

45. Les spectres de masse dans l'analyse

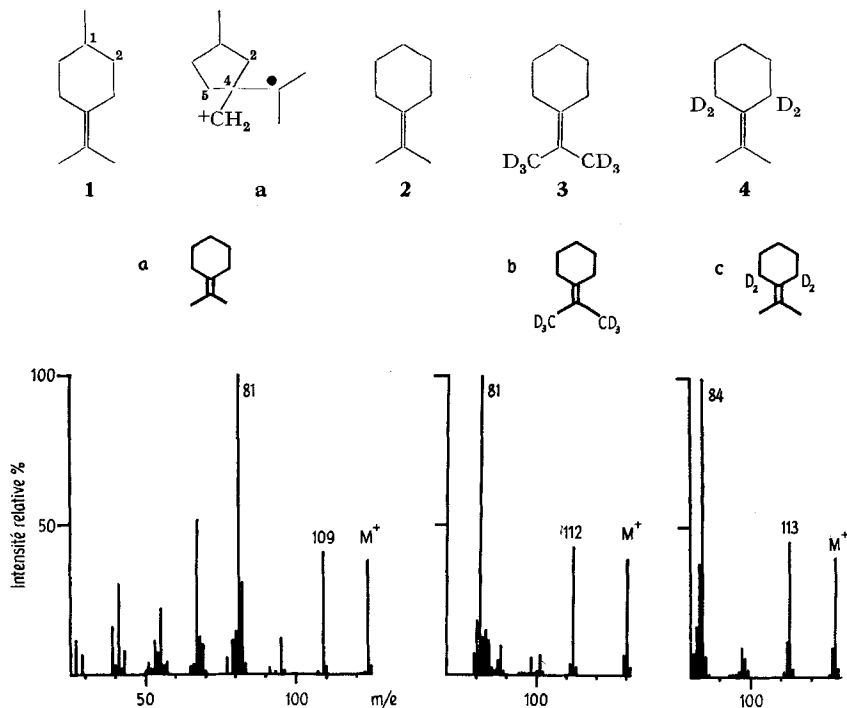
9^e communication [1]

Le réarrangement de doubles liaisons sous bombardement d'électrons

par B. Willhalm et Alan F. Thomas

(24 XII 66)

Récemment, deux mécanismes alternatifs ont été proposés pour expliquer la perte d'un radical C_3H_7 , de l'isopropylidène-4-méthyl-1-cyclohexane (**1**) [2]. Une des suggestions supposait des transferts successifs 1-3 d'hydrogène, dont deux sont nécessaires pour déplacer la double liaison en une position favorable à la perte d'un isopropyle [3]. L'autre suggestion comportait la contraction du cycle [2]. Plus tard, il fut indiqué [1] que le raisonnement avancé afin d'infirmer la dernière proposition dépendait de la supposition que l'intermédiaire **a** montrerait une préférence égale pour les deux hydrogènes (à l'origine placés sur C-2 ou C-5). Étant donné que **2** mènerait à un intermédiaire symétrique si l'hypothèse de la contraction du cycle était juste, nous avons alors examiné les spectres de masse de certains isopropylidèncyclohexanes (**2**) convenablement deutériés (**3** et **4**).

Fig. 1. Spectres de masse de l'isopropylidèncyclohexane (**2**) et de ses dérivés deutériés **3** et **4**

L'isopropyldèncyclohexane montre le fragment le plus important à m/e 81 (fig. 1), et malgré que le nombre considérable de petits fragments autour de ce pic rende difficile une détermination exacte de deutérium, nous pouvons constater qu'au moins 90% de cette fragmentation provient de la perte de la chaîne latérale, la perte alternative de C-3, 4 et 5 étant responsable du petit groupe de fragments autour de m/e 88 (fig. 1b). Encore est-il difficile dans le cas du produit tétradeutérieré **4** d'arriver à un chiffre exact, mais il apparaît qu'au moins 85% du fragment originellement à m/e 81 se trouvent déplacés à m/e 84; ainsi l'hypothèse de la contraction du cycle est exclue de façon convaincante, et il faut admettre que, pour une telle double liaison exocyclique, des transferts d'hydrogène du cycle doivent être très rapides.

