

Spectrométrie de masse des cyclohexanones *gem*-diphénylées.

I. Localisation de la charge positive

CLAUDE J. FORTIN, M. FOREST, C. VAZIRI, D. GRAVEL ET YVES ROUSSEAU

Département de chimie, Université de Montréal, C.P. 6128, Montréal, Québec

Reçu le 5 avril

A l'aide de molécules contenant à la fois des groupements *gem*-diphényle et carbonyle, on évalue l'importance relative de ceux-ci en tant que site porteur de charge régissant la fragmentation. L'influence de chaque fonction est reconnue en étudiant des molécules où cette fonction est isolée. Les résultats obtenus démontrent que le carbonyle ne joue pas un rôle important en tant qu'agent directeur de la décomposition des cyclohexanones *gem*-diphénylées par impact électronique. De plus, on trouve que les potentiels d'ionisation des molécules contenant les deux groupes fonctionnels sont très rapprochés de ceux des molécules correspondantes ne contenant que le groupement *gem*-diphénylé.

Using *gem*-diphenyl cyclohexanones as models, the relative importance of *gem*-diphenyl vs. carbonyl functions as possible site of localized charge initiating and directing fragmentation has been determined. The influence of each function is recognized by studying molecules where this group has been isolated. The results show that the carbonyl does not play an important role in the *gem*-diphenyl cyclohexanones decomposition under electron impact. Furthermore the ionization potentials of the molecules containing both functions are very close to those of the corresponding molecules comprising the *gem*-diphenyl function exclusively.

Can. J. Chem., 51, 3445 (1973)

Introduction

Depuis quelques années, un effort considérable a été fait (1-13) dans le but de clarifier le concept de la localisation de la charge positive (ou du centre électrodéficient) dans les processus impliquant la décomposition de molécules par impact électronique. Une des conditions préalables à ces études est liée à la structure des molécules choisies. D'une part, on exige la présence de deux sites favorisés de localisation de charge, sans interférence possible d'autres sites qui gêneraient l'interprétation des résultats. D'autre part, la séparation de ces deux sites doit être assez grande de façon à pouvoir assigner à chacun d'eux son rôle spécifique lors de la fragmentation. Il est évident que la présence de sites adjacents rend difficile le partage des rôles respectifs et que l'on ne saurait alors conclure aux effets de l'un sans parler de l'influence possible des autres fonctions. Il nous a semblé désirable d'étudier les importances relatives des groupes diphényle et carbonyle en tant que sites initiateurs de l'ionisation et de la dégradation en ions fragments. La synthèse des produits étudiés est rapportée ci-dessous et résumée dans le schéma 1.

Partie expérimentale

Les spectres de masse à basse résolution ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Hitachi RMU-6D par

injection directe, la température de la chambre d'ionisation étant 250 °C. Les spectres à haute résolution ont été pris avec un spectromètre AEI MS-902 à double focalisation; la méthode de recouvrement des pics est utilisée pour la mesure précise des masses. L'énergie des électrons ionisants est de 70 eV.

Les spectres r.m.n. ont été déterminés au moyen des appareils JEOL C-60H et 4 H-100 avec référence au tétraméthylsilane; le solvant utilisé est le chloroforme deutérié dans tous les cas. Les spectres i.r. ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman IR-8; les produits sont en solution dans le chloroforme. La chromatographie en phase gazeuse préparative est effectuée sur un chromatographe Varian A90-P3. Les points de fusion sont non corrigés et ont été obtenus avec un appareil Buchi. Les analyses élémentaires ont été confiées à Midwest Microlab Co. Indianapolis.

Diphényl-4,4 cyclohexène-2 one-1 (1)

La méthode utilisée est celle décrite antérieurement par Zimmerman (14): p.f. 92-93° (lit. (14) 88-91.5°).

Diphényl-4,4 cyclohexanone (2)

L'hydrogénation (15) de **1** (6.8 g, 0.0274 mol) en milieu acide acétique glacial (50 ml) contenant 1.09 g de palladium-sur-charbon 10%, fournit après extraction 5.65 g (82%) de diphényl-4,4 cyclohexanone (**2**): p.f. 140-142° (lit. (15) 143-144°); i.r. 1715 cm⁻¹ (C=O).

Méthyl-1 diphényl-4,4 cyclohexanol (3)

La méthode utilisée s'inspire des indications rapportées par Houlihan (16). A une suspension de magnésium (1.94 g, 0.08 atome-g) dans 50 ml d'éther anhydre maintenue sous atmosphère d'azote, une solution d'iodure de méthyle (12.5 g, 0.088 mol), dans 20 ml d'éther, est ajoutée goutte à goutte. La solution obtenue est portée à reflux pendant 1 h puis refroidie dans un bain de glace-

méthanol. Une solution composée de 2 (10 g, 0.04 mol), dans un mélange de 50 ml de tétrahydrofurane et 25 ml d'éther, est mise en contact avec le réactif de Grignard tout en maintenant la température entre 0 et 5 °C. La température est ensuite ramenée à 25 °C pendant 1 h puis le mélange porté à reflux durant deux heures et enfin refroidi à 5°. Une solution aqueuse et saturée de chlorure d'ammonium est introduite jusqu'à séparation de deux phases. Après extraction à l'éther, lavage, séchage, évaporation du solvant, cristallisation dans le mélange éther-*n*-hexane, la réaction fournit 8.8 g (83%) de 3: p.f. 110–111°.

Anal. calc. pour C₁₉H₂₂O: C, 85.67; H, 8.32. Trouvé: C, 85.51; H, 8.17. Spectre de masse [M]⁺ à *m/e* 266; i.r. 3620 cm⁻¹ (OH libre); r.m.n. δ 1.1 (s, 3H), 1.97 (s, 1H).

Méthyl-1 diphenyl-4,4 cyclohexène (4)

En suivant les indications de Vanderwahl (17), le méthyl-1 diphenyl-4,4 cyclohexanol (82.2 g, 0.309 mol) est distillé à 170° sous 0.06 Torr en présence de 50 g de sulfate acide de potassium finement pulvérisé. Après cristallisation (éther-*n*-hexane) 65 g (85%) de 4 sont obtenus: p.f. 49.5–50.5°.

Anal. calc. pour C₁₉H₂₀: C, 91.88; H, 8.07. Trouvé: C, 91.47; H, 8.07.

Spectre de masse [M]⁺ à *m/e* 248; r.m.n. δ 2.34 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 7.2 (s, 10H).

Méthyl-2 diphenyl-5,5 cyclohexanone (5)

Une solution de 4 (2.5 g, 0.1 mol) dans 20 ml de diglyme, est additionnée à une solution de borohydrure de sodium (1.77 g, 0.0465 mol) dans 60 ml de diglyme purifié selon la méthode de Brown (18). La température étant maintenue à 25°, 30 ml de diglyme, contenant 4 ml d'éthérate de trifluorure de bore fraîchement distillés, sont introduits goutte à goutte. Après 2 h de contact, 10 ml d'eau sont ajoutés. Le diglyme est alors distillé à 35° sous pression réduite. La pâte collante obtenue est délayée dans 60 ml d'éther anhydre.

Un mélange sulfochromique composé de 22 g de bichromate de sodium, 16.5 ml d'acide sulfurique concentré et complété à 90 ml par de l'eau distillée, est additionné goutte à goutte. Après un reflux de 2 h, la phase aqueuse est décantée et extraite à l'éther selon la méthode usuelle; 24.2 g de produit brut sont obtenus, la purification par chromatographie sur colonne de gel de silice permet d'isoler un produit cristallin: p.f. 72°.

