

SPECTROMETRIE DE MASSE DES EPOXYDES PHENYLES—II*

MARCEL FETIZON et YANNIK HENRY
Laboratoire de Stéréochimie, Bâtiment 420, Université de Paris-Sud,
91405-Orsay, France

GÉRARD ARANDA et HENRI-EDOUARD AUDIER
Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique, 17, rue Descartes,
75005-Paris, France

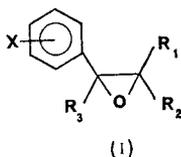
HUGUES DE LUZES
S.A. Rousselot, 8, rue Christophe Colomb, 75008-Paris, France

(Received 6 March 1973; accepted 7 June 1973)

Abstract—The fragmentation of aromatic epoxides proceeds either directly through loss of one molecule of aldehyde or ketone which leads to a symmetrical ion, or through rearrangement of the molecular ion into the isomeric carbonyl radical ion. Substituents on the aromatic ring have a marked influence on the fragmentation.

Résumé—Les époxydes aromatiques se fragmentent soit directement par élimination d'une molécule d'aldéhyde ou de cétone pour donner un ion symétrique soit après réarrangements de l'ion moléculaire en composés carbonylés. Les substituants du noyau ont une très grande influence sur les fragmentations.

DANS un travail précédent¹ il avait été indiqué que les époxydes du type I se fragmentaient sous l'impact électronique suivant deux modes principaux:



(1)

(1) Certaines fragmentations découlent d'une transposition préalable de l'ion moléculaire 'époxyde' en ion moléculaire 'cétone' ou 'aldéhyde'. (2) Les autres ruptures proviennent directement de l'ion moléculaire 'époxyde'.

Dans ce travail nous avons mis en évidence la transposition sous impact électronique de l'époxyde en aldéhyde ou cétone, précisé la structure de certains ions et étudié l'influence des substituants, notamment ceux du noyau aromatique, sur les fragmentations. Dans ce but les composés notés dans les Tableaux 1 et 2 ont été préparés.

Afin de préciser et de distinguer les fragmentations directes provenant de l'époxyde et celles dérivant de la transposition sous l'impact électronique en aldéhyde ou cétone, les spectres des oxydes de styrène et de stilbène ont été comparés à ceux des produits susceptibles de se former par transposition.

Ainsi les pics *m/e* 91 et *m/e* 92 observés dans le spectre de l'oxyde de styrène II (Fig. 1) se retrouvent dans le spectre du phénylacétaldéhyde (Fig. 2): ils peuvent provenir de la transposition.

* Ière partie voir Réf. 1.

TABLEAU 1. OXYDES DE STYRÈNE: $R_1 = H$

N° du composé	R_2	R_3	X
(II)	H	H	H
(IIa)	H	D	H
(IIb)	H	H	<i>m-d</i> ₂
(IIc)	H	H	<i>o-</i> et <i>p-d</i> ₃
(III)	CH ₃	H	H
(IIIa)	CH ₃	D	H
(IV)	H	H	<i>p</i> -OCH ₃
(V)	H	H	<i>m</i> -OCH ₃
(VI)	H	H	<i>p</i> -CH ₃
(VII)	H	H	<i>m</i> -CH ₃
(VIII)	H	H	<i>p</i> -Cl
(IX)	H	H	<i>m</i> -Cl

TABLEAU 2. OXYDES DE STILBÈNE: $R_1 = R_3 = H$; $R_2 =$ NOYAU AROMATIQUE; XVIIa ET XIXa, $R_3 = D$

N°	X	N°	X
(X)	H	(XVII), (XVIIa)	<i>p</i> -Cl
(XI)	<i>p</i> -OCH ₃	(XVIII)	<i>m</i> -Cl
(XII)	<i>m</i> -OCH ₃	(XIX), (XIXa)	<i>p</i> -Br
(XIII)	<i>p</i> -CH ₃	(XX)	<i>m</i> -Br
(XIV)	<i>m</i> -CH ₃	(XXI)	<i>p</i> -CN
(XV)	<i>p</i> -F	(XXII)	<i>p</i> -NO ₂
(XVI)	<i>m</i> -F		

Le pic *m/e* 105, pic de base dans le spectre de l'acétophénone (Fig. 3), est quasiment inexistant dans celui de l'époxystyrène: la transposition en cétone ne se fait pas.

Les pics *m/e* 90 et *m/e* 89 sont formés par fragmentation directe de l'ion 'époxyde', il en est de même pour l'ion $[M - 1]$ (Schéma 1).

En ce qui concerne le spectre de l'oxyde de stilbène X (Fig. 4).

Le pic *m/e* 167 et les pics qui en découlent (*m/e* 165 et 152) se retrouvent dans le spectre de la diphenylacétaldéhyde (Fig. 5). Les pics *m/e* 105, 91 et 77 correspondent aux mêmes ions que ceux observés sur le spectre de la phénylbenzylcétone (Fig. 6). Par contre les pics *m/e* 90, 89 et $[M - 1]$ sont caractéristiques du spectre de l'époxyde (Schéma 2).

On remarque par ailleurs que l'ion moléculaire est plus important dans le spectre de l'époxyde que dans ceux de la cétone et de l'aldéhyde correspondants, ce qui indique que la transposition n'est que partielle.

Fragmentations directes de l'ion moléculaire 'époxyde'

Formation de l'ion de masse m/e 90 (ion a). L'un des pics principaux, souvent même le pic de base des oxydes de styrènes et de stilbènes substitués, est situé à *m/e* 90 et correspond à l'élimination directe d'une cétone ou d'un aldéhyde à partir de l'ion moléculaire (Schéma 3).

Cette fragmentation s'apparente à la formation de carbène par voie photochimique à partir de ces mêmes composés.²

