 donne pour sa part un résultat intermédiaire.

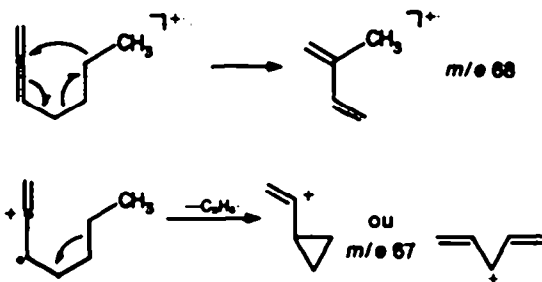
Il est difficile de faire dans ces trois cas la part des facteurs stériques et électroniques. On peut toutefois supposer que la facilité du transfert de chlore est en partie liée à la densité électronique du carbone central allénique qui est d'autant plus forte, comme cela a été montré par RMN du ^{13}C que l'enchaînement allénique est plus substitué.¹⁸ Cela reviendrait à dire que le transfert de chlore vers ce carbone est d'autant plus facile que ce carbone est moins riche en électrons.

Les seuls atomes, ou groupes d'atomes, aisément transférables vers le carbone central allénique sont des groupes donneurs d'électrons. En effet, les allènes de type 1 qui ont donné un pic M-28 de forte intensité possédaient tous un hétéroatome porteur d'électrons non liants (donc un atome nucléophile) ou un phényle. Comme montré ci-dessus, le spectre de 1l présente un pic à m/e 130 (M-28) qui représente 10% du produit ionique total.



Le spectre de 1k (Fig. 3) est dominé par le pic m/e 54 qui représente le réarrangement de McLafferty avec transfert d'hydrogène. Il présente un faible pic à m/e 68

(M-28) qui à 70 eV est trop intense pour être provoqué uniquement par la contribution isotopique de m/e 67 (déduction faite de celle-ci, l'abondance relative de ce pic serait alors de 2.5%). De plus à 17 eV, l'intensité de m/e 68 s'accroît notablement alors que celle de m/e 67 est fortement diminuée (Fig. 3). Le spectre de 1k d, montre à 70 eV deux pics assez faibles à m/e 68 et m/e 69 à côté de m/e 67, celui de m/e 68 disparaissant à 17 eV. Il semble donc que l'on puisse conclure à une transposition de McLafferty avec transfert de méthyle vers le carbone central allénique. Ce transfert apparaît toutefois très nettement moins favorisé ($\Sigma_{100} = 3.5\%$ à 17 eV) que celui de phényle ou d'hétéroatomes.



Il semble aussi au vu du spectre de 1k d, que l'origine de 67 ne soit pas unique. Il serait formé pour 85% par le mécanisme représenté ci-dessus et pour 15% par un autre mécanisme dans lequel le groupe éthyle perdu aurait une autre origine qui ne peut que mettre en jeu des transferts multiples d'hydrogène difficiles à rationaliser.

L'hétéroatome est transféré vers le carbone central allénique d'autant plus facilement qu'il est plus nucléophile. Là encore, ce fait peut être illustré par le rapport des pourcentages d'ionisation totale des deux ions formés par une transposition de McLafferty (MLX/MLH) à 17 eV. Ces rapports sont donnés dans le Tableau 2 pour 1b, 1c, 1d, 1h, 1i et 1j et traduisent la facilité respective des deux transferts.

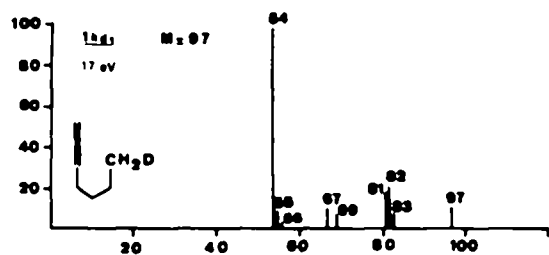
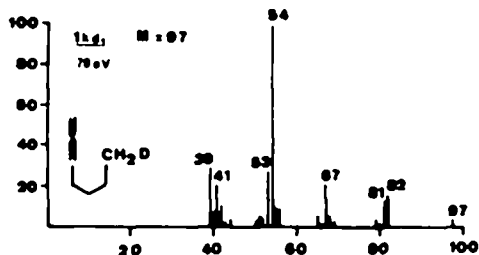
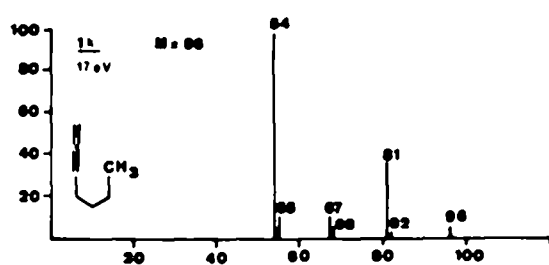
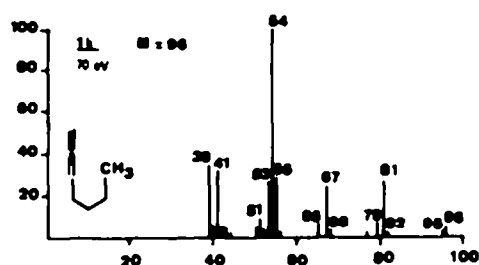
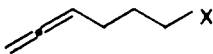