Anal. calc. pour C₁₉H₂₀O: C, 86.82; H, 7.63; Trouvé: C, 86.25; H, 7.54.

Spectre de masse [M]⁺ à *m/e* 264; i.r. 1710 cm⁻¹ (C=O); r.m.n. δ 1.00 (d, *J* = 6 Hz, 3H).

Méthyl-4a oxo-7 diphenyl-2,2 octahydro-1,2,3,4,4a,5,6,7 naphthalène (7)

Un mélange de 5 (10.56 g, 0.04 mol), 10 ml d'éthanol et de 10 ml d'une solution obtenue par dissolution de 0.378 g de sodium dans 20 ml d'éthanol absolu est refroidi à -5°. A l'aide d'une seringue, 6.88 ml (0.088 mol) de méthylvinylcétone sont ajoutés lentement. La solution résultante est versée dans une solution aqueuse et glacée de NaCl surmontée d'une phase étherée. Après extraction et purification sur une colonne de gel de silice, 10.35 g (77%) de méthyl-2(oxo-3 butyl)-2 diphenyl-5,5 cyclohexanone (6) sont recueillis sous forme d'huile.

Une solution de 45 ml d'hydroxyde de potassium à 5%

dans l'eau est ajoutée, sous atmosphère d'azote, à une solution de dicétone 6 (9.131 g, 0.274 mol) dans 15 ml de méthanol. Le mélange réactionnel est porté à reflux et son évolution suivie par c.p.g.; au bout de 4 h la réaction est totale. Après extraction, lavage, séchage et évaporation du solvant, 6.47 g (75%) de 7 sont recueillis: p.f. 101–102°.

Anal. calc. pour C₂₃H₂₄O: C, 87.30, H, 7.64. Trouvé: C, 87.47; H, 7.81.

Spectre de masse [M]⁺ à *m/e* 316; i.r. 1670 cm⁻¹ (C=O conjugué); r.m.n. δ 1.3 (s, 3H), 5.95 (s, 1H), 7.22 (s, 10H).

Diphényl-1,1 cyclohexane (8)

La réduction de Wolf-Kishner modifiée par Huang et Minlon (19) effectuée sur la diphenyl-4,4 cyclohexanone (2) conduit à 8: p.f. 44–45° (lit. (20) 43–44°). Spectre de masse [M]⁺ à *m/e* 236.1547, [M]⁺ calculé pour C₁₈H₂₀: 236.1565.

Méthyl-4 diphenyl-1,1 cyclohexane (9)

L'hydrogénation catalytique (palladium-sur-charbon, 10%) de 4 (0.3 g, 0.0012 mol) en milieu acide acétique glacial fournit le composé 9. R.m.n. δ 0.83 (d, *J* = 5 Hz, 3H); spectre de masse [M]⁺ à *m/e* 250.1626, [M]⁺ calculé pour C₁₉H₂₂: 250.1676.

Diphényl-3,3 cyclohexène (10)

Le traitement de la cétone 1 (3.0 g, 0.012 mol) par la tosylhydrazine (2.0 g, 0.01 mol) conduit à la tosylhydrazone de la diphenyl-4,4 cyclohexène-2 one-1 avec un rendement quantitatif: p.f. 191–193°. La réduction de cette tosylhydrazone (0.9 g, 0.0021 mol) est effectuée en milieu tétrahydrofurane par LiAlH₄ (1.2 g, 0.031 mol). Un reflux de 17 h est maintenu; après extraction selon la méthode habituelle, une purification par chromatographie en phase gazeuse préparative (colonne silicone S.E. 30, température 170°) permet l'obtention de l'alcène 10. R.m.n. δ 1.4 à 2.76 (m, 6H), 5.9 (m, 2H), 7.23 (m, 10H); spectre de masse [M]⁺ à *m/e* 234.1414, [M]⁺ calculé pour C₁₈H₁₈: 234.1408.

Méthyl-4a diphenyl-2,2 octahydro-1,2,3,4,4a,5,6,7 naphthalène (11)

La cétone 7 (0.3 g, 0.0095 mol) est transformée en tosylhydrazone comme précédemment: p.f. 201–202°. La réduction de cette dernière, par LiAlH₄ en milieu tétrahydrofurane conduit, après purification par c.p.g. préparative (colonne silicone Q.F.1, température 195°) à l'alcène 11. Spectre de masse [M]⁺ à *m/e* 302.2024, [M]⁺ calculé pour C₂₃H₂₆: 302.2034.

Diphényl-2,2 cyclohexanone (13)

Les étapes choisies pour synthétiser la diphenyl-2,2 cyclohexanone (13) sont celles proposées dans la littérature par Burger et Bennet (21), exception faite pour la dernière.

La cyclopentanone est mise en réaction avec le cyanure de sodium en présence de bisulfite de sodium. Le produit brut est porté à reflux dans l'acide chlorhydrique concentré. Il fournit l'hydroxy-acide correspondant (p.f. 103–104°) qui est estérifié au cours d'un reflux dans le méthanol, en présence d'acide sulfurique. L'addition de 2 mol de bromure de phénylmagnésium sur l'hydroxy ester, ainsi préparé, conduit directement au (diphényl-hydroxy) méthyl-1 cyclopentanol (12): p.f. 125–126° (lit. (22) 125°).

La transposition pinacologique sur le glycol **12** peut être effectuée selon la méthode déjà décrite (23) ou selon la méthode suivante. Une solution de **12** (50 g, 0.187 mol) dans 200 ml d'acide acétique glacial porté à quelques degrés au dessous du point d'ébullition et une solution d'iode (0.3 g) dans 150 ml d'acide acétique glacial chauffé à la même température sont rassemblées rapidement. Le mélange est immédiatement porté à ébullition pendant 5 min puis versé sur 50 g de glace contenant 2 g de thio-sulfate de sodium. Le précipité formé est filtré, lavé à l'eau glacée et dissous dans le benzène; la solution résultante est lavée au bicarbonate de sodium, à l'eau, séchée et le solvant chassé. Le résidu est repris dans le méthanol et décoloré par le charbon actif. Après évaporation du solvant et recristallisation dans le méthanol, la réaction fournit 39 g (84%) de diphényl-2,2 cyclohexanone sous forme de paillettes: p.f. 94–95° (lit. (21) 98.5–99°; lit. (24) 99–100°; recristallisation dans l'éthanol dans les deux cas). Une recristallisation dans le *n*-hexane fournit des cristaux en forme de prisme: p.f. 100–101°. Ces deux formes allotropiques de **13** peuvent être converties l'une dans l'autre par changement de solvant de cristallisation, leurs caractéristiques sont parfaitement identiques. Spectre de masse $[M]^+$ à *m/e* 250; i.r. 1710 cm^{-1} (C=O); r.m.n. δ 1.84 (m, 4H), 2.50 (m, 4H), 6.90 et 7.35 (m, 10H).

n-Butylthiométhylène-2 diphényl-6,6 cyclohexanone (**14**)
et Méthyl-2 diphényl-6,6 cyclohexanone (**15**)

Les tentatives de monoalcoylation directes de la diphényl-2,2 cyclohexanone (**13**) par l'iodure de méthyle en présence d'une base forte (25) (amidure de sodium, *tert*-butylate de potassium) ont conduit invariablement à la diméthyl-2,2 diphényl-6,6 cyclohexanone (**16**). Ainsi le procédé plus long consistant en la réduction du dérivé *n*-butylthiométhylène par le nickel de Raney (26) est mis à profit pour la synthèse de la cétone **15**. Une solution de formiate d'éthyle (30 g, 0.405 mol) fraîchement distillée, dans 40 ml de benzène est additionnée à une suspension de méthylate de sodium (12 g, 0.222 mol) dans 20 ml de benzène anhydre gardé sous atmosphère d'azote à 0° (27). Après refroidissement à -10° , une solution de **13** (20 g, 0.08 mol) dans 40 ml de benzène, est ajoutée goutte à goutte et le milieu réactionnel laissé au repos pendant 16 h, à température ambiante. La masse compacte obtenue est délayée dans 400 ml d'eau glacée puis extraite à l'éther. La phase aqueuse, traitée par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à pH neutre, laisse déposer un précipité blanc qui est repris à l'éther; cette fraction étherée fournit 21.08 g (94.8%) d'hydroxyméthylène-2 diphényl-6,6 cyclohexanone après traitement habituel et recristallisation dans le méthanol: p.f. 88–89°; l'analyse élémentaire et les résultats des méthodes spectroscopiques sont satisfaisants.