La possibilité d'ouverture du cycle suivie de transfert d'hydrogène avant la scission n'a pas encore été considérée dans ce cas, quoique MILLARD & SHAW [4] la préfèrent pour d'autres oléfines cycliques. Nous avons pensé qu'il ne faudrait qu'un petit affaiblissement d'une liaison allylique pour mettre cette possibilité bien en évidence.

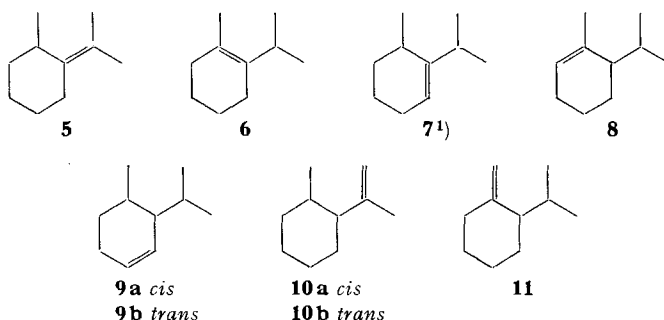


Tableau 1. % Σ_{27} des ions à m/e

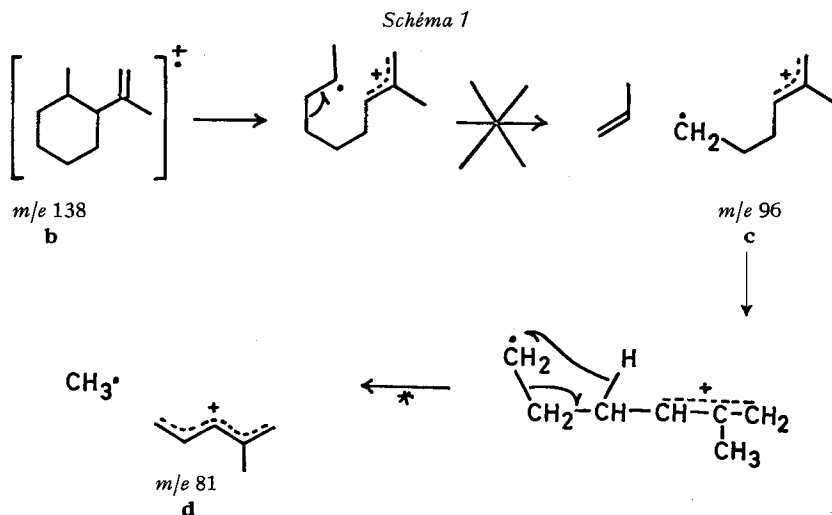
Composé	138 (M^+)	123	96 ^{a)}	95	81
5	6,1	9,6	1,7	16,4	10,7
6	5,9	14,1	0,6	16,8	10,7
7	5,3	9,1	2,7	19,7	9,1
8	5,1	4,7	2,3	33,0	9,1
9b	4,4	5,4	3,2	29,0	8,8
9a	3,9	4,5	3,8	28,5	8,0
10b	2,5	2,2	10,2	7,2	10,5
11	2,3	1,7	13,0	19,0	11,0
10a	1,8	1,8	11,8	6,0	11,4

a) Le pourcentage donné pour ce fragment est corrigé pour le fragment dû à l'isotope ^{13}C dans le fragment à m/e 95.

Dans le tableau 1 se trouvent des chiffres observés dans des spectres de masse des *o*-menthènes (**5–11**), et l'on constate tout de suite la similitude avec les *p*-menthènes [2], à l'exception des isopropényl-1-méthyl-2-cyclohexanes (**10a** et **10b**), qui montrent le fragment le plus important non à m/e 95, mais à m/e 96 (fig. 2). On pourrait l'expli-

¹⁾ La structure de cet hydrocarbure n'a pas pu être confirmée par la mesure du spectre de RMN.; voir partie expérimentale.

quer en faisant intervenir l'affaiblissement attendu de la liaison allylique, suivi de la perte de C_3H_6 de l'ion **b** (schéma 1), l'ion radical **c** perdant ensuite un radical méthyle pour aboutir au fragment à m/e 81.