Fig. 3.

Tableau 2.

								
		1b	1h	1c	1d	1e	1j	1l
		X = OH	X = Cl	X = Br	X = I	X = OCH ₃	X = NEt ₂	X = Ø
MLX	<i>m/e</i>	70	88-90	132-134	180	84	125	130
	Σ_{40}	53%	60%	57%	56%	44%	19%	10%
MLH	<i>m/e</i>	54	54	54	54	58	99 et 54	104
	Σ_{40}	14%	17%	12%	4%	18%	7.5%	25%
MLX/MLH		3.8	3.5	4.75	14	2.45	2.55	0.35

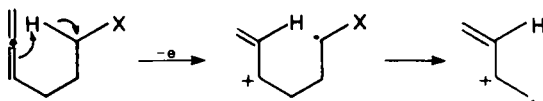
Une corrélation correcte est difficile à établir compte tenu du fait que les facteurs stériques se juxtaposent aux facteurs électroniques; et de la présence à 17 eV d'autres ions dans le produit de la fragmentation. Ceci est particulièrement net pour 1j, 1e, 1i, et, à un degré moindre, pour 1b (voir Fig. 2).

Toutefois, si l'on compare ces rapports pour 1c, 1d et 1h pour lesquels les deux restrictions précédentes doivent agir de manière sensiblement voisine, on peut constater que le transfert de l'halogène est d'autant plus facile ($I > Br > Cl$) que l'anion halogénure correspondant est plus nucléophile. Dans cet esprit, un écart assez faible est observé pour l'alcool 1b: HO^- a une nucléophilie intermédiaire de celles de Br^- et I^- mais l'hydroxyle est plus sensible aux interactions stériques que les halogènes. Des écarts nettement plus importants sont par contre enregistrés pour l'éther méthylique 1e et l'amine 1j, les groupes méthoxy et diéthyl-amino étant nettement plus "encombrants".

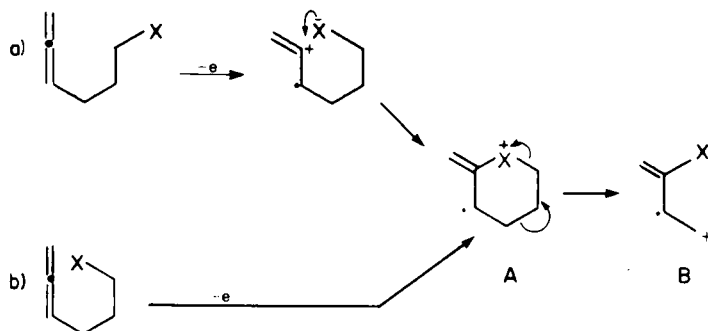
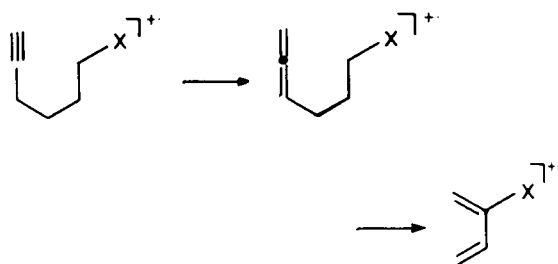
Les constatations précédentes permettent de proposer un mécanisme pour la transposition de l'hétéroatome (ou du phényle) vers le carbone central allénique. Il semble en effet que l'on puisse proposer que cette transposition soit initiée par une attaque nucléophile de l'hétéroatome sur ce carbone. Cette attaque pourrait se faire sur un ion radical précédemment formé (a) ou résulterait d'une assistance de l'hétéroatome à l'ionisation du système allénique (b). Dans les deux cas, l'ion moléculaire aurait une structure voisine de A et se fragmenterait avec perte d'éthylène pour conduire à B.