Le thioéther énolique **14** est préparé (26) par réaction du *n*-butanethiol fraîchement distillé (12 ml, 0.11 mol) sur de l'hydroxyméthylène-2 diphényl-6,6 cyclohexanone (16 g, 0.0575 mol), en présence de 0.1 g d'acide *p*-toluène sulfonique dans du benzène anhydre (200 ml). L'eau formée est distillée azeotropiquement avec un appareil Dean Stark. Après 1½ h de contact, la réaction est complète (contrôle par chromatographie sur couche mince). Une extraction habituelle suivie d'une distillation du résidu sous 0.2 Torr et d'une cristallisation du distillat dans le mélange éther-méthanol donne 19.13 g (95.2%) de **14**:

p.f. 62–63°; spectre de masse $[M]^+$ à *m/e* 350; i.r. 1660 cm^{-1} (C=O conjugué), 1550 cm^{-1} (C=C portant le soufre); r.m.n. δ 7.84 (t, $J = 2$ Hz, 1H), 7.25 (s, 10H).

Le thioéther **14** (35 g, 0.1 mol) est désulfuré (26) par introduction dans une suspension préalablement saturée d'hydrogène, composée de 175 ml de nickel de Raney (28) et de 600 ml d'éthanol absolu. Le mélange maintenu vigoureusement agité, est porté à reflux. L'évolution de la réaction est suivie par spectroscopie i.r. Après 1½ h de contact, deux bandes: 1715 cm^{-1} (cétone attendue) et 1665 cm^{-1} sont présentes; cette dernière est due à la méthyl-2 diphényl-6,6 cyclohexène-2 one-1, r.m.n. δ 6.55 (t, $J = 4$ Hz, 1H) provenant d'une hydrogénolyse de la liaison carbone-soufre et d'une isomérisation subséquente. Le catalyseur est filtré et le mélange brut remis en réaction avec une nouvelle quantité de nickel de Raney saturé d'hydrogène (68 ml). Après 1 h de réaction, dans les conditions citées plus haut, la réduction s'avère complète (disparition de la bande à 1665 cm^{-1}). La séparation du catalyseur et l'évaporation de l'éthanol laissent 17.4 g (66%) de méthyl-2 diphényl-6,6 cyclohexanone (**15**): p.f. 85–86° (lit. (24) 85–86°).

Anal. calc. pour $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}$: C, 86.32; H, 7.63. Trouvé: C, 86.57; H, 7.85.

Spectre de masse $[M]^+$ à *m/e* 264; i.r. 1710 cm^{-1} (C=O); r.m.n. δ 1.07 (d, 3H).

Diméthyl-2,2 diphényl-6,6 cyclohexanone (**16**)

A une solution de *tert*-butylate de potassium (0.08 mol) dans 15 ml de benzène anhydre gardé sous atmosphère d'azote, une solution de **13** (5 g, 0.02 mol) dans 15 ml de benzène anhydre est ajoutée goutte à goutte. Après refroidissement à -10° , un excès d'iodure de méthyle (5.8 g, 0.04 mol) est additionné. Le mélange est porté à reflux pendant 2 h, le solvant distillé et 60 ml d'eau sont ajoutés au résidu blanc obtenu. L'extraction habituelle, suivie d'une distillation sous 0.3 Torr fournit 4.46 g (84.1%) d'un liquide incolore cristallisant dans l'éthanol: p.f. 76–77°.

Anal. calc. pour $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}$: C, 86.29; H, 7.97. Trouvé: C, 86.36; H, 8.05.

Spectre de masse $[M]^+$ à *m/e* 278; i.r. 1710 cm^{-1} (C=O); r.m.n. δ 0.97 (s, 6H), 2.5 (t, $J = 6$ Hz, 2H).

Méthyl-2 (chloro-3 butényl-2)-2 diphényl-6,6 cyclohexanone (**17**)

La méthode utilisée est une modification de celle décrite dans la littérature (29, 30). A une solution de *tert*-butylate de potassium (0.15 mol) dans 150 ml de benzène fraîchement distillé, une solution de cétone **15** (26.4 g, 0.10 mol) dans 50 ml de benzène anhydre est ajouté sous atmosphère d'azote, à 0°. Le mélange réactionnel est ramené à 25° puis porté à reflux pendant 1 h. Après un nouveau refroidissement sur un bain de glace, une solution de dichloro-1,3 butène-2 (24 g, 0.19 mol) dans 100 ml de benzène, est additionnée rapidement. Le mélange est porté à reflux 6 h, laissé à 25° pendant 14 h puis traité à 0°C par un mélange 1:1 d'acide chlorhydrique concentré-eau. Après extraction à l'éther, le résidu (31.8 g) est analysé par chromatographie sur couche mince et deux produits sont révélés dont un est la cétone de départ (**15**). La séparation est effectuée par chromatographie sur une colonne de gel de silice (benzène) sur une petite quantité de produit. La cétone chlorée (**17**) cristallise dans le *n*-hexane: p.f. 73–74°.

Anal. calc. pour $C_{23}H_{25}OCl$: C, 78.28; H, 7.14; Cl, 10.05. Trouvé: C, 78.32; H, 7.26; Cl, 10.30.

Spectre de masse $[M]^+$ à m/e 352; i.r. 1700 cm^{-1} (C=O), 1665 cm^{-1} (C=C); r.m.n. δ 0.94 (s, 3H), 5.4 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 1H), 6.86–7.44 (m, 10H).

Méthyl-2 (oxo-3 butyl)-2 diphenyl-6,6 cyclohexanone (18)

Un courant d'azote est mis à barboter dans une solution de 17 (1 g, 0.0028 mol) dans 3 ml de dichlorométhane à -20° . Un mélange à 0° d'acide sulfurique concentré et d'eau dans le rapport 9:1 (7 ml) est ajouté rapidement. Le bain de glace-méthanol est maintenu pendant 2 h au cours desquelles l'azote entraîne le gaz chlorhydrique formé, ainsi que le dichlorométhane. La température est ramenée à 25° , le mélange réactionnel précipité sur 20 g de glace et extrait à l'éther. Après lavage, séchage et évaporation, le résidu laisse cristalliser 0.78 g (82%) de dicétone 18 après dilution dans quelques gouttes d'éther: p.f. $96-97^\circ$.

Anal. calc. pour $C_{23}H_{26}O_2$: C, 82.60; H, 7.84. Trouvé: C, 82.53; H, 7.90.