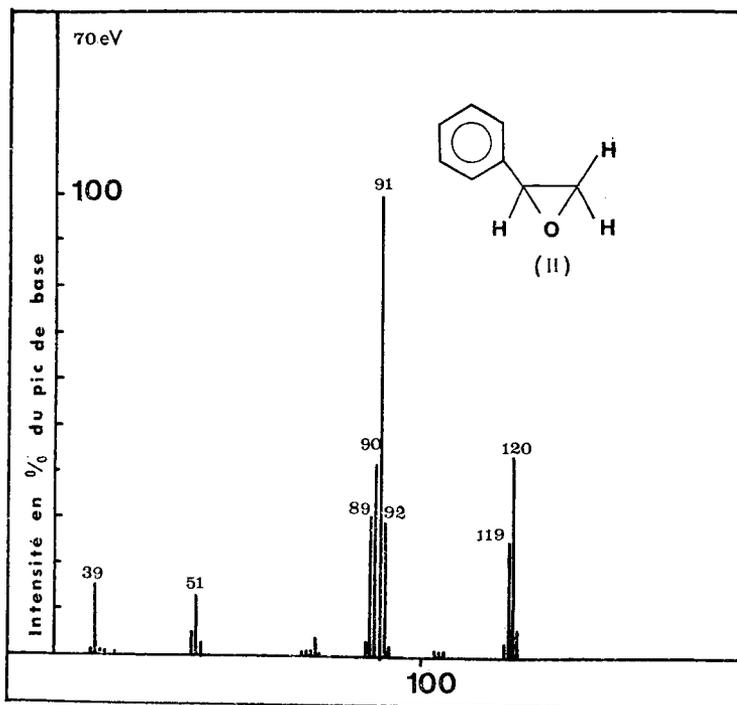


FIG. 1

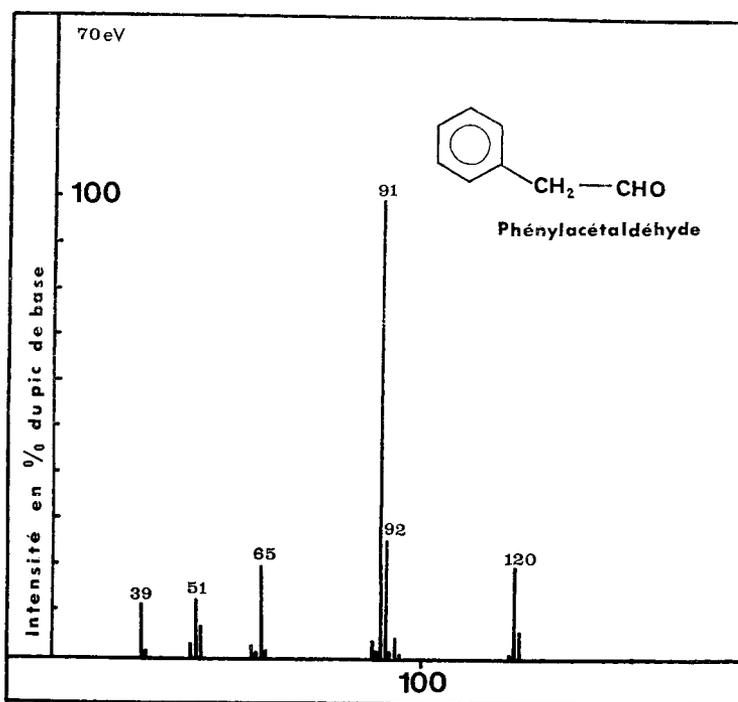


FIG. 2

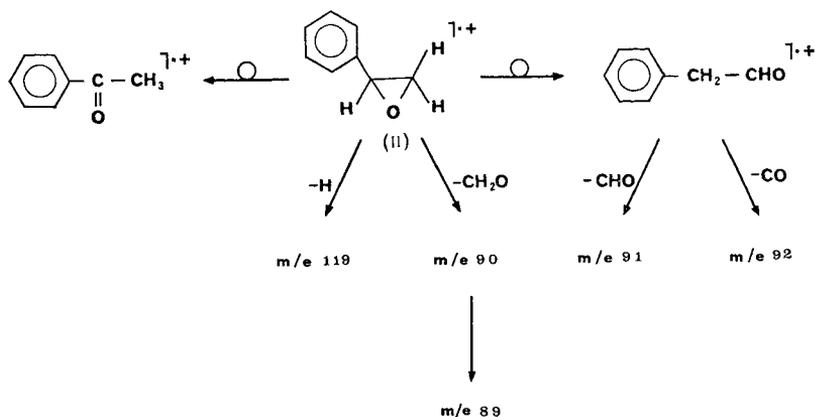


SCHÉMA I

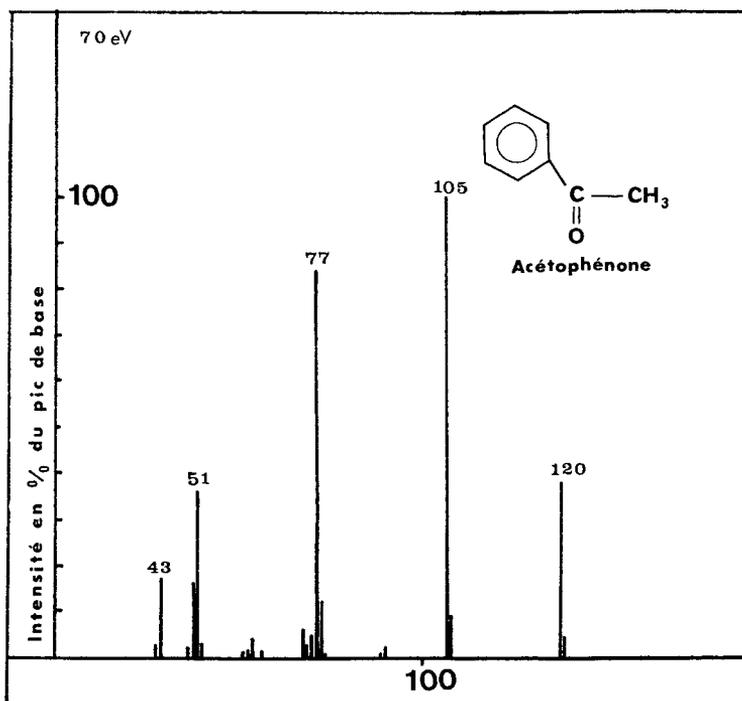


FIG. 3

Afin de préciser la structure de cet ion, nous avons recherché la provenance de l'hydrogène éliminé lors du passage de l'ion de masse m/e 90 à l'ion de masse m/e 89 ($m^* 88,0$) sur les composés deutériés IIa, IIb et IIc, pour lesquels les pics correspondant à l'ion A sont respectivement déplacés à m/e 91, 92 et 93. Le Tableau 3 montre que le deutérium est éliminé dans les mêmes proportions quelle que soit sa position initiale dans la molécule.