Nous connaissons pourtant déjà deux faits qui ne soutenaient pas cette idée. Le premier était que le spectre de masse de l'isopropényl-4-méthyl-1-cyclohexane (**12**) présente lui aussi un fragment plus important à m/e 96 [2], et le deuxième, que le diméthyl-2,3-isopropylidène-cyclopentane (**13**) [5], dont nous aurions attendu la formation d'un ion-radical **e** analogue à **b**, ne forme pas plus de 1% de fragments à m/e 96.

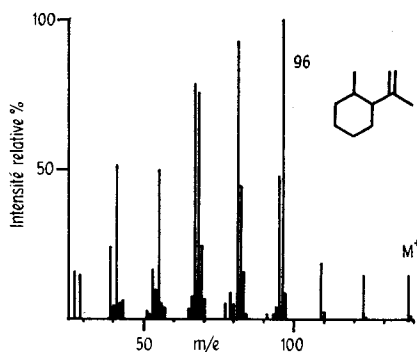
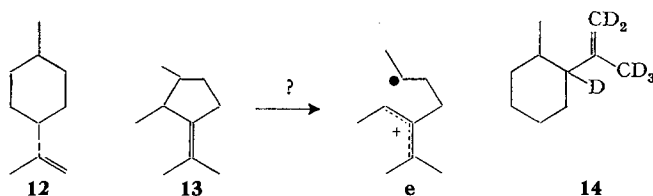
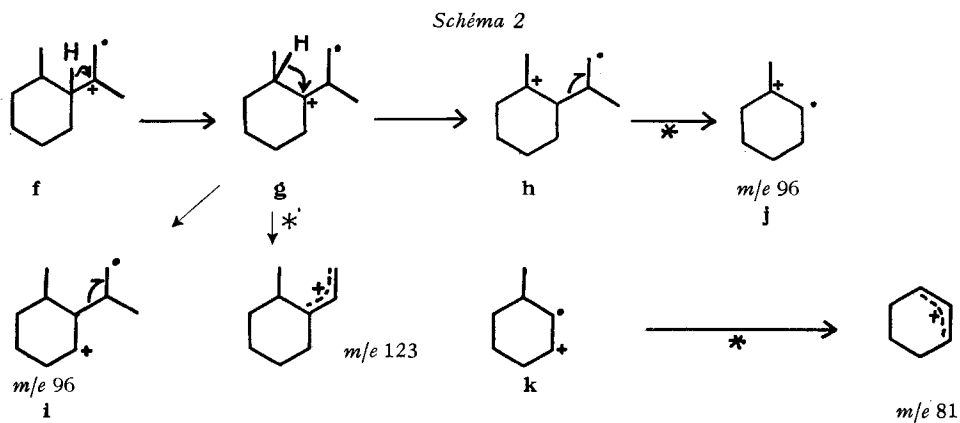


Fig. 2. Spectre de masse du *cis*-isopropényl-1-méthyl-2-cyclohexane (**10a**)



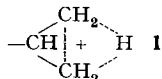
L'examen du produit entièrement deutérié dans la chaîne latérale et sur le carbone qui la porte (**14**; voir plus loin pour sa préparation) nous a montré que, dans la fragmentation qui mène à m/e 96 aussi bien que dans les fragmentations qui sont responsables de l'apparition des fragments à m/e 95 et 81, la plupart des six atomes de deutérium sont perdus.