Cette hypothèse serait en accord avec les observations faites ci-dessus selon lesquelles cette transposition est d'autant plus facile que le carbone central a une densité électronique plus faible (donc qu'il est plus électrophile) et que le groupe transféré est plus nucléophile.

Comme par ailleurs la facilité du transfert de H semble être influencée par les facteurs inverses, on peut faire l'hypothèse qu'il correspondrait plutôt à une attaque nucléophile du carbone central allénique sur l'hydrogène, attaque qui serait d'autant plus facile que ce carbone possède une densité électronique plus grande et que l'hydrogène γ est plus acide (ce qui serait d'autant plus vrai que X est plus électroattracteur).



On retrouverait là une caractéristique de la chimie des allènes où le carbone central peut, suivant les substituants et les réactifs employés, être soit nucléophile, soit électrophile. Quel que soit le degré de vérité de ces hypothèses, il n'en reste pas moins vrai que ce transfert d'hétéroatomes selon une transposition de type McLafferty paraît, par son intensité, très spécifique de la fonction allénique et qu'il est, comme nous l'avons précédemment montré¹⁹ assez favorisé pour provoquer une transposition acétylénique—allénique après ionisation.



Un prochain mémoire traitera de la fragmentation de composés alléniques β et δ fonctionnalisés et plusieurs cas de transfert d'hétéroatomes situés en δ de l'enchaînement allénique vers le carbone central de l'insaturation seront à nouveau mentionnés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les isoléments par chromatographie sur colonne ont été réalisés avec le gel de silice Merck 7734. Les études de CPV ont été effectuées sur un Varian 90P à détection par catharomètre. Le gaz vecteur est de l'hydrogène. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à réseaux Perkin-Elmer 257 en film sur pastilles NaCl ou en solution dans le tétrachlorure de carbone. La position des bandes d'absorption est exprimée en cm^{-1} . Les spectres de RMN du proton ont été déterminés au moyen d'un spectrographe Varian A 60. Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone. Les signaux décrits sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane. Les lettres s, d, t, q, Q, m, M qui suivent la valeur du déplacement chimique signifient respectivement singlet, doublet, triplet, quadruplet, quintuplet, multiplet, massif. Les constantes de couplage J sont exprimées en Hz.

Alkylation des allényllithiums. Préparation de 1a, 1b, 1i, 1k, 2 et 3

Mode opératoire général. A 0.5 mole de composé allénique (propadiène-1,2 ou méthyl-3 butadiène-1,2) refroidi à -70° (sous N_2) et dissous dans 500 ml de THF anhydre, on ajoute goutte-à-goutte 0.3 mole de BuLi (solution dans l'hexane); on agite 1 h, puis on additionne 0.3 mole de l'halogénure. Après 1 h d'agitation à -70° , on laisse revenir à température ambiante et on maintient 12 h sous agitation. On hydrolyse, extrait à l'éther, sèche sur SO_2 et évapore le solvant sous vide.

Ether tétrahydropyranylé 1a de l'hexadiène-4,5 ol-1. A partir du propadiène et du tétrahydropyranyloxy-1 bromo-3 propane. Le produit brut s'avère homogène par CCM; il est trop instable pour être purifié. Rdt en produit brut 90%. IR (film): $\nu_{\text{C-C}}$ 1955. RMN: 1.30 à 2.45 (8H) m; 3.20 à 4.15 (4H) m; 4.50 à 4.92 (3H) m; 5.20 (1H) Q, $J = 7$.

Chloro-6 hexadiène-1,2 1b. A partir du propadiène-1,2 et du bromo-1 chloro-3 propane. $E_{15} = 40^\circ$ - Rdt: 90%. IR: $\nu_{\text{C-C}}$ 1960; $\delta_{\text{C-H}}$ 850. RMN: 1.6 à 2.5 (4H) m; 3.5 (2H) t, $J = 6.5$; 4.7 (2H) dxt, $J = 7$ et 3.5; 5.11 (1H) Q, $J = 7$.