Ce résultat montre qu'il y a un 'scrambling' total des hydrogènes de l'ion a: jusqu'à présent un tel phénomène n'a été mis en évidence que sur les ions du type 'tropylium'.³

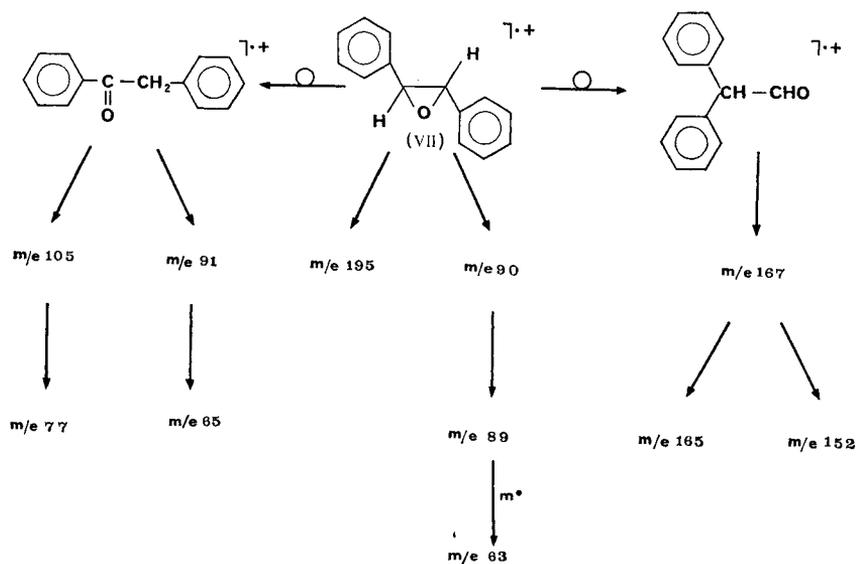


SCHÉMA 2

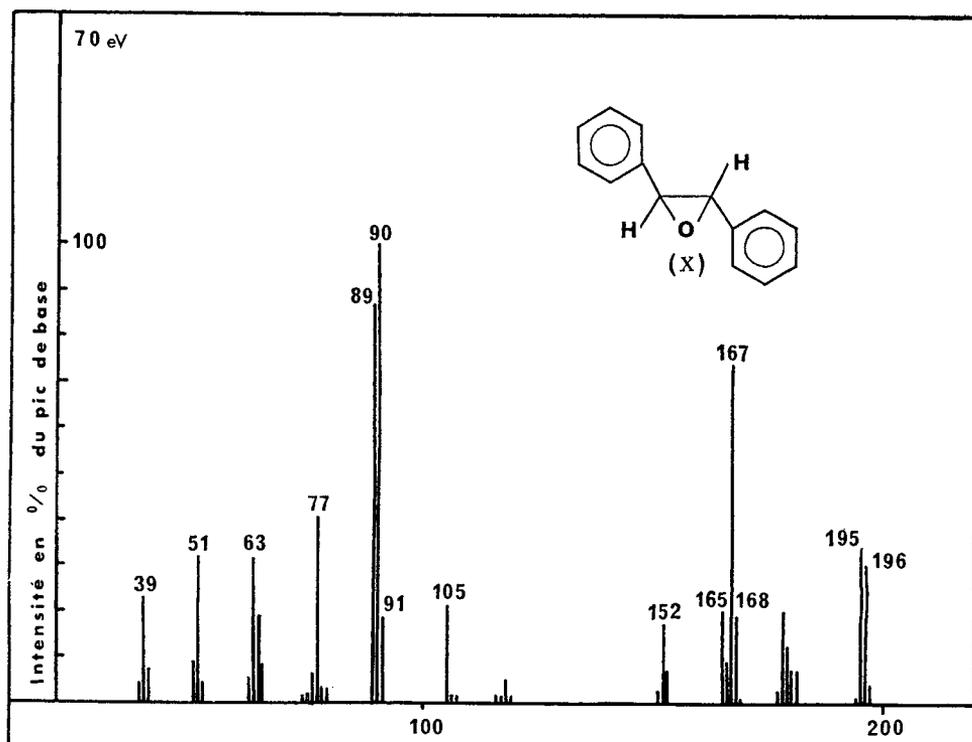


FIG. 4

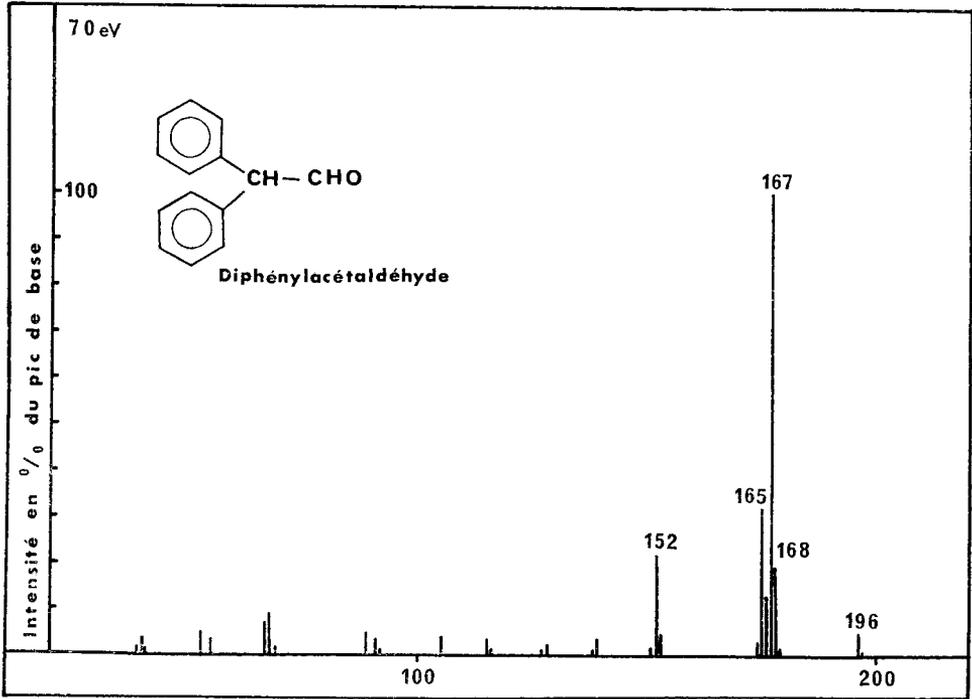


FIG. 5

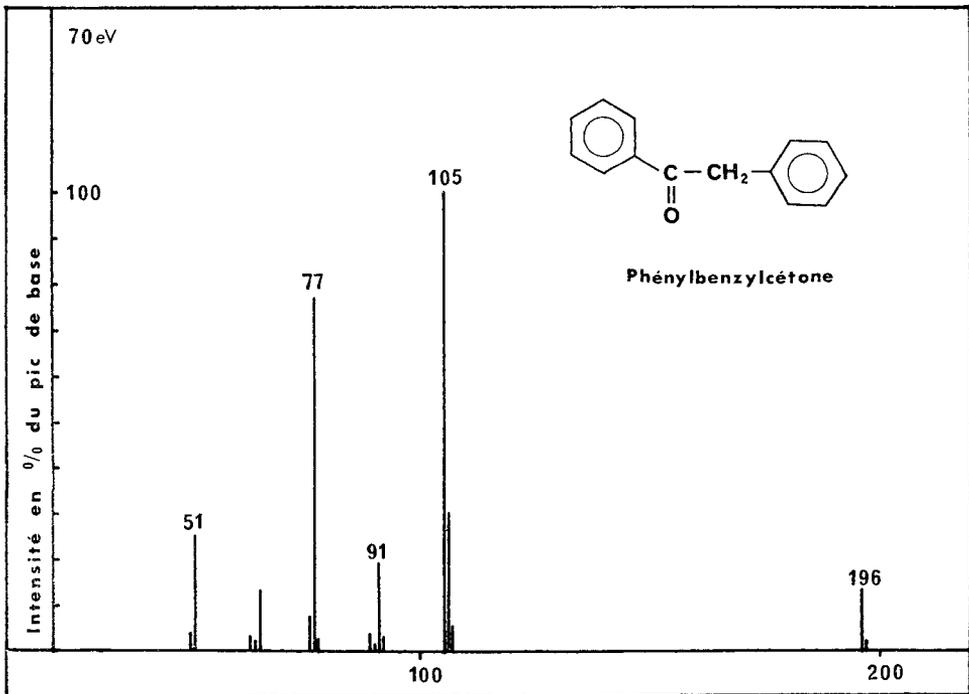


FIG. 6

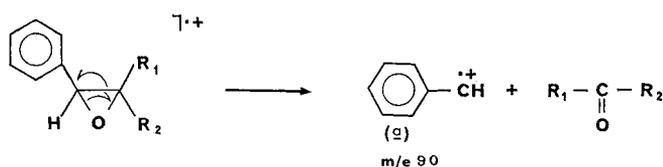


SCHÉMA 3

TABLEAU 3

N° du composé	$a - 1$	$a - 2$	$a - 2$		% théorique ^a
			$(a - 1) + (a - 2)$	% de D éliminé	
(II)	30	2	0,065	6,5	
(IIa)	41	10	0,20	20	16,5
(IIb)	27	12	0,31	31	33,3
(IIc)	23	18	0,44	44	50

^a Pourcentage d'élimination théorique de deutérium si on suppose équivalents les six hydrogènes de l'ion a formé à partir de l'oxyde de styrène.

En conclusion nous suggérons pour la représentation de l'ion a une structure permettant un échange parfait des hydrogènes avant fragmentation ultérieure, probablement une forme cyclique à sept chaînons (Schéma 4).

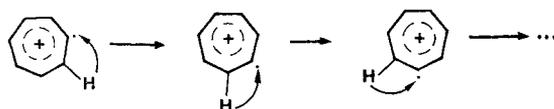
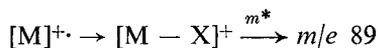


SCHÉMA 4

Compétition entre la formation de l'ion a^ et la transposition.* Le pic correspondant à la formation de l'ion a disparaît à basse tension au profit des pics provenant de la transposition. Cela permet de supposer que la formation de l'ion a nécessite un facteur de fréquence et une énergie d'activation plus élevés que ceux de la transposition.

Influence du substituant. En présence de ces deux fragmentations compétitives, l'évolution du rapport des intensités de l'ion a et de l'ion moléculaire, quand le substituant varie, est parfaitement imprévisible. D'ailleurs la fragmentation est encore compliquée dans certains cas, par exemple dans les dérivés halogénés, par la rupture de la liaison carbone-substituant. Les spectres des oxydes de styrène et de stilbène chlorés et bromés montrent la filiation:



Cette rupture a une énergie d'activation plus faible que celle correspondant à la formation de l'ion a ce qui explique dans les spectres de ces composés l'absence de ceux-ci de la forme $[R - C_7H_5]^{+\cdot}$.

En effet quelle que soit l'énergie interne de la molécule, la vitesse d'élimination de l'halogène est plus importante que la vitesse de formation de l'ion a .

* Pour les oxydes de styrènes substitués, on appellera ion a l'ion $[XC_7H_5]^{+\cdot}$.

TABLEAU 4. SPECTRES DE MASSE DES OXYDES DE STILBENE

N° du composé	(IIa)		(IIb)		(IIc)		(IV)		(VI) (VII)			(VIII)		(IX)
Principaux ions ^a	<i>m/e</i>	I%	<i>m/e</i>	I%	<i>m/e</i>	I%	<i>m/e</i>	I%	<i>m/e</i>	I%	I%	<i>m/e</i>	I%	I%
M	121	54	122	22	123	33	150	20	134	15	50	154-156	24-6	27-8
[M - 1]	120	35	121	17	122	15	149	—	133	4	13	153-155	10-3	23-8
[M - 2]	119	6	120	5,5	121	8,5	—	—	—	—	—	—	—	—
[M - X]	—	—	—	—	—	—	—	—	119	19	22	119	48	82
[M - 28]	93	30	94	30	95	33	122	15	106	20	31	126-128	3-1	—
[M - 29]	92	100	93	100	94	100	121	100	105	100	100	125-127	84-28	45-13
XC ₇ H ₅ (A)	91	87	92	46	93	48	120	—	104	15	16	124-126	8-3	13-4
[A - 1]	90	41	91	27	92	23	119	—	103	22	40	123-125	—	—
[A - 2]	89	10	90	12	91	18	—	—	—	—	—	—	—	—
[M - 28 - X]	—	—	—	—	—	—	91 ^b	16	91	17	44	91	40	58
[M - 29 - X]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90	16	12
[A - X]	—	—	—	—	—	—	89	7	—	—	—	89	100	100

^a Il existe aussi tous les pics dus aux décompositions caractéristiques des noyaux aromatiques tels que *m/e* 77, 65, 63, 51 . . .

^b L'ion de masse *m/e* 91 du dérivé *p*-OCH₃ est dû aux éliminations successives: M → [M - 28] → [M - 28 - (X - 1)].