Pour expliquer cette migration, nous faisons intervenir la conception de charge localisée, idée qui fut bien précisée par McLAFFERTY [6], et utilisée récemment dans l'étude de certaines urées et thio-urées [7]. Nous supposons que l'ion-radical initialement formé **f** (schéma 2) se comporte comme si le centre radicalaire et la charge étaient indépendants l'un de l'autre, la charge se trouvant sur le carbone le plus substitué. L'orbitale de l'électron impair du radical est fortement directionnelle, et si aucun hydrogène ne se trouve dans son rayon, un réarrangement d'hydrogène n'est pas probable, des migrations 1,2 ou 1,3 d'hydrogène aux radicaux étant des processus relativement lents [8]. Par contre, le déplacement de la charge positive est non-spécifique quant au site de l'hydrogène déplacé [6], et la situation se résume dans le schéma 2. Il y aurait donc toute une série d'ions (**g**, **h**, **i** . . .) où le site radicalaire reste à l'extrémité de la chaîne. Dès que la charge positive se trouve en α par rapport au carbone portant la chaîne latérale (ions **h** et **i**), cette dernière se détache comme molécule neutre de C_3H_6 , laissant subsister l'ion-radical (**j**, **k**) à m/e 96. Dans certains cas (par exemple **k**), ce dernier est bien situé pour ensuite perdre le méthyle.



Evidemment le schéma 2 représente la situation idéalisée. Partiellement le centre radicalaire doit se déplacer puisque nous observons un fragment à m/e 95 dans le spectre de masse du produit **14**. Néanmoins, nous considérons que les déplacements

²⁾ Pour arriver à une estimation de la perte de CD_3 , nous avons d'abord mesuré la perte de CH_3 à partir de $C_{10}H_{10}D_6$ brut et avons ensuite réparti, dans ce qui restait, les intensités dans les proportions données par les ions moléculaires des composants en d_8 , d_5 et d_4 (v. partie expér., p. 390). Cette estimation reste assez inexacte vis l'incertitude des positions des hydrogènes résiduels, l'effet isotopique et l'importance de l'équivalence des groupes méthyle et méthylénique terminaux, comme dans la formule partielle **1**, par exemple.



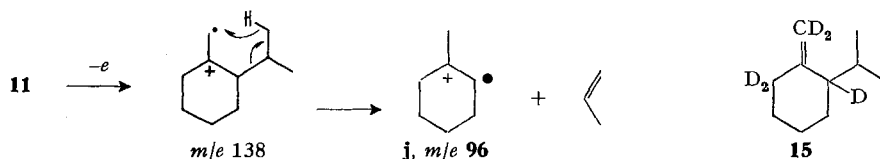
apparents des doubles liaisons des extrémités de chaîne sont de préférence des déplacements de charge plutôt que de radicaux. Un appui à cette idée est fourni par l'examen des fragments correspondants à la perte de méthyle (tableau 2)²⁾. La perte de méthyle de l'ion moléculaire s'élève à environ 30% du méthyle en C-2, mais au moins 60% proviennent de la chaîne latérale. Généralement la perte de méthyle nécessite un affaiblissement de sa liaison, par exemple par une double liaison allylique, et il est évident qu'un méthyle de la chaîne latérale ne peut pas se détacher directement de la double liaison. Il est tentant d'en conclure que les deux tiers de l'ion d'origine **f** se transforment par déplacement de la charge seule, et un tiers, par déplacement de la charge et du radical (c'est-à-dire de la double liaison).

Le fragment à *m/e* 96 observé dans le composé **11** provient vraisemblablement d'un transfert de l'hydrogène en γ , puisque dans le produit pentadeutérié **15** tout le deutérium est retenu, aussi bien dans le fragment à *m/e* 96 que dans celui à *m/e* 95 (schéma 3). La distance minimum entre les deux centres participants de ce transfert γ est bien plus petite que dans les composés **10**.

Tableau 2. Intensités relatives de certains fragments dans le spectre de masse de l'isopropényl-1-méthyl-2-cyclohexane

	<i>m/e</i> 95	96	97	98	99	100	101	102
Non deutérié (10a)	48	100	9	—	—	—	—	—
deutérié (14, trans)	43	100	30	13	15	14	16	12
deutérié (14, cis)	32	100	24	10	12	14	16	11