Chloro-7 méthyl-2 heptadiène-2,3 3. A partir du méthyl-3 butadiène-1,2 et du bromo-1 chloro-3 propane. $E_{15} = 60^\circ$ - Rdt: 80%. IR: $\nu_{\text{C-C}}$ 1970. RMN: 1.65 (6H) d, $J = 2$; 1.6 à 2.33 (4H) m; 3.46 (2H) t, $J = 6.5$; 4.56 à 5.05 (1H) m.

Chloro-7 heptadiène-2,3 2. A partir de 1b et de l'iode de méthyle. $E_{15} = 55^\circ$ - Rdt: 90%. IR: $\nu_{\text{C-C}}$ 1960; $\delta_{\text{C-H}}$ 880. RMN: 1.65 (3H) dxt, $J = 5$ et 5.5; 1.85 à 2.48 (4H) m; 3.58 (2H) t, $J = 7$; 4.8 à 5.45 (2H) m.

Phényl-6 hexadiène-1,2 1i. A partir du propadiène-1,2 et de l'iodo-1 phényl-3 propane. Ce dernier a été préparé par réaction de Pb_2I_2 sur le phényl-3 propenol-1 commercial selon le mode opératoire décrit ci-dessous pour la préparation de 1d; il est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant éther de pétrole). Rdt: 93%. IR: $\nu_{\text{C-C}}$ 1960; $\nu_{\text{C-H}}$ 1600; $\delta_{\text{C-H}}$ 850 et 700. RMN: 1.55 à 2.25 (4H) m; 2.56 (2H) t, $J = 7$; 4.55 à 4.85 (2H) m; 5.15 (1H) Q, $J = 7$; 6.95 à 7.5 (5H) m.

Deutério-1 phényl-6 hexadiène-1,2 1i d₁. 0.01 mole de 1i dans 30 ml de THF est traité à -70° par 0.01 mole de BuLi (solution dans l'hexane). Après 1 h d'agitation, on hydrolyse à l'eau lourde. Après traitement, l'hydrocarbure deutérié est isolé par chromatographie. RMN modifications: 4.69 (1H) dxt, $J = 7$ et 3.5; 5.15 (1H) q, $J = 7$.

Heptadiène-1,2 1k. A partir du propadiène-1,2 et du bromure de butyle. $E = 90^\circ$ - Rdt: 90%. IR: $\nu_{\text{C-C}}$ 1960; $\delta_{\text{C-H}}$ 850. RMN: 0.95 (3H) t, $J = 7$; 1.15 à 1.70 (4H) m; 1.70 à 2.35 (2H) m; 4.69 (2H) dxt, $J = 6.5$ et 3.3; 5.13 (1H) Q, $J = 6.5$.

Deutério-7 heptadiène-1,2 1k d₁. Dans une suspension de 0.025 mole de $LiAlD_4$ dans 10 ml de THF, on ajoute goutte-à-goutte

0.01 mole de chloro-7 heptadiène-1,2 (préparé à partir de l'allényllithium et du bromo chlorobutane (cf préparation de 1b) dilué dans 5 ml de THF. On porte 6 h à reflux, on reprend par 150 ml d'éther et on hydrolyse à 0° . On lave par 4 x 20 ml d'eau, sèche la phase étherée sur SO_2 et distille l'éther sous pression normale. 1k d₁ est purifié par CPV (colonne XB 60 imprégnée de NO_2/Ag) Rdt: 95%. IR: $\nu_{\text{C-D}}$ 2180. RMN: le triplet à 0.95 est remplacé par un multiplet entre 0.7 et 1.1 (intégration 2H).

Hexadiène-4,5 ol-1 1b

L'éther 1a (0.054 mole) dissous dans le méthanol est traité par 100 mg d'acide p-toluène sulfonique 12 h à température ambiante. Après neutralisation (CO_2/N_2) évaporation de MeOH, reprise à l'eau et extraction à l'éther, l'alcool est purifié par CPV (Carbowax 20M-3 m-156*). Analyse $C_6H_{10}O$ (C₆H₁₀O). IR: ν_{OH} 3300; $\nu_{\text{C-C}}$ 1960; $\delta_{\text{C-H}}$ 860. RMN: 1.36 à 2.4 (4H) m; 3.61 (2H) t, $J = 6.5$; 4.63 (2H) dxt $J = 3$ et 6.6; 5.12 (1H) Q, $J = 6.5$.