TABLEAU 4. (Suite)

N° du composé	OCH ₃	(XI)	(XII)	CH ₃	(XIII)	(XIV)	F	(XV)	(XVI)
Principaux ions	<i>m/e</i>	I%	I%	<i>m/e</i>	I%	I%	<i>m/e</i>	I%	I%
M	226	39	28	210	63	29	214	53	67
[M - 1]	225	7	5	209	26	16	213	43	42
[M - 28]	198	19	24	182	24	22	186	25	28
[M - 29]	197	96	100	181	100	100	185	100	100
[M - X]	—	—	—	195	65	21	195	—	6
[M - X - 16]	179	8	6	179	16	21	—	—	—
[M - X - 17]	178	9	4,5	178	16	22	—	—	—
[M - 28 - X]	167	13	11	167	26	28	—	—	—
[M - 29 - X]	166	20	19	166	35	60	166	4	7
<i>m/e</i> 165	—	30	42	—	22	49	—	23	34
<i>m/e</i> 152	—	10	10	—	7	9	—	—	2
XC ₆ H ₄ -C≡O	135	16	30	119	44	27	123	69	19
XC ₇ H ₆	121	82	4,5	105	47	4	109	15	8
XC ₇ H ₅	120	38	—	104	40	14	108	83	31
[XC ₇ H ₅ - 1]	119	20	—	103	45	22	107	57	31
C ₆ H ₅ -C≡O	105	100	32	105	47	40	105	71	12
[XφCO-28]	107	7,5	12	91	35	27	95	41	13
[XC ₇ H ₆ - 26]	95	4	3	79	8	10	83	6	—
C ₇ H ₇	91	80	36	91	35	27	91	14	14
C ₇ H ₆ (A)	90	22	2	90	28	22	90	78	80
[C ₇ H ₆ - 1]	89	35	5	89	44	32	89	64	62
[φ-CO - 28]	77	70	28	77	53	50	77	60	17
[C ₇ H ₇ - 26]	65	11	11	65	20	16	65	7	4
<i>m/e</i> 63	—	14	6	—	17	14	—	24	19

TABLEAU 4. (Suite)

N° du composé	Cl	(XVII)	(XVIII)	Br	(XIX)	(XX)	CN (XXI)	NO ₂	(XXII)	
Principaux ions	<i>m/e</i>	<i>I</i> %	<i>I</i> %	<i>m/e</i>	<i>I</i> %	<i>I</i> %	<i>m/e</i>	<i>I</i> %	<i>m/e</i>	<i>I</i> %
M	232-230	10-28	6-16	276-274	16-16	7-7	221	34	241	11
[M - 1]	231-229	5-6	7-9	275-273	—	1-1	220	20	240	3
[M - 28]	204-202	2-6	2-6	248-246	3-3	13-13	193	34	213	6
[M - 29]	203-201	10-30	9-29	247-245	16-16	66-64	192	56	212	16
[M - X]	195	35	37	195	46	—	195	—	194	13
[M - X - 16]	179	—	35	179	4	15	—	—	—	—
[M - X - 17]	178	—	40	178	10	17	—	—	—	—
[M - 28 - X]	167	22	46	167	28	31	—	—	167	11
[M - 29 - X]	166	22	47	166	23	100	166	6	166	17
<i>m/e</i> 165		27	44		22	80		16		24
<i>m/e</i> 152	152	6	12	152	7	8	152	2		11
XC ₆ H ₄ -C≡O	141-139	3-9	8-22	185-183	5-5	43-43	130	10	150	3
XC ₇ H ₆	127-125	1-6	1-3	179-169	—	—	116	4	136	4
XC ₇ H ₅	126-124	7-13	2-3	170-168	—	—	115	20	135	34
[XC ₇ H ₅ - 1]	125-123	—	3-2	169-167	—	—	114	11	134	—
C ₆ H ₅ -C≡O	105	11	21	105	10	48	105	11	105	31
[XφCO - 28]	113-111	4-11	5-12	157-155	4-4	13-13	102	13	122	3
[XC ₇ H ₆ - 26]	101-99	—	—	145-143	—	—	90	—	110	—
C ₇ H ₇	91	10	16	91	8	16	91	18	91	20
C ₇ H ₆ (A)	90	52	62	90	47	5	90	100	90	100
[C ₇ H ₆ - 1]	89	100	100	89	100	16	89	69	89	91
[φ-CO - 28]	77	22	26	77	22	30	77	26	77	37
[C ₇ H ₇ - 26]	65	5	8	65	6	9	65	10	65	7
<i>m/e</i> 63		34	30		38	10		31		51

D'une façon générale on observe une influence importante du substituant sur l'intensité des différents pics (Tableau 4).

Dans la série des oxydes de styrène le rapport *I* des intensités des pics correspondant aux ions [XC₇H₅]⁺ et [XC₇H₅ - 1]⁺ et des pics provenant de la transposition varie en fonction de l'électronégativité du substituant (Tableau 5).

Un substituant donneur d'électrons abaisse l'énergie nécessaire à la transposition de l'époxyde en aldéhyde et à la formation de l'ion benzyle ou tropylium formé à partir du composé réarrangé: l'intensité du pic correspondant augmente. Cette énergie devient très faible dans le cas d'un substituant *p*-OCH₃: le pic *a* est absent et celui du à l'ion [CH₃O - C₇H₆]⁺ (*m/e* 121) très intense.

TABLEAU 5

X	N° du composé	<i>I</i>
<i>p</i> -OCH ₃	(IV)	0,06
<i>p</i> -CH ₃	(VI)	0,31
<i>m</i> CH ₃	(VII)	0,32
H	(II)	0,55
<i>p</i> -Cl	(VIII)	0,69
<i>m</i> -Cl	(IX)	0,96

TABLEAU 6

X	N° du composé	J
<i>p</i> -OCH ₃	(XI)	0,23
<i>p</i> -CH ₃	(XIII)	0,44
<i>p</i> -F	(XV)	0,70
H	(X)	0,94
<i>p</i> -Cl	(XVII)	1,00
<i>p</i> -Br	(XIX)	1,02
<i>p</i> -CN	(XXI)	1,12
<i>p</i> -NO ₂	(XXII)	1,40

Dans la série des oxydes de stilbènes *para*-substitués, on observe aussi une influence du substituant sur le rapport *J* des intensités des pics provenant de l'époxyde par fragmentation directe et de ceux obtenus après réarrangements en composés carbonylés (Tableau 6). Pour les dérivés substitués en position *mé*ta, l'évolution est moins nette et le rapport *J* est inférieur à celui attendu.

On remarque également qu'un substituant donneur d'électrons favorise la formation de l'ion *a* substitué.

Autres fragmentations. Les spectres de tous les époxydes étudiés présentent un pic [M - 1] important, dont l'origine peut être recherchée, *a priori*, dans la présence d'un hydrogène benzylique porté par le cycle époxydique. En fait l'étude des rapports [M - 2]/[M - 1] dans les spectres des oxydes de styrène deutériés, montre que si cette position est légèrement privilégiée, l'hydrogène éliminé provient également de toutes les autres positions (Tableau 7).

Comme nous l'avons déjà vu pour de nombreux composés, on observe des fragmentations importantes dues à la perte du substituant ou à une rupture associée à celui-ci (NO₂, Cl, Br, CH₃ . . .). Ces ruptures empêchent d'établir des corrélations d'enthalpie libre entre les fragmentations et les constantes de substituant habituelles.