Spectre de masse $[M]^+$ à m/e 334; i.r. 1705 cm^{-1} (C=O), 1715 cm^{-1} (C=O); r.m.n. δ 0.97 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 7.00 et 7.50 (m, 10H).

(Méthyl-1 oxo-2 diphenyl-3,3 cyclohexyl)-3 propanal (19)

Selon les indications de Hajos et collaborateurs (31), une suspension de 0.4 g d'hydruure de sodium (dispersion dans l'huile à 51%) dans 12 ml de DMSO fraîchement distillé est portée à 60° pendant 1 h. Le tout étant gardé sous atmosphère d'azote, la température est ramenée à 25° et une solution de méthyl-2 diphenyl-6,6 cyclohexanone (15) (1.1 g, 0.004 mol) dans 12 ml de DMSO est ajoutée goutte à goutte. Après $1\frac{1}{2}$ h de contact à 50° une solution de chloro-3 diéthoxy-1,1 propane (1.3 g, 0.077 mol) dans 6 ml de DMSO est additionnée au mélange. Après extraction, 1.67 g de résidu sont obtenus, contenant outre la cétone de départ (15), un nouveau composé; 50 ml de dichlorométhane y sont additionnés. La solution obtenue est hydrolysée (32) par 50 ml d'acide chlorhydrique 2 N, agitée pendant 1 h à 25° , portée à reflux pendant 20 min, ce qui provoque la disparition complète du nouveau produit au profit d'un composé plus polaire. Après extraction habituelle, 0.64 g de produit brut est recueilli. Une chromatographie sur colonne de gel de silice (*n*-hexane-éther, 5.3) fournit 0.38 g ce cétone de départ et 0.21 g (16%) de cétoaldéhyde (19) cristallisant après dilution dans le *n*-hexane: p.f. $85-86^\circ$; spectre de masse $[M]^+$ à m/e 320; i.r. 1720 cm^{-1} (C=O), 1695 cm^{-1} (C=O); r.m.n. δ 0.95 (s, 3H), 6.86 et 7.4 (m, 10H), 9.55 (m, 1H).

Tétradeutério-2,2,5,5 cyclopentanone (20)

Le chauffage sous reflux de la cyclopentanone provoquant une autocondensation, la deutériation est effectuée à température ordinaire (33, 34). La cyclopentanone (20 g, 0.238 mol), 100 ml d'eau lourde et 10 g de carbonate de potassium sont agités vigoureusement (secoueuse) pendant 5 jours. Le taux d'incorporation de deutérium contrôlé par r.m.n. s'avère être supérieur à 90%. L'eau est enlevée avec une seringue et une deuxième deutériation accomplie par addition de 75 ml d'eau lourde et 7.5 g de carbonate de potassium. Une agitation de 6 jours suivie d'une extraction à l'éther et une distillation sous vide donnent 11 g (52%) de 20. Le spectre r.m.n. (100 Mc, avec découplage de deutérium) révèle un singulet fin centré à 1.975 p.p.m.

Dideutério-3,3 diphenyl-2,2 cyclohexanone (21)

Cette cétone est obtenue à partir de 20 en suivant les méthodes détaillées précédemment (cyclopentanone \rightarrow 13) sauf pour l'étape de la transposition pinacolique ou la méthode utilisée est celle de Zaugg (10): p.f. $94-95^\circ$ (recristallisation dans méthanol); la spectrométrie de masse révèle la composition isotopique suivante: d_3 , 5%; d_2 , 86%; d_1 , 9%; $[M]^+$ à m/e 252.1490, $[M]^+$ calculé pour $C_{18}H_{16}O_1D_2$: 252.1482; r.m.n. δ 1.88 (m, 4H), 2.50 (m, 2H), 22 (m, 10H).

Dideutério-2,2 diphenyl cyclohexane (22)

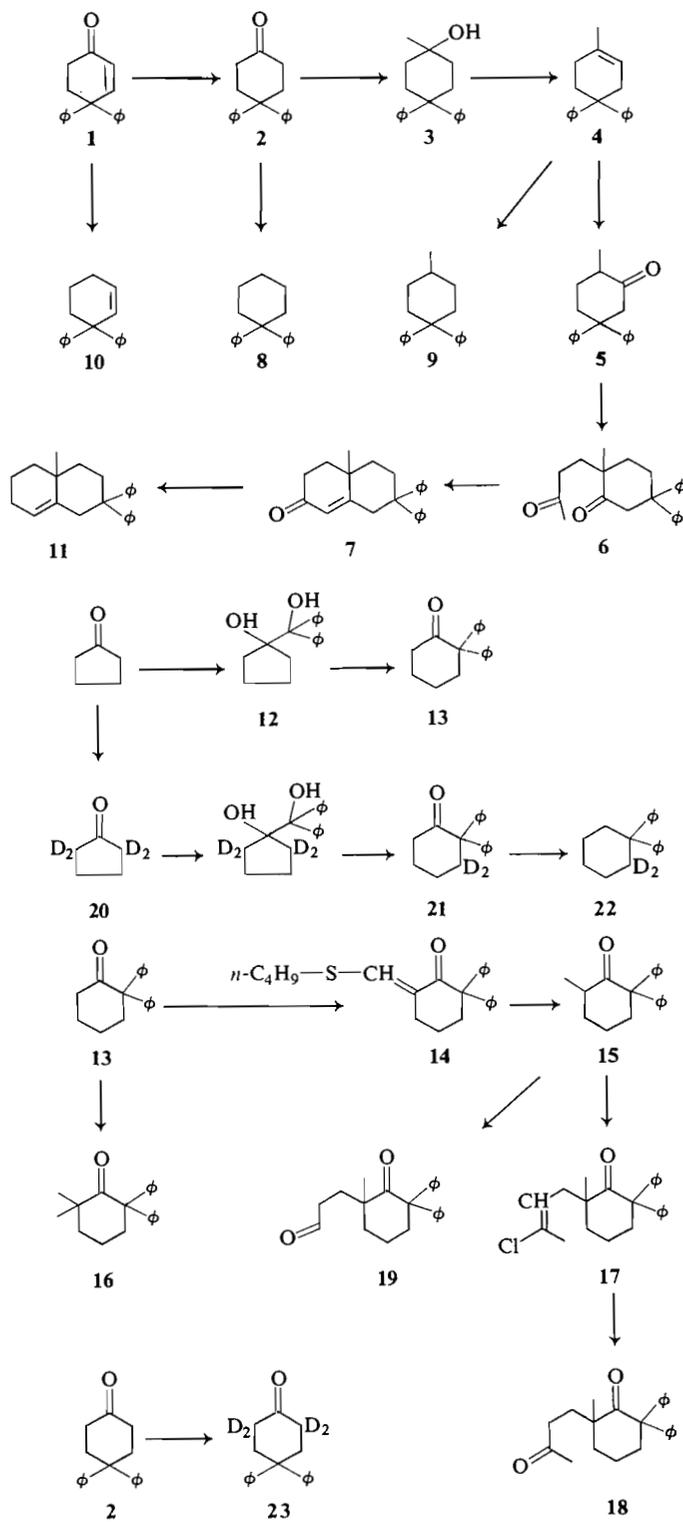
La réduction de Wolf-Kishner (7) effectuée sur la dideutério-3,3 diphenyl-2,2 cyclohexanone (21) conduit après purification par chromatographie préparative en phase gazeuse (colonne silicone S.E. 30, température 200°), à l'hydrocarbure 22: p.f. $44-45^\circ$; la spectrométrie de masse donne la composition isotopique suivante: d_2 , 89%; d_1 , 11%; $[M]^+$ à m/e 238.1679, $[M]^+$ calculé pour $C_{18}H_{18}O_2$: 238.1690; r.m.n. δ 1.50 (s, élargi 6H), 2.22 (m, 2H), 7.20 (m, 10H).