Bromo-6 hexadiène-1,2 1c

A une suspension de Pb_2 (0.18 mole) dans 400 ml de CH_2Cl_2 refroidie à 0° , on ajoute 0.18 mole de brome à vitesse telle que le mélange reste incolore. On ajoute l'éther 1a (0.18 mole) goutte-à-goutte, puis on agite 18 h à 25° . On dilue avec 200 ml d'éther de pétrole, filtre le précipité et purifie par deux chromatographies successives sur colonne de silice (éluant éther de pétrole). Rdt: 60%. IR: $\nu_{\text{C-C}}$ 1960; $\delta_{\text{C-H}}$ 850. RMN: 1.4 à 2.3 (4H) m; 3.38 (2H) t, $J = 6.5$; 4.50 (2H) dxt, $J = 6.5$ et 3; 5.02 (1H) Q, $J = 6.5$.

Iodo-6 hexadiène-1,2 1d

Même mode opératoire en remplaçant le brome par l'iode. Rdt: 90%. IR: $\nu_{\text{C-C}}$ 1960; $\delta_{\text{C-H}}$ 860. RMN: 1.5 à 2.5 (4H) m; 3.06 (2H) t, $J = 6.5$; 4.50 (2H) dxt, $J = 6.5$ et 3; 5.02 (1H) Q, $J = 6.5$.

Méthoxy-6 hexadiène-1,2 1e

0.5 mole de l'alcool 1b sont dissous dans 20 ml d'éther de pétrole. On ajoute 5 ml d'une solution aqueuse de soude à 50% et 0.1 g d'iodure de tétrabutylammonium. Après refroidissement à 0° , on additionne 0.06 mole de sulfate de méthyle et on agite pendant 3 h. La phase organique est décantée, lavée, séchée et évaporée sous vide. $E_{15} = 30^\circ$ - Rdt: 90%. IR: $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1960; $\delta_{\text{C-H}}$ 850. RMN: 1.35 à 2.25 (4H) m; 3.15 (3H) s; 3.23 (2H) t, $J = 6.5$; 4.48 (2H) dxt, $J = 6.5$ et 3.5; 4.92 (1H) Q, $J = 6.5$.

Triméthylsilyloxy-6 hexadiène-1,2 1f

A une solution refroidie à 0° de 0.01 mole de 1b dans 25 ml de pyridine, on ajoute 0.01 mole de chlorure de triméthylsilane à vitesse telle que la température ne dépasse pas 15° . Après hydrolyse, extraction, lavage et évaporation, on purifie par CPV (QF1-3 M-130*). IR: $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1955; $\delta_{\text{C-H}}$ 850; $\nu_{\text{Si-O-C}}$ 1100, 840 et 750. RMN: 0.0 (9H) s; 3.45 (2H) t, $J = 7$; 4.48 (2H) dxt, $J = 7$ et 3.5; 4.91 (1H) Q, $J = 7$.

Acide hexadiène-4,5 carboxylique 1g

Une solution du magnésium du bromo-1 pentadiène-1,2 est préparée à température ambiante à partir de 0.01 mole de bromure, 0.01 at.g de magnésium et 15 ml de THF anhydre. On refroidit à 0° et on fait barboter du CO_2 sec pendant 4 h. On hydrolyse, acidifie avec HCl N/10 et extrait à l'éther. Les traitements usuels donnent un produit brut purifié par CPV (FFAP-3 m-200*) Rdt: 30%. IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1960; $\nu_{\text{C=O}}$ 1700; $\delta_{\text{C-H}}$ 850. RMN: 2.0 à 2.75 (4H) m; 4.78 (2H) dxt, $J = 6$ et 3; 5.23 (1H) Q, $J = 6$; 11.9 (1H) s.

Didéutério-1,1 hexadiène-4,5 ol-1 1b d₂

On ajoute l'acide 1g (0.01 mole) dissous dans 1 ml d'éther à une suspension de $LiAlD_4$ (0.1 mole) dans 20 ml du même solvant. Après un reflux de 2 h, on hydrolyse. Les traitements habituels conduisent à l'alcool 1b d₂ purifié par CPV préparative (Carbowax-3 m-165*). Rdt: 92%. IR: ν_{OH} 3300; $\nu_{\text{C-D}}$ 2100, 2200; $\nu_{\text{C-C}}$ 1960; $\delta_{\text{C-H}}$ 850. RMN: identique à celui de 1b. Le pic à 3.61 a intégralement disparu.