Schéma 3



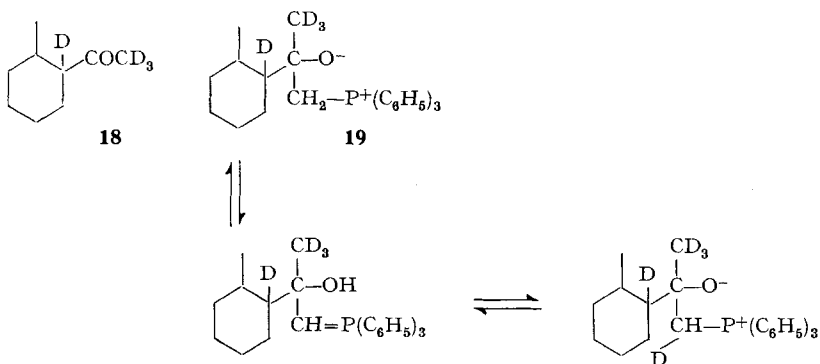
Il ressort de ce travail certains problèmes d'ordre structural. La structure de l'isopropyl-2-méthyl-3-cyclohexène (**7**) n'a pas pu être confirmée par son spectre de RMN, par manque de substance. Nous pouvons néanmoins être assez sûrs de sa structure de par la méthode de sa préparation et par son spectre IR. Un raisonnement chimique détaillé pour l'attribution des configurations données à **9a** et **9b** sera publié ultérieurement, mais déjà l'importance dans leurs spectres de masse des ions moléculaires soutient ces configurations, celle de l'ion *trans* étant supérieure à celle du *cis* [9] [2]. Quant aux *cis*- et *trans*-isopropényl-1-méthyl-2-cyclohexanes, le signal de RMN. du méthyle axial dans le composé *cis* (**10a**) est un doublet à constante de couplage de 7,0 cps, tandis que le méthyle équatorial du composé *trans* (**10b**) montre une constante de couplage d'environ 4,3 cps, différence que nous avons déjà observée dans le cas des *cis*- et *trans*-menthènes-8 analogues [10]. En plus, les hydrogènes méthyléniques du *cis* (**10a**) ne sont pas équivalents, et donnent des signaux à 4,50 et 4,67 ppm, mais le *trans* donne un signal aux environs de 4,63 ppm avec des indications de couplage plus loin. L'isomère plus stable (c'est-à-dire *trans*) est formé de préférence par la solvolysse du méthanesulfonate de l'isopropyl-2-méthyl-3-cyclo-

hexanol, mais dans la réaction de WITTIG, c'est l'isomère *cis* qui est formé de préférence. Nous supposons que l'acétyl-1-méthyl-2-cyclohexane ne peut réagir que quand le groupe acétyle est axial (**16**), position qui facilite l'attaque du phosphorane parallèlement au plan du cyclohexane. Si le phosphorane doit approcher d'une position perpendiculaire au cycle (voir **17**), il doit surmonter l'encombrement provenant des



hydrogènes axiaux du cycle. De ce fait la cétone *cis* réagit plus vite que la *trans*^{2a}). Pour les produits deutériés (voir **18**) l'effet est bien atténué, puisque l'on isole presque la moitié de l'hydrocarbure *trans*. Les structures des autres *o*-menthènes ne présentent pas de problème particulier et sont décrites dans la partie expérimentale.

Finalement, pendant la réaction de la cétone trideutériée (**18**) avec l'iodométhylate de triphénylphosphine dans l'hexadeutéridiméthyl-sulfoxyde (réaction de WITTIG selon la modification de COREY [11]), nous avons observé que deux atomes de deutérium supplémentaires s'étaient introduits au cours de la réaction, vraisemblablement à l'étape de l'intermédiaire bêtaïnique **19**, phénomène également utilisé dans la préparation du composé **15**. Il ne semble pas être généralement connu que l'utilisation de l'hexadeutéridiméthyl-sulfoxyde dans la réaction de WITTIG conduit à l'introduction de deutérium non seulement en α par rapport au carbonyle de départ [3], mais encore sur la double liaison formée dans la réaction. On pourrait le déduire, d'ailleurs, à la lumière de la 'randomisation' reportée [11 a] avec l'utilisation des phosphoranes et des cétones deutériées en diméthylsulfoxyde non-deutérié.



Remerciements. Nous aimerions remercier vivement le Professeur CARL DJERASSI des discussions qui nous ont incitées à faire ce travail, ainsi que Monsieur MAX STOLL et la Direction de la Maison FIRMENICH & CIE, de leur soutien.