Enfin, on remarque dans certains spectres d'oxyde de stilbène substitués en *mé*ta, notamment les dérivés chloré et bromé, l'apparition de pics *m/e* 179 et 178 provenant des pertes successives du substituant, de l'oxygène et éventuellement d'un hydrogène. Dans les autres époxydes on n'observe qu'une faible élimination de fragments de masse *m/e* 16, 17 et 18 correspondant à la perte d'oxygène, d'oxygène et d'hydrogène et enfin d'eau.

TABLEAU 7

N° du composé	$\frac{[M - 2]}{[M - 1]}$ théorique ^a	$\frac{[M - 2]}{[M - 1]}$ expérimental
II	—	0,07
(IIa)	0,14	0,18
(IIb)	0,33	0,33
(IIc)	0,60	0,57

^a Rapport calculé en considérant équivalents tous les hydrogènes de la molécule.

Réarrangement en aldéhyde ou cétone

L'absence de bande carbonyle dans les spectres infra-rouge des époxydes, après chauffage à 200°C† pendant dix minutes, permet de conclure que les transpositions s'effectuent bien sous l'effet du bombardement électronique.

Réarrangement de l'oxyde de styrène. L'oxyde de styrène, ainsi que les oxydes de styrènes substitués, ne se réarrangent qu'en phénylacétaldéhyde. On observe sur les spectres de ces deux composés des pics intenses correspondant aux ions de masse m/e 91 et m/e 92 (Schéma 1).

La formation de l'ion m/e 92 nécessite un réarrangement ce qui est confirmé par la présence d'un pic métastable intense m_1^* 70,5 correspondant à la transition $M \rightarrow m/e$ 92. Le rapport des intensités du pic m_1^* et du pic correspondant à l'ion de masse m/e 92 ($m_1^*/92$) est identique pour l'époxyde et pour l'aldéhyde: ceci permet d'affirmer que l'ion m/e 92 se forme à partir d'un ion intermédiaire identique qui ne peut être que l'ion phénylacétaldéhyde.

La différence entre les potentiels d'apparition des ions m/e 91 et m/e 92 est identique pour l'oxyde de styrène et le phénylacétaldéhyde. Les ions m/e 91 et m/e 92 formés à partir de l'un ou l'autre des précurseurs sont identiques, ce qui confirme la conclusion précédente.

Vitesse relative de migration d'un phényle, d'un méthyle et d'un hydrogène. La comparaison des pics du spectre de l'époxyde deutérié IIIa montre que le phényle migre plus rapidement que le méthyle: l'isomérisation en ion phénylméthylacétaldéhyde par migration du noyau aromatique induit un pic m/e 106 six fois plus intense que le pic m/e 105 provenant de l'isomérisation en aldéhyde par réarrangement de méthyle (Schéma 6)‡ (Figs. 7 et 8).

L'ion radical phénylacétaldéhyde peut se former à partir de l'époxyphényléthane soit par migration d'un hydrogène non benzylique, soit par réarrangement du noyau aromatique (Schéma 5). La comparaison des spectres des composés II et IIa indique, compte tenu de la formation de l'ion a , que l'hydrogène migre deux ou trois fois plus vite que le phényle, ce qui est en accord avec les résultats de Collins⁵ sur les fragmentations concertées. On obtient le même résultat en comparant le réarrangement du phényle dans le phényl-1, méthyl-1, époxy-1-2-éthane avec le réarrangement d'un hydrogène non benzylique dans III (Figs. 9 et 10).

Vitesse relative de migration d'un noyau aromatique substitué en non substitué. Cette vitesse relative a été comparée sur les composés XVIIb et XIXb. Le réarrangement du noyau non substitué pour le composé XVIIb est 1,5 fois plus rapide que celui du noyau substitué. Ces deux réarrangements s'effectuent à la même vitesse dans le composé XIXb.

Influence des substituants sur les différents types de transpositions possibles des oxydes de stilbène. La transposition des oxydes de stilbène peut conduire à trois sortes de composés: les cétones a et b et le diphénylacétaldéhyde c (Schéma 7).

† Cette température est approximativement égale à celles du système d'introduction et de la source du spectromètre de masse lors de l'enregistrement des spectres de ces composés.

‡ L'ion m/e 105 qui provient de l'aldéhyde a pour formule brute $[C_8H_8]^+$ tandis que celui provenant de la transposition en éthylphénylcétone a pour formule brute $[C_7H_8O]^+$. Le rapport des deux a été déterminé par haute résolution.