Tétradeutério-2,2,6,6 diphenyl-4,4 cyclohexanone (23)

Trois deutériations successives de la diphenyl-4,4 cyclohexanone (2) par de l'eau lourde en milieu basique (carbonate de potassium) contenant des traces de dioxane, fournissent la cétone tétradeutériée (23). Spectre de masse: d_4 , 95%; r.m.n. δ 2.66 (s, élargi par le couplage J_{H-D} , 4H), 7.30 (s, 10H).

Résultats et discussion

Parmi ceux qui répondent aux critères énoncés, on compte les composés 2, 3 et 5. Les produits 7, 8, 9 et 11 sont inclus pour fins de comparaison. On doit pouvoir examiner séparément les influences respectives des groupes diphenyle et carbonyle en tant que site porteur de charge en favorisant une décomposition amorcée par une des fonctions en l'absence de l'autre. Chaque cyclohexanone *gem*-diphénylée (CGDP) peut ainsi être considérée par rapport à deux analogues, diphenylé (AD) et carbonylé (AC). La première étape de l'étude comporte une mesure des potentiels d'ionisation qui ont été déterminés par la méthode semi-logarithmique (35) en utilisant le xénon comme gaz étalon. Les mesures de potentiel d'ionisation qui sont rapportées au tableau I indiquent que le groupe carbonyle régit l'ionisation pour les analogues carbonylés et que le groupe diphenyle joue le même rôle dans le cas des analogues diphenylés. Lorsque les deux fonctions sont en présence, les résultats montrent le rôle prépondérant de la fonction diphenyle lors de l'ionisation. On peut ainsi conclure qu'au voisinage de l'énergie minimum requise pour ioniser la molécule, un des électrons est éjecté de la partie de la molécule contenant les deux groupements phényles. Bien qu'il s'agisse d'une extrapolation, il est permis de sup-



SCHEMA 1

TABLEAU 1. Comparaison des potentiels d'ionisation des AC, CDGP et AD (± 0.2 eV)

Composé	P.I. (eV)	Composé	P.I. (eV)
AC 24	9.5	AC 26	9.6
25	9.5	28	9.8
CGDP 2	8.8	CGDP 7	8.9
5	8.8	3	9.2
AD 8	8.9	AD 11	8.9
9	8.8	9	8.8

poser qu'à 70 eV, la fonction diphenyle sera celle qui régira la fragmentation (36). On peut vérifier cette assertion en comparant les principaux ions dans les spectres de masse des analogues carbonylés et diphenylés avec ceux issus de la dégradation des produits *gem*-diphenylés carbonylés. Dans chacun des cas, les modes de fragmentation caractéristiques des principaux ions sont établis et comparés. Pour ce faire, on enregistre les spectres à haute résolution et confirme chacune des transitions importantes par la mise en évidence des ions métastables appropriés. De plus, dans les cas critiques, on a marqué certaines positions en remplaçant l'atome d'hydrogène par un deutérium.

Les ions importants provenant de la décomposition des dérivés diphenylés sont rapportés au tableau 2. Il en ressort clairement que tous ces produits donnent effectivement les mêmes ions. De plus, leurs abondances relatives sont comparables. Ceci est compatible avec une frag-

TABLEAU 2. Intensités relatives des ions principaux des AD (%)

<i>m/e</i>	Composé		
	8	9	11
M ⁺	68.4	49.8	37.5
193	100.0	100.0	100.0
180	32.1	40.6	11.6
179	10.6	10.6	19.4
178	17.0	14.7	20.8
165	14.4	10.7	20.1
152	2.8	3.5	6.9
128	11.6	1.5	6.2
115	45.5	30.6	45.8
91	39.0	22.5	79.2

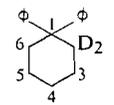
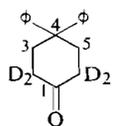
mentation initiée et dirigée par le groupement diphenyle puisque le schéma de fragmentation de ces molécules est indépendant de l'énergie des électrons entre 20 et 70 eV (les ions formés sont les mêmes; seuls leurs % I.R. varient). Les transitions métastables données au tableau 3 indiquent

TABLEAU 3. Transitions métastables des principaux ions des AD

M	→	m/e 193 ($C_{15}H_{13}$) ⁺	+ N		
M	→	m/e 180 ($C_{14}H_{12}$) ⁺	+ N ₁		
m/e 180	→	m/e 179 ($C_{14}H_{11}$) ⁺	+ H		
m/e 193	→	m/e 178 ($C_{14}H_{10}$) ⁺	+ CH ₃	(15)	
m/e 180	→	m/e 165 ($C_{13}H_9$) ⁺	+ CH ₃	(15)	
m/e 178	→	m/e 152 ($C_{12}H_8$) ⁺	+ HC≡CH	(26)	
m/e 193	→	m/e 115 (C_9H_7) ⁺	+ 	(78)	

la provenance des principaux ions. Le processus primaire donne naissance à deux ions, m/e 193 et 180, dont la décomposition produit les autres ions observés. Pour confirmer ces mécanismes de formation ionique, le produit **22** a été synthétisé et ses principaux ions fragments sont énumérés au tableau 4. Les ions à m/e 193 et 180 peuvent être expliqués par deux processus bien connus en spectrométrie de masse (37). D'une part le clivage benzylique de la liaison C₁—C₂ suivi d'un transfert spécifique de l'atome d'hydrogène en C-6 avec la perte de C-2, -3 et -4. Ceci conduit à la formation de l'ion à m/e 193

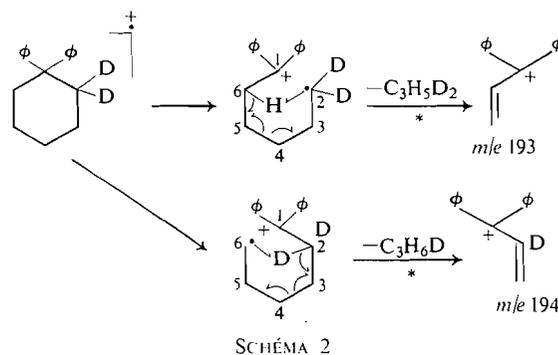
TABLEAU 4. Intensités relatives des ions principaux du AD et CGDP deutériés (%)

m/e	Composé	
		
	22	23
M ⁺	238 (100.0)	254 (45.8)
193	194 (77.4)	195 (100.0)
180	193 (98.5)	180 (53.3)
	182 (10.2)	180 (53.3)
	180 (31.0)*	
179	181 (20.7)	179 (18.7)
	179 (23.4)*	
178	178 (23.8)	178 (13.8)
167	167 (51.0)	167 (3.2)
165	165 (33.3)	165 (24.1)
152	152 (9.5)	152 (3.9)
115	116 (25.8)	117 (19.8)
	115 (47.6)	116 (11.7)
91	93 (9.4)	93 (6.1)
	92 (20.5)	92 (6.7)
	91 (42.8)	91 (5.8)

*Ces pourcentages comprennent les contributions des m/e 178 et 179

dont la charge positive est délocalisée et stabilisée par les deux noyaux phényles. Le produit étant symétrique, il existe une probabilité égale de rupture de la liaison C₁—C₆, accompagnée du transfert de l'un des deutérium en C-2 par un mécanisme identique.