^{2a}) Voir aussi une discussion concernant les vitesses d'autres réactions de ces deux cétones [10 a].

Partie expérimentale

Tous les spectres et la chromatographie en phase gazeuse ont été effectués dans des conditions décrites précédemment [2] [12].

Méthylène-2-isopropylcyclohexane (11). La réaction de WITTIG (modification de COREY [11]) est effectuée de la façon suivante: On chauffe 0,23 g d'hydrure de sodium dans 8 ml de diméthylsulfoxyde sec 45 min à 75–80° dans un courant d'azote sec. On refroidit à 20° et on ajoute 3,75 g d'iodométhylate de triphénylphosphine, que l'on rince avec 2 ml de diméthylsulfoxyde. Après 15 min d'agitation, on ajoute 1,0 g d'isopropyl-2-cyclohexanone [13] et on maintient le tout 6 h à 50°. On verse dans de l'eau glacée et on extrait le produit avec du pentane; après les lavages habituels, on sèche et on filtre à travers une colonne d'oxyde d'aluminium neutre (activité I, WOELM). L'élimination du solvant laisse un résidu de 0,9 g que l'on purifie par chromatographie en phase gazeuse. $n_D^{20} = 1,4585$. Spectre IR.: bandes à 3065, 1643 et 886 cm^{-1} , conformes à la présence d'un groupe exométhylène, et bandes à 1364 et à 1382 cm^{-1} , conformes à un isopropyle.

Spectre de RMN.: $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, deux doublets à 0,84 et 0,94 ppm ($J = 6$ cps) qui apparaissent comme un triplet, >C=CH_2 , multiplet aux environs de 4,57 ppm (largeur de l'ensemble environ 0,15 ppm).

Méthylène- d_2 -2-isopropylcyclohexane- $(d_3-2,6,6)$ (15). Préparé de façon analogue, avec l'hexa-déutériodiméthylsulfoxyde comme solvant et l'isopropyl-2-cyclohexanone- $(d_3-2,6,6)$, cette dernière ayant été deutériée par échange dans de l'eau lourde alcaline. Le produit contient 41 at.-% d_5 , 31 at.-% d_4 , 18 at.-% d_3 .

L'isopropylidénecyclohexane (2) fut préparé d'une façon analogue à partir de la cyclohexanone.

L'isopropylidène- d_6 -cyclohexane (3) fut préparé d'une façon analogue, mais avec un phosphorane obtenu à partir du bromure d'isopropyle- d_6 ³⁾. Nous avons noté que le bromo-hexadéutérioisopropylate de triphénylphosphine cristallise facilement avec une molécule d'eau, il doit donc être soigneusement séché avant l'usage. Le produit contient 83 at.-% d_6 et 14 at.-% d_5 .

L'isopropylidénecyclohexane- $(d_4-2,2,6,6)$ (4) fut préparé de façon analogue à partir d'une cyclohexanone deutériée au préalable par un échange dans de l'eau lourde en présence de NaOD. Le produit contient 79 at.-% d_4 et 20 at.-% d_3 .

Le méthyl-2-isopropylidénecyclohexane (5) fut préparé de façon analogue à partir de la méthyl-2-cyclohexanone. Le rendement est mauvais, mais l'hydrocarbure est facilement isolable par filtration d'une solution pentanique sur colonne d'oxyde d'aluminium (neutre, activité I), suivie de chromatographie en phase gazeuse.

cis-Méthyl-2-isopropyl-1-cyclohexène-5 (9a). On pyrolyse l'acétate d'isopropyl-2-méthyl-3-cyclohexyle (*tout-cis*)⁴⁾ à 400° dans un courant d'azote. Le produit principal (*cis*) est accompagné d'une faible quantité de *trans-méthyl-2-isopropyl-1-cyclohexène-5 (9b)*, que l'on sépare par chromatographie en phase gazeuse.