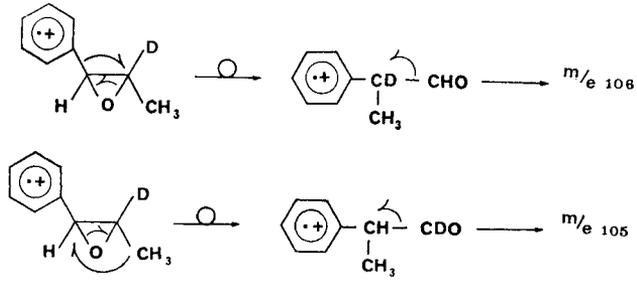


SCHÉMA 5

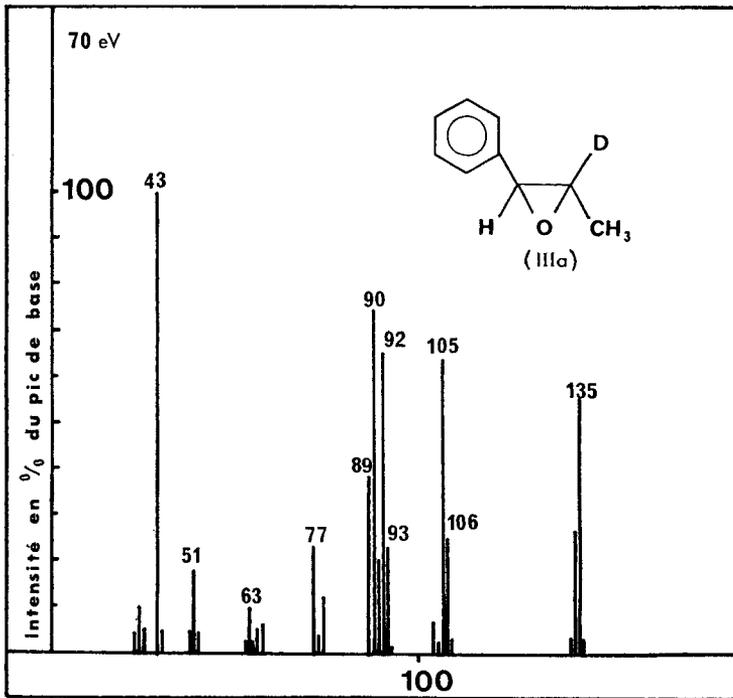


FIG. 7

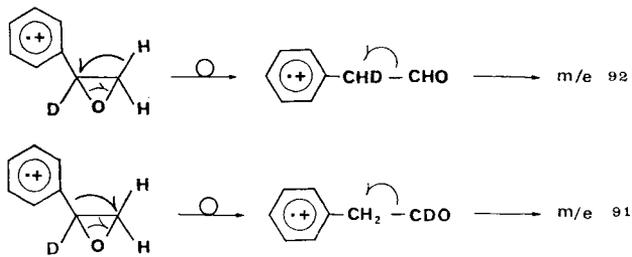


SCHÉMA 6

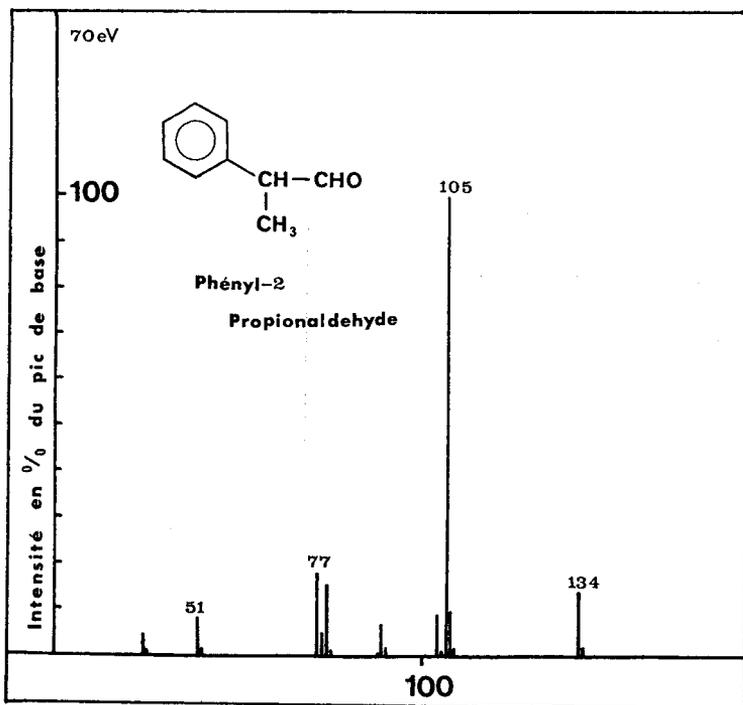


FIG. 8

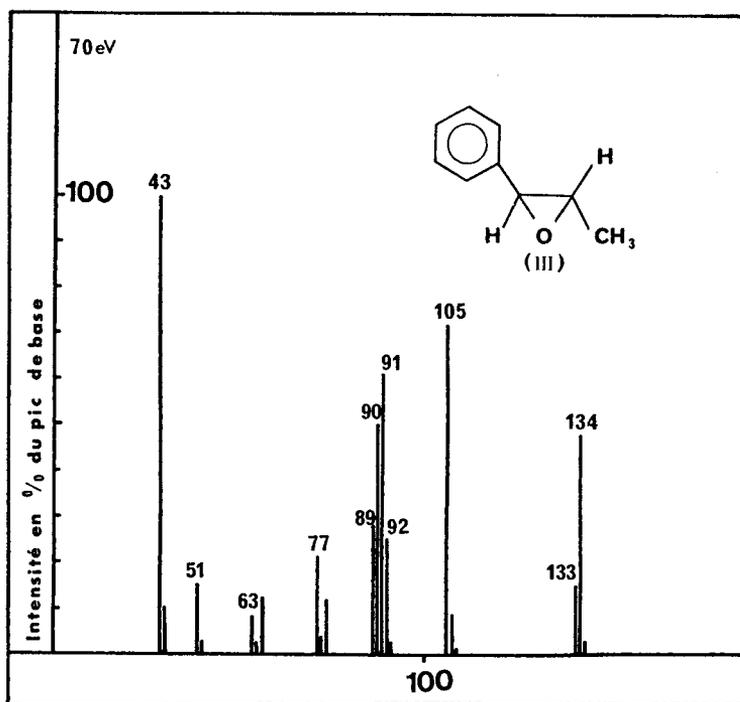


FIG. 9

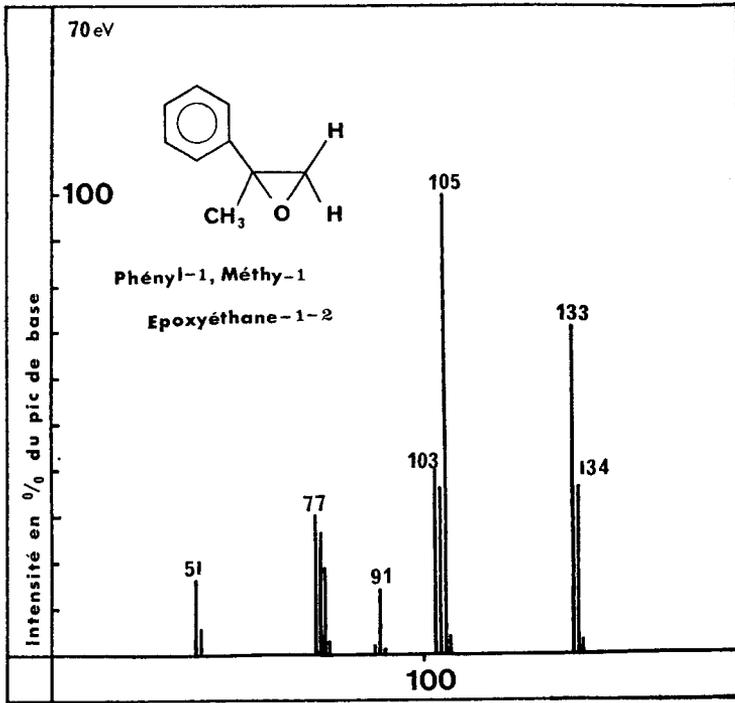


FIG. 10

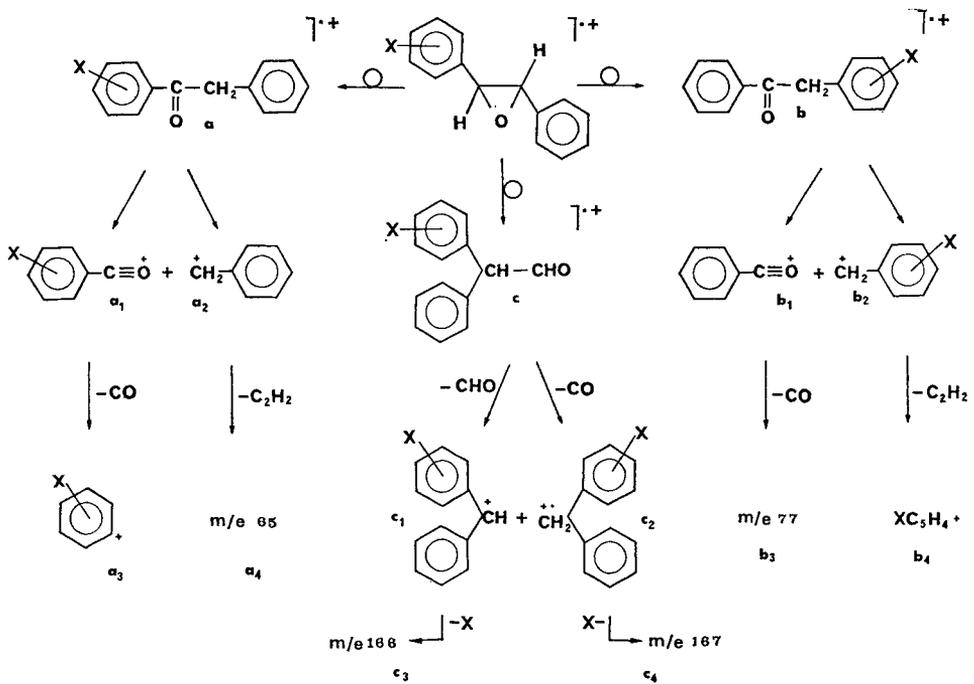


SCHÉMA 7

TABLEAU 8

X	N° du composé	$\frac{\Sigma a}{\Sigma b}$	$\frac{\Sigma a + \Sigma b}{\Sigma c}$
<i>p</i> -OCH ₃	(XI)	0,45	1,97
<i>p</i> -CH ₃	(XIII)	0,92	1,00
<i>p</i> -F	(XV)	0,86	1,86
<i>m</i> -CH ₃	(XIV)	0,70	0,64
H	(X)	1,00	0,62
<i>m</i> -OCH ₃	(XII)	1,31	0,76
<i>p</i> -Cl	(XVII)	1,05	0,66
<i>p</i> -Br	(XIX)	1,00	0,54
<i>m</i> -Cl	(XVIII)	1,19	0,57
<i>m</i> -Br	(XX)	1,76	0,57
<i>m</i> -F	(XVI)	1,35	0,57
<i>p</i> -CN	(XXI)	1,24	0,80

La transposition *a* (mesurée par la somme des intensités des pics a_1, a_2, a_3, a_4) a été comparée à la transposition *b*. On constate qu'un substituant donneur d'électrons (OCH₃, CH₃) induit de préférence la formation de la cétone *b*. L'inverse se produit avec les substituants attracteurs d'électrons (F, Cl, Br, CN . . .) (Tableau 8).

Les ions moléculaires 'diphénylacétaldéhyde' se fragmentent pour donner successivement les ions de masse [M - 29] et [M - 28] (Schéma 7 c_1 et c_2) puis m/e 166 et m/e 167. La somme des intensités de tous ces fragments (Σc) a été comparée à celles des ions provenant des 'cétones' *a* et *b* ($\Sigma a + \Sigma b$). La transposition en aldéhyde est favorisée dans le cas des substituants attracteurs d'électrons.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre de masse Varian CH-5. La température de la source a été maintenue entre 200 et 220°C. Les mesures de haute résolution ont été faites sur un spectromètre de masse AEI MS-9.

Les échantillons ont été préparés comme suit: les oxydes de styrène et de stilbène substitués en *méta* ou *para* sur l'un des noyaux aromatiques ont été synthétisés en suivant des voies classiques.^{6,7}

La préparation phényl-1 *d*₁-2 méthyl-2 époxypropane 1-2 (IIIa) a été décrite par ailleurs.⁸