Diéthylamino-6 hexadiène-1,2 1j

Le tosylate de l'alcool 2b est préparé à partir de 0.04 mole, d'alcool 0.05 mole de chlorure de tosylo, 15 g de potasse finement

* Les auteurs remercient MMs. Linstrumelle et Micholot qui leur ont communiqué toutes les indications expérimentales nécessaires.

pulvérisée et 15 ml d'éther. Après 2 h d'agitation, on hydrolyse et extrait à l'éther. Les traitements habituels conduisent au tosylate brut qui est mis en solution dans 130 ml de dioxane. On ajoute 0.1 mole de diéthylamine (distillée sur KOH) et on porte 2 h à reflux. On refroidit et additionne une solution 50% de HCl (20 ml). Après traitement, on isole l'amine par distillation. $E_b = 72^\circ$ - Rdt: 80%. IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 2790; $\nu_{\text{C=O}}$ 1955; $\delta_{\text{C=O}}$ 840. RMN: 0.98 (6H) t, J = 7; 1.25 à 2.25 (4H) m; 2.25 à 2.45 (2H) m; 2.47 (4H) q, J = 7; 4.68 (2H) dxt, J = 7 et 3.5; 5.15 (1H) Q, J = 7.

Halogéno-5 méthyl-3 pentanones-2

Ces cétones ont été préparées selon Ref. 20 par traitement de l' α -méthyl α -acétyl γ -butyrolactone par HCl, HBr et HI. Leurs spectres sont identiques à ceux précédemment décrits.

Spectres de masse

Tous les spectres ont été enregistrés sur un spectrographe Varian MAT CH5 avec une température de source de 140° . Sauf indication contraire, l'introduction est faite par le système à réservoir maintenu à 70° . Les échanges à l'eau lourde sur l'alcool 1b ont été effectués en introduisant dans le réservoir 0.5 μ l de 1b et 20 μ l de D_2O et en laissant un temps de contact de 30 à 45 mn avant enregistrement du spectre. Dans ces conditions, le taux d'échange est de 40 à 50%. Ci-dessous sont décrits les spectres non représentés en partie théorique. Ils sont exprimés en abondances relatives: m/e (%).

1a 70 eV: 101(8); 98(13.5); 97(5.5); 86(13.5); 85(100); 84(35); 83(21.5); 82(3); 81(25); 80(12); 79(54); 78(1.5); 77(11); 71(5.5); 70(32.5); 69(6.5); 68(5.5); 67(32.5); 66(5.5); 65(8); 59(6.5); 58(5.5); 57(29.5); 56(29.5); 55(48.5); 54(27); 53(38); 52(16.0); 51(11); 50(5.5); 44(11.5); 43(40.5); 42(6); 41(65); 40(24.5); 39(38); 17 eV: 182(2.5) M⁺; 101(4); 99(2); 98(11); 97(6.5); 86(7.5); 85(100); 84(54); 83(15); 82(4.5); 81(2.5); 80(7); 79(9); 78(2.5); 77(2); 71(2.5); 70(45.5); 69(2); 68(2); 67(1.5); 59(8.5); 58(2.5); 57(3); 56(10); 55(7); 54(11); 53(0.5); 43(5.5). 14 eV: 101(17); 98(20); 85(41.5); 84(100); 70(79.5); 59(7); 57(17).

1b d₂ 70 eV: 100(0.5) M⁺; 99(0.6); 85(6.4); 84(2); 83(2); 82(6); 81(34); 80(10); 79(8); 78(8); 77(3); 71(10); 70(100); 69(3.5); 68(7); 67(19); 66(7); 65(13); 63(4); 59(41); 58(4); 57(5); 56(9); 55(44.5); 54(10.5); 53(29); 52(24); 51(12); 50(38); 45(9); 44(16); 43(15.5); 42(15); 41(37); 40(21); 39(42). 14 eV: 85(8); 84(5); 82(6); 71(14); 70(100); 55(8); 45(5); 43(5).

1c 70 eV: 162(3) M⁺; 160(3) M⁺; 134(80); 132(77); 81(43); 79(26); 77(14); 67(12); 66(8); 65(9); 55(11); 54(34); 53(100); 52(15); 51(19); 50(15); 41(44); 39(36). 14 eV: 134(98); 132(100); 81(79).

1d 70 eV: 208(4) M⁺; 180(67.5); 155(5.5); 141(2); 128(3.5); 127(9.5); 81(22); 79(23); 77(10); 66(3); 65(5); 54(13); 53(100); 52(17.5); 51(20); 41(38); 39(37.5). 14 eV: 208(9.5) M⁺; 181(6.5); 180(100); 81(20).