La présence d'un ion à m/e 194 dans ce dernier cas confirme le transfert spécifique de l'hydrogène en α du carbone benzylique. Le rapport des intensités relatives m/e 193:194 est de 1.3:1.0 (schéma 2).



Ce mécanisme est d'ailleurs analogue à celui proposé pour la formation de l'ion à m/e 171 à partir du phényl-10 décaline-*trans* (37). D'autre part, le clivage de la liaison C₁—C₂ (C₁—C₆) peut être concerté avec celui de la liaison C₅—C₆ (C₂—C₃) pour former l'ion à m/e 180 (182) (schéma 3).

Le rapport des intensités relatives m/e 182:180 est de 1:3. Toutefois il faut noter que l'ion à m/e 180 est dû en partie à l'équivalent des ions à m/e 178 et 179 contenant respectivement deux et un atome de deutérium. En effet, les ions à m/e 193 et 180 sont responsables de la formation des ions à m/e 179 et 178 (schéma 4).

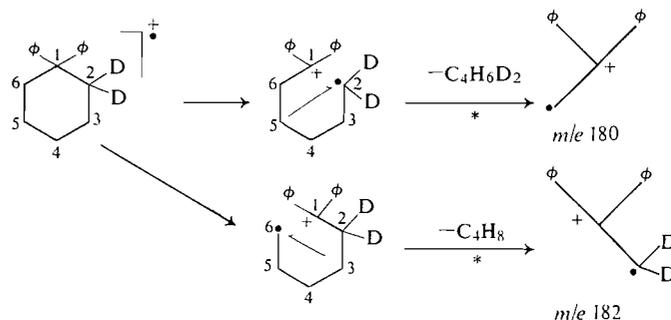


SCHÉMA 3

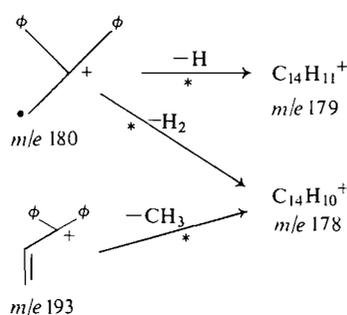


SCHÉMA 4

Une perte de méthyle à partir de l'ion à m/e 193, suggérée par un ion métastable à $m^* = 164.20$, mène aussi à la formation du m/e 178. Toutefois à cause de la position adjacente de ces deux ions, il n'est pas possible de faire ressortir clairement les résultats obtenus à l'aide de l'analogie deutérié.

La présence d'un métastable à 151.25 confirme la formation du m/e 165 à partir de m/e 180 par perte de méthyle (schéma 5).

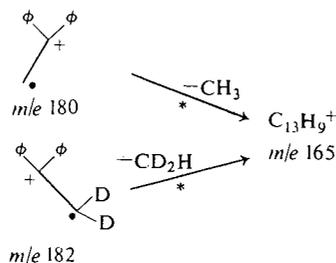


SCHÉMA 5

La perte de CD_2H à partir de l'ion à m/e 182 révèle également l'absence de brouillage (scrambling) dans l'ion précurseur précédant la formation de cet ion.

L'observation d'un ion métastable à 68.26

suggère l'ion m/e 193 comme précurseur du fragment à m/e 115 par perte de benzène (schéma 6).

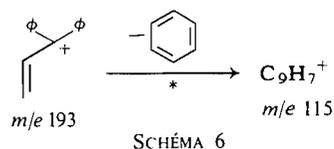


SCHÉMA 6

La deutériation nous indique que l'ion m/e 194 mène soit à m/e 116, soit m/e 115 dans les rapports 1.0:1.0.

L'examen des mécanismes de formation des principaux ions des AC où le carbonyle est le site porteur de charge, est susceptible de nous révéler quels types de fragmentation cette fonction pourrait engendrer dans les produits *gem*-diphénylés carbonylés. Les spectres des composés cyclohexanone, méthyl-2 cyclohexanone, méthyl-1 cyclohexanol et leurs analogues deutériés, étant rapportés dans la littérature (38-40), ne sont pas discutés dans la présente publication.

TABLEAU 5. Intensités relatives des ions principaux des CGDP (%)

m/e	Composé			
	2	5	7	3
M^+	42.8	74.0 43.3 (207)	5.9	49.1 21.1 (195) 100.0 (194)
193	100.0	100.0	100.0	24.8
180	87.1	44.7	2.6	49.2
179	49.4	27.9	3.9	26.9
178	51.9	27.7	12.2	18.4
165	68.9	26.6	5.8	26.3
152	12.5	4.9	2.4	4.8
128	11.7	4.3	1.5	4.4
115	78.5	38.7	42.5	18.1
91	50.0	28.8	11.1	34.5

TABLEAU 6. Ions prédits par les mécanismes A et B et intensité relative (I.R.) de ces ions trouvée expérimentalement

Composé	Ions issus du mécanisme (A)	I.R. mesurée (%)	Ions issus du mécanisme (B)	I.R. mesurée (%)	
AD	8	193	180	32.1	
	9	193	180	40.6	
	11	193	180	11.8	
CGDP	2	193	180	87.1	
	5	193	180	44.7	
	7	193	180	2.6	
	3	193	24.8	180	49.2
	2	195	0.0	208	0.0
	5	195	0.0	208	0.0
	3	195	21.1	208	0.0
	7	261	0.0	274	0.0
AC	24	55	42	28.4	
	25	69	56	50.8	
	28	71	58	16.9	
	26	55	122	86.6	

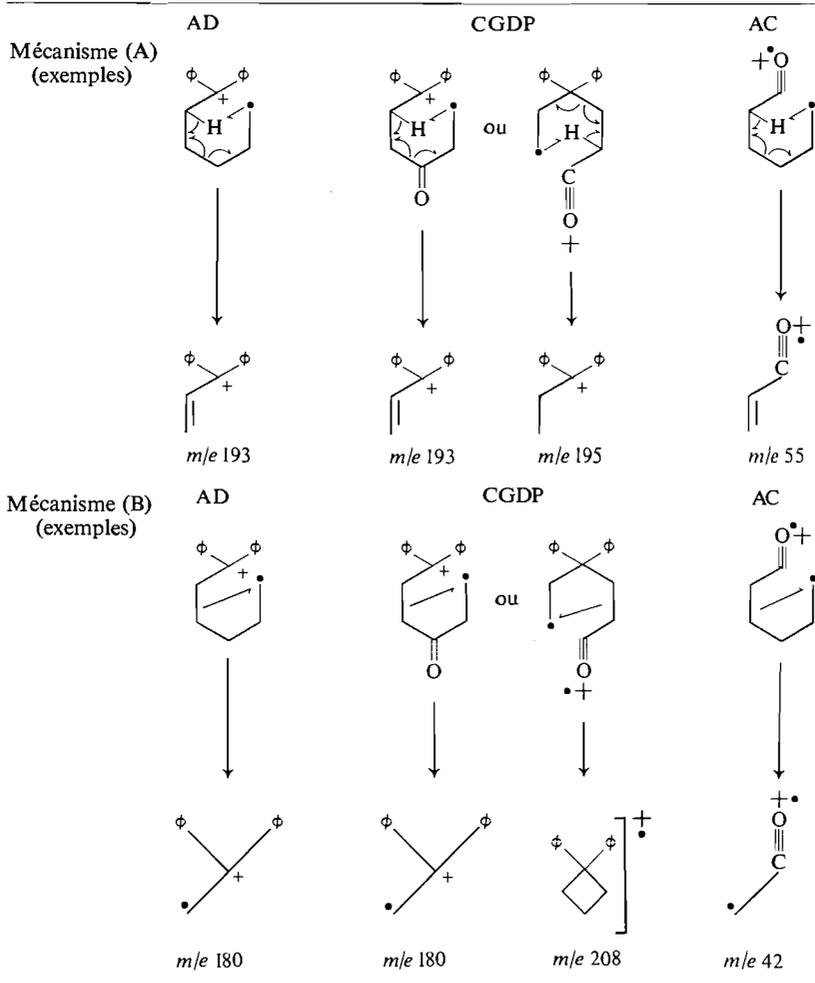
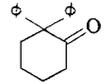
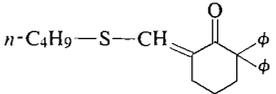
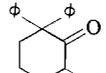
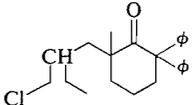
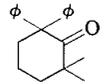
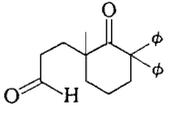
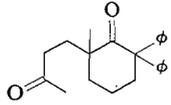