Oxyde de styrène α -d (IIa): de l'acétophénone est réduite dans l'éther par LiAlD₄. L'alcool obtenu est déshydraté par KHSO₄, à la température de 170 à 185°C sous 760 mm Hg. L' α deutéro styrène est oxydé par l'acide *para*-nitroperbenzoïque, à la température de -10°C dans le chloroforme, l'époxyde obtenu est distillé deux fois Eb₁₄ = 71 à 72°C.

Epoxydideutéro-3,5 phényléthane (IIb): le dideutéro-3,5 amino-4 bromobenzène est obtenu par action de l'eau lourde à l'ébullition sur le chlorhydrate de l' amino-4 bromobenzène, en ampoule scellée. On obtient ensuite le dideutéro-3,5 bromobenzène par la méthode décrite par Murray et Williams⁹ Eb₁₀ = 44°C. Le dérivé magnésien correspondant, obtenu dans le THF, est condensé avec l'acétaldéhyde. L'époxydideutéro-3,5 phényléthane est finalement obtenu par les méthodes décrites précédemment Eb = 71°C.

Epoxytrideutéro-2,4,6 phényléthane (IIc): la technique de deutériation décrite par Best et Wilson,¹⁰ adaptée au bromhydrate d'aniline fournit le trideutéro-2,4,6 aniline. La diazotation réalisée en présence de cuivre en poudre et d'acide bromhydrique conduit au trideutéro-2,4,6 bromobenzène: Eb = 46 à 50°C/16 à 18 mm Hg. La suite des opérations précédemment décrites permet d'attendre l'époxytrideutéro-2,4,6 phényléthane.

Oxydes de stilbène α ₁ (XVII et XIXa): Les benzaldéhydes deutériés, substitués en *para* sont obtenus suivant une méthode récemment décrite.¹¹ Les stilbènes, puis les oxydes de stilbènes deutériés sont alors obtenus suivant des méthodes déjà décrites.⁷

REFERENCES

1. H. E. Audier, J-F. Dupin, M. Fetizon et Y. Hoppilliard, *Tetrahedron Letters* 2077 (1966).
2. H. Kristinsson et G. W. Griffin, *Angew. Chem.* **77**, 856 (1965).
3. J. H. Bowie et P. Y. White, *Australian J. Chem.* **25**, 439 (1972).
4. H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco, 1967, p. 163.
5. C. J. Collins, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 5517 (1955).
6. H. de Luze, Thèse de 3ème Cycle, Orsay, 1970.
7. Y. Hoppilliard, Diplôme d'Etudes Supérieures, Orsay, 1967.
8. J-F. Dupin, Thèse d'Etat, Orsay, 1967.
9. A. Murray et D. L. Williams, *Organic Syntheses with Isotopes*, Vol. II, Interscience, New York 1958, p. 1441.
10. A. P. Best et C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.* 239 (1946).
11. M. Fetizon, Y. Henry, G. Moreau, N. Moreau, M. Golfier et R. Prange, *Tetrahedron* **29**, 1011 (1973).