1e 70 eV: 112(0.5) M⁺; 111(2); 97(5); 84(75); 79(58); 58(60); 54(17.5); 53(24.5); 52(29); 45(100); 43(30); 41(35); 39(38). 14 eV: 97(6); 85(9.5); 84(100); 80(19); 58(12.5); 45(6).

1f 70 eV: 170(3) M⁺; 155(10); 143(3.7); 142(26); 127(16); 125(6.2); 116(15.5); 103(27.5); 101(37.5); 97(9); 89(3.7); 80(15.6); 79(46); 76(9.3); 75(100); 74(9); 73(76); 70(8.7); 61(13); 59(26); 58(10.9); 55(3.1); 54(6.2); 53(15.6); 52(9.3); 51(6.2); 43(15.6); 41(21.8); 40(12.5); 39(21.8).

1g 70 eV: 112(25) M⁺; 97(4); 84(31); 83(13.5); 82(16); 74(6.5); 72(16); 71(8); 70(86); 69(10); 68(5); 67(40.5); 66(13); 65(17); 63(5); 60(20); 59(12); 57(18); 56(22); 55(55); 53(33); 52(14.5); 51(13); 50(9); 49(8); 44(37.5); 43(38); 42(37.5); 41(65); 40(100); 39(57.5).

1h 70 eV: 118(0.5) M⁺; 116(1.5) M⁺; 103(0.5); 101(1.5); 98(35); 88(100); 81(32); 79(17); 77(11); 75(5); 67(25); 65(15); 55(2); 54(35); 53(53); 51(16); 41(41); 39(36). 14 eV: 90(34); 88(100); 81(48).

1i 70 eV: 158(15) M⁺; 144(6); 143(40.5); 131(4); 130(19); 129(23); 128(10); 117(6.5); 115(11); 105(17.5); 104(100); 103(10); 92(13); 91(55); 89(3); 79(10); 78(11.5); 77(13.5); 67(3); 66(2); 65(21); 63(3.5); 54(11); 53(6); 52(3); 51(10); 44(2.5); 41(10); 40(15); 39(16). 14 eV: 158(100) M⁺; 143(79); 130(39); 104(30).

1j d₂ 70 eV: 159(13.5) M⁺; 158(3); 144(20); 143(24); 131(17.5); 130(15); 128(12); 127(7); 117(6.5); 116(8.5); 115(15); 105(19); 104(100); 92(14); 91(56.5); 77(14); 65(20); 54(5); 53(4); 51(10); 41(9); 39(14).

1j 70 eV: 153(2) M⁺; 138(8); 125(12.5); 124(2.5); 112(2); 110(3); 99(6); 98(5.5); 97(7); 86(100); 84(4); 81(2.5); 79(3); 77(2); 72(9.5);

71(6); 70(4); 67(2.5); 66(2); 65(2); 58(19.5); 57(2.5); 56(11); 55(2.5); 54(2); 53(6.5); 52(2.5); 50(2); 44(7.5); 43(3); 42(9.5); 41(8); 40(20); 39(6). 14 eV: 153(77) M⁺; 139(23.5); 138(54); 133(22.5); 125(100); 123(31); 112(23.5); 100(39.5); 86(39); 66(19).

1k 70 eV: 96(5) M⁺; 95(2.2); 82(2.2); 81(27.5); 80(1.1); 79(6.6); 77(2.2); 68(6.6); 67(24.5); 66(2.2); 65(7.7); 56(2.2); 55(28.5); 54(100); 53(27.5); 52(5.5); 51(8.8); 50(4.4); 44(3.3); 43(4.4); 42(5.5); 41(33); 40(6.6); 39(35). 17 eV: 97(1.4); 96(5.7); 82(3.1); 81(37.5); 68(6.4); 67(12); 55(12); 54(100). 14 eV: 96(23) M⁺; 81(45); 68(9); 67(13.6); 54(100).

2 70 eV: 132(1) M⁺; 130(3) M⁺; 104(33.5); 103(7); 102(100); 95(6.5); 91(5); 81(24.5); 79(29); 77(19); 68(61.5); 67(81.5); 66(15); 65(23); 63(7.5); 55(17.5); 54(6); 53(45); 52(8); 51(7); 50(2); 41(64.5); 40(14); 39(48.5). 14 eV: 104(50); 103(8); 102(100); 68(42).