TABLEAU 7. Potentiels d'ionisation des CGDP_a substitués (± 0.2 eV)

Composé	P.I. (eV)	Composé	P.I. (eV)
13 	8.8	14 	8.9
15 	9.0	17 	8.7
16 	8.7	19 	—*
18 	—*		

*Par d'ion moléculaire.

Il en est ainsi du méthyl-4a oxo-7 octahydro-1,2,3,4,4a,5,6,7 naphthalène dont les mécanismes de dégradation sont connus, puisqu'il constitue en fait les anneaux A et B d'un squelette stéroïde (2).

Le tableau 5 rapporte les intensités relatives des principaux ions fragments pour les composés contenant un groupe diphenyle et un groupe carbonyle. On peut constater l'identité de ces ions avec ceux obtenus pour les analogues diphenylés. Ceci confirme que le carbonyle n'est pas le site initiateur de la fragmentation dans ces cas: sa présence n'entraîne la formation d'aucun ion important autre que ceux qui se retrouvent dans les analogues diphenylés. L'oxygène est donc expulsé dans chaque cas en tant que constituant du fragment neutre. De plus, les spectres enregistrés à haute résolution, la mesure des ions métastables ainsi que les résultats obtenus pour le produit **23** deutérié (tableau 4) confirment la similitude des mécanismes de formation des ions principaux pour les composés *gem*-diphényles carbonylés et les analogues diphenylés. L'ion à *m/e* 193 se retrouve à *m/e* 195 tel que prévu. Ceci démontre la spécificité de l'abstraction de l'atome d'hydrogène en C-3 et nous amène à suggérer l'absence de brouillage dans l'ion moléculaire. On note aussi qu'il ne peut y avoir de brouillage précédant la formation de l'ion à *m/e* 180 puisque la masse de cet ion demeure inchangée dans le produit deutérié. Des ions métastables à $m^* = 178.0$ et 176.0 indiquent la provenance des *m/e* 179 et 178 à partir de l'ion

m/e 180. L'ion à *m/e* 178 est aussi formé à partir de *m/e* 193 (195) ainsi que le démontre la présence d'un métastable à 164.2. L'élimination d'un groupe méthyle de l'ion à *m/e* 180 ($m^* = 151.25$) mène à la formation du fragment *m/e* 165. Enfin, l'ion 193 (195) donne aussi naissance à *m/e* 117 et 116 par perte de benzène-*d*₀ et benzène-*d*₁ dans les proportions 1.6:1.0 et révèle effectivement la formation de l'ion *m/e* 115 à partir du *m/e* 193. Des transitions métastables à $m^* = 70.20$ et 69.00 le confirment également.

Le tableau comparatif 6 souligne la similitude des mécanismes de formation des ions primaires des AC, CGDP et AD. En considérant ce tableau, on peut attribuer la formation du *m/e* 195 ($C_{15}H_{15}^+$, 21.1%) dans le cas du produit *gem*-diphénylé hydroxylé, au fait que l'oxygène soit dans ce cas particulier le porteur de charge positive. S'il en est ainsi, cet ion constitue alors une exception ce qui n'est pas surprenant, puisque le potentiel d'ionisation de ce produit, par sa valeur plus élevée, indique une influence plus grande du groupement hydroxyle.

D'une façon générale, il ressort de cette étude que les mécanismes menant à la formation des ions 193 et 180 dans le processus primaire des AD, expliquent aussi une grande partie des ions fragments principaux des AC. Mais, lorsque l'on reporte ces mêmes mécanismes de formation sur les CGDP, en assignant à tour de rôle aux deux groupements en présence la fonction de porteur de charge, il en découle qu'aucun ion important n'est engendré lorsque l'oxygène est le site de

TABLEAU 8. Intensités relatives des ions principaux des CGDP_α (%)

m/e	Composé						
	13	15	16	18	14	17	19
M+	30.0	35.9	23.2		18.6	34.1	
		13.1 (236)	19.9 (250)		11.3 (293)	45.9 (233)	16.4 (294)
206	100.0	99.0	89.7	100.0	—	99.5	100.0
193	98.3	100.0	59.4	22.5	100.0	30.9	81.1
180	65.8	83.4	100.0	67.7	3.6	100.0	65.4
179	38.4	32.5	31.0	22.5	4.8	35.4	32.6
178	33.6	35.3	29.7	19.6	12.2	33.1	32.3
167	36.9	43.2	37.9	61.5	5.8	49.7	60.2
165	50.7	48.6	43.7	29.8	9.0	50.0	43.3
152	11.4	8.7	8.0	5.0	3.2	8.3	8.0
129	9.0	6.2	4.5	4.3	4.1	7.2	5.7
128	6.4	6.1	4.4	11.2	3.2	6.1	5.6
115	57.1	48.0	32.1	21.7	33.7	44.1	35.2
103	11.6	11.3	15.0	6.1	4.0	18.5	15.1
91	40.4	30.8	25.4	20.1	19.0	54.7	26.7

localisation de charge (sauf peut-être le cas du *m/e* 195 du composé hydroxylé). De même, l'application aux CGDP des mécanismes menant à la formation d'autres ions importants des AC (38–40) ne donne lieu à la formation d'aucun ion majeur ce qui confirme la conclusion énoncée précédemment.

Effets de la position adjacente des groupements fonctionnels et de la substitution sur le site de localisation de la charge positive

Bien que les produits suivants ne se soumettent pas aux caractéristiques édictées initialement, il est intéressant de voir, à la lumière des résultats obtenus jusqu'ici, si leurs comportements sont affectés soit par la présence du groupement carbonyle en α du carbone benzylique soit par une plus grande substitution, ou si au contraire les conclusions de l'étude précédente s'appliquent intégralement. Leurs potentiels d'ionisation, rapportés au tableau 7, nous indiquent qu'il devrait y avoir peu de changement dans les conclusions générales, puisque l'ionisation, là aussi, est régie entièrement par le groupement diphenyle. On remarque, en effet, l'identité des potentiels d'ionisation entre les AD, CGDP et CGDP_α. Par ailleurs, le tableau 8 rapportant les % I.R. des ions principaux des CGDP_α suggère une absence complète d'influence du (C=O) ou du substituant. On note effectivement que tous les ions fragments principaux, sauf celui à *m/e* 206, sont exactement les mêmes que dans le cas des AD et CGDP.