3 70 eV: 146(1) M⁺; 144(3) M⁺; 129(1); 118(9); 116(28); 109(3); 95(14); 93(7); 91(9); 83(7); 82(100); 81(30.5); 79(16); 77(14); 67(68); 66(5); 65(10.5); 55(15.5); 54(4); 53(17.5); 41(31.5); 39(23). 14 eV: 118(7.5); 116(13); 83(8); 82(100).

4a 70 eV: 136(3) M⁺; 134(1) M⁺; 121(3); 119(1); 93(3); 91(1); 72(18); 63(2); 56(8.8); 55(19); 53(3.5); 43(100); 41(8.8).

4b 70 eV: 180(3.5) M⁺; 178(3) M⁺; 155(1.5); 153(1.5); 137(2); 135(2); 109(2); 107(2); 98(3); 72(74); 57(2); 56(18); 55(22); 43(100); 39(8).

4c 70 eV: 226(1) M⁺; 211(1); 183(5); 155(10); 141(5); 128(4); 127(10); 99(100); 72(23); 57(8); 56(12); 55(52); 43(77); 39(23).

5 70 eV: 150(3.7) M⁺; 148(3.9) M⁺; 122(1.8); 120(1.9); 109(4.9); 107(5.2); 70(5.6); 69(85); 68(23); 67(27); 55(17); 53(19); 42(15.6); 41(100); 40(14); 39(56).

6a 70 eV: 247(12.7) M⁺; 246(75); 156(12.5); 155(6.3); 154(41); 119(36); 117(25.5); 115(19); 105(12.5); 104(4); 103(8.5); 93(6.3); 92(75); 91(100); 79(8.5); 78(17.8); 77(18); 65(67); 64(5); 63(20); 62(5); 51(25); 41(25); 40(29); 39(36).

Remerciements—Les auteurs remercient vivement J. M. Garvey qui a enregistré tous les spectres de masse décrits dans ce mémoire. Ils ont aussi apprécié les critiques et suggestions des deux rapporteurs.

REFERENCES

- 1 F. W. McLafferty, *Anal. Chem.* 31, 2072 (1959).
- 2 D. G. I. Kingston, J. T. Burrey et M. M. Burrey, *Chem. Rev.* 74, 215 (1974).
- 3 W. P. Weber, R. A. Felix et A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 1420 (1970).
- 4 G. Kuivila, K. H. Tsai et D. G. I. Kingston, *J. Organomet. Chem.* 23, 129 (1970).
- 5 J. H. Bowie, J. O. Madsen, S. O. Lawesson et R. G. Cooks, *Org. Mass. Spect.* 2, 413 (1969).
- 6 G. Peterson, *Ibid.* 6, 577 (1972).
- 7 H. Luftman et G. Spiteller, *Ibid.* 5, 1073; *P. D. Woodgate, K. K. Mayer et C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3115 (1972).
- 8 M. Kruft et G. Spiteller, *Org. Mass. Spect.* 2, 865 (1969); *K. K. Mayer et C. Djerassi, *Ibid.* 5, 817 (1971).
- 9 W. P. Weber, A. K. Willard et H. G. Boettger, *J. Org. Chem.* 36, 1620 (1971).
- 10 J. T. Burrey, M. M. Burrey et D. G. I. Kingston, *Chem. Rev.* 73, 191 (1973).
- 11 J. R. Wiersig, A. N. H. Yeo et C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 532 (1977).
- 12 G. Linstrumelle et D. Michelot, *Chem. Comm.* 561 (1975).
- 13 M. L. Roumestant, S. Arseniyadis, J. Gore et A. Laurent, *Chem. Comm.* 479 (1976).
- 14 P. S. Sonnet, *Synth. Comm.* 6, 21 (1976).
- 15 A. Merz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 12, 846 (1973).
- 16 D. B. Bigley, J. F. J. Todd et R. H. Weatherhead, *Org. Mass Spect.* 11, 352 (1976).
- 17 N. M. M. Nibboring et T. J. De Boer, *Tetrahedron* 24, 1427 (1968).
- 18 J. K. Crandall et S. A. Sojka, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5084 (1972); *J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. De Bie et R. Steur, *Tetrahedron Letters* 1371 (1973).
- 19 S. Arseniyadis, J. Gore et M. L. Roumestant, *Org. Mass Spect.* 13, 54 (1978).
- 20 M. Julia, S. Julia et Y. Noel, *Bull. Soc. Chim.* 1708 (1960).