L'ion *m/e* 206, qui se retrouve dans la dégradation de six des sept produits, constitue en fait la seule différence par rapport aux AD et CGDP. Dans chacun de ces cas, un ion métastable nous indique qu'il est formé à partir de M⁺ et le spectre à haute résolution montre qu'il s'agit de C₁₆H₁₄⁺. Puisque cet ion ne se retrouve pas dans les spectres des AD et CGDP, on peut en conclure, d'une part, que sa formation dépend de la présence du groupement carbonyle et, d'autre part, que la position adjacente de la fonction cétonique par rapport au carbone benzylique favorise sa formation. Il est aussi intéressant de noter que sa présence peut être expliquée de la même façon que celle de l'ion *m/e* 156 dans le spectre de la phényl-10 décalone-2-*trans* (37) par le transfert de deux atomes d'hydrogène de la partie hydrocarbure et ceci avant la décomposition, tel qu'indiqué au schéma 7.

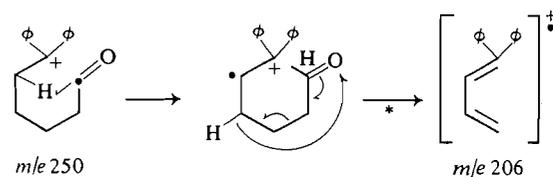


SCHÉMA 7

Conclusions

Il ressort de cette étude que le groupement *gem*-diphényle, dont le potentiel d'ionisation est inférieur à celui du groupe carbonyle, est le principal agent initiateur et directeur de la frag-

mentation des molécules étudiées. Ceci est confirmé par des mécanismes de dégradation similaires des produits avec et sans fonction carbonyle. L'extrapolation généralement faite que la partie d'une molécule complexe ayant le plus bas potentiel d'ionisation régit la fragmentation principale, semble donc être valide dans le cas présent. Même si les résultats indiquent une fixation de la charge positive sur une partie définie de la molécule, nous ne croyons pas que ceci constitue un argument décisif en faveur de sa localisation lorsque les électrons sont accélérés à un potentiel de 70 V. Suite à une ionisation qui peut se produire n'importe où sur la molécule, il est tout aussi possible de conclure, dans le même sens que Vetter *et al.* (11), à une distribution de charge sur les fonctions carbonyle et diphenyle maximisée sur ce dernier groupement. Par ailleurs, la fraction de charge sur le groupe carbonyle ne serait pas suffisante pour induire une redistribution électronique et causer la rupture de liaisons. En effet, le fait de ne pas observer de fragmentation due au carbonyle ne constitue pas en soi une preuve de l'absence de densité de charge positive à cet endroit. Il est évident que ce concept doit être étudié plus à fond.

1. F. W. McLAFFERTY. Determinations of organic structures by physical methods. *Edité par* F. C. Macleod et W. D. Phillips. Academic Press, N.Y. 1962. p. 93; F. W. McLAFFERTY. Mass spectrometry of organic ions. Academic Press, N.Y. 1963. p. 315.
2. H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI et D. WILLIAMS. Mass spectrometry of organic compounds. Holden Day. 1967; Structure elucidation of natural products by mass spectrometry. Vol. I et II. Holden Day, San Francisco. 1964; A. M. DUFFIELD, R. T. APLIN, H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI, C. F. MURPHY et W. C. WILDMAN. *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4902 (1965).
3. J. S. SHANNON. *Aust. J. Chem.* **16**, 683 (1963); S. H. H. CHASTON, S. E. LIVINGSTON, T. N. LOCKYER et J. J. SHANNON. *Aust. J. Chem.* **18**, 1539 (1965).
4. F. W. McLAFFERTY. *Chem. Commun.* **78** (1965).
5. F. W. McLAFFERTY et T. WACKS. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5043 (1967).
6. T. WACKS et F. W. McLAFFERTY. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5044 (1967).
7. A. MANDELBAUM et K. BIEMANN. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2975 (1968).
8. T. H. KINSTLE et W. R. OLIVER. *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1864 (1969).
9. I. HOWE et D. H. WILLIAMS. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5461 (1968).
10. P. J. WAGNER. *Org. Mass Spectrom.* **3**, 1307 (1970).
11. W. VETTER, W. MEISTER et W. J. RITCHTER. *Org. Mass Spectrom.* **3**, 777 (1970).
12. W. F. A. GROSE, T. A. EGGELTE et N. M. M. NIBBERING. *Org. Mass Spectrom.* **5**, 833 (1971).
13. G. W. CABLE, J. ADELSTEIN, J. GORE et C. DJERASSI. *Org. Mass Spectrom.* **3**, 439 (1970).
14. H. E. ZIMMERMAN et D. I. SCHUSTER. *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4527 (1962).
15. F. G. BORDWELL et K. M. WELLMANN. *J. Org. Chem.* **28**, 2544 (1963).
16. W. J. HOULIHAN. *J. Org. Chem.* **27**, 3860 (1962).
17. R. VANDERWAHL et H. SCHINZ. *Helv. Chim. Acta*, **35**, 2368 (1952).
18. H. C. BROWN, K. J. MURRAY, J. A. SNOVER et G. ZWEIFEL. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4233 (1960).
19. M. HUANG et H. MINLON. *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2487 (1946).
20. F. J. BAJER et H. W. POST. *J. Org. Chem.* **27**, 1422 (1962).
21. A. BURGER et W. B. BENNET. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5414 (1950).
22. H. MEERWEIN. *Annalen Der Chemie*, 396, 231 (1913).
23. H. E. ZAUGG, M. FREIFELDER et B. W. HORRON. *J. Org. Chem.* **15**, 1191 (1950).
24. F. SALMON-LE GAGNEUR et MME. C. NEVEU. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 400 (1957).
25. M. A. HALLER. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **31**, 1073 (1922).
26. R. E. IRELAND et J. A. MARSHALL. *J. Org. Chem.* **27**, 1615 (1962).
27. W. S. JOHNSON et H. POSVIC. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1361 (1947).
28. R. MOZINGO. *Org. Synth. Coll. Vol. III*, 181 (1955).
29. J. A. MARSHALL et D. SCHAEFFER. *J. Org. Chem.* **30**, 3642 (1965).
30. R. E. IRELAND et R. C. KIERSTEAD. *J. Org. Chem.* **31**, 2543 (1966).
31. Z. G. HAJOS, R. A. MICHELI, D. R. PARRISH et E. P. OLIVETO. *J. Org. Chem.* **32**, 3008 (1967).
32. M. M. JANOT, X. LUZINCHI et R. GOUTAREL. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2109 (1961).
33. Z. PELAH, M. A. KIELCZEWSKI, J. M. WILSON, M. OHASHI, H. BUDZIKIEWICZ et C. DJERASSI. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2470 (1963).
34. A. STREITWIESER, R. H. JAGOW, R. C. FAHEY et S. SUZUKI. *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958).
35. F. P. LOSSING, A. W. TICKNER et W. A. BRYCE. *J. Chem. Phys.* **19**, 1254 (1951).
36. H. J. SVEC et G. A. JUNK. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 790 (1967).
37. R. T. GREY et C. DJERASSI. *Org. Mass Spectrom.* **3**, 245 (1970).
38. J. SEIBL et T. GAUMANN. *Helv. Chim. Acta*, **46**, 2857 (1963).
39. J. SEIBL et T. GAUMANN. *Z. Anal. Chem. Bd.* **197**, 33 (1963).
40. A. A. POLYAKOVA, T. I. POPOVA et M. I. KHOTIMSKAYA. *Neftekhimiya*, **6**, 150 (1966).