Réaction entre le chlorure de méthanesulfonyle et le cis-isopropyl-2-méthyl-3-cyclohexanol. On traite 1,5 g du *cis*-isopropyl-2-méthyl-3-cyclohexanol⁴⁾ avec 1,2 g de chlorure de méthanesulfonyle dans la pyridine à 50° pendant 2 h. On verse sur de la glace et on extrait le produit au pentane. Cette solution, examinée par chromatographie sur couches mince avec le mélange benzène-hexane (1:4) comme phase mobile, contient uniquement des produits de faible polarité qui migrent avec le front du solvant. On filtre la solution pentanique sur colonne d'oxyde d'aluminium, et après élimination du solvant on obtient 1,0 g d'un mélange composé essentiellement de quatre substances. On les sépare par chromatographie en phase gazeuse; elles présentent alors les caractéristiques suivantes (substances par ordre de leur élution d'une colonne de carbowax à 100°):

1) *trans-Isopropényl-1-méthyl-2-cyclohexane (10b)*, 7% du mélange. Non-identique au produit principal obtenu par une réaction de WITTIG (voir ci-après), mais son temps de rétention corres-

³⁾ Préparé de façon analogue à celle décrite [12] pour l'iode correspondant.

⁴⁾ Décrit par NAVES [14] sans attribution définitive de stéréochimie. Nous avons trouvé la configuration «*tout-cis*» pour la plus grande partie de ce produit quand il est préparé par hydrogénation de l'acétate de carquéjyle, obtenu de l'huile de *Baccharis genistelloides*. La preuve chimique de cette configuration fera le sujet d'une communication ultérieure.

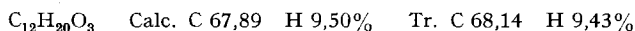
pond à celui du faible pic observé comme impureté dans ce dernier. Spectre IR.: bandes caractéristiques du groupe méthylène à 3075, 1643 et 885 cm^{-1} ; il y a une bande isolée à 1373 cm^{-1} , mais pas de doublet correspondant au groupe isopropyle. Spectre de RMN.: voir partie théorique.

2) *Isopropyl-2-méthyl-3-cyclohexène (7)*, 7% du mélange. Ce pic étant incomplètement résolu, il est rechromatographié pour la prise des spectres de masse et d'IR.; les quantités étaient insuffisantes pour la détermination du spectre de RMN. Spectre IR.: des bandes à 1360, 1373 et 1381 cm^{-1} soutenaient la présence d'un groupe isopropyle saturé. La bande la plus intense en-dessous de 1000 cm^{-1} se trouvait à 807 cm^{-1} , et un hydrogène sur une double liaison était reconnaissable par une bande à 3055 cm^{-1} (spectre semblable à celui de l'isopropyl-3-méthyl-2-cyclohexène (8), voir aussi [15]). Le spectre de masse (voir tableau 1) est caractéristique d'un hydrocarbure avec au moins un groupe méthyle – mais pas d'isopropyle – en position allylique par rapport à la double liaison.

3) *Isopropyl-1-méthyl-2-cyclohexène (6)*, 74% du mélange. $n_D^{20} = 1,4650$, $d_4^{20} = 0,8334$. Spectre IR.: Un doublet à 1359 et 1378 cm^{-1} est conforme à la présence d'un groupe isopropyle. En-dessous de 1000 cm^{-1} il n'y avait que des bandes faibles à 812, 825, 873 et 926 cm^{-1} . Spectre de RMN.: $\text{CH}_3\text{-CH}$ <, 0,92 ppm (doublet, $J = 7,5$ cps); $\text{CH}_3\text{-C=}$, 1,58 ppm; $\text{C-CH}=(\text{CH}_3)_2$, 5 lignes centrées sur 2,83 ppm.

4) *Isopropyl-3-méthyl-2-cyclohexène (8)*, 12% du mélange. Spectre IR.: des bandes à 1365, 1376 et 1383 cm^{-1} , une forte bande isolée à 798 cm^{-1} et une bande à 3030 cm^{-1} rappellent le spectre de l'isopropyl-2-méthyl-3-cyclohexène (ci-dessus). Spectre de RMN.: $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ <, 0,72 (doublet, $J = 6,5$ cps) et 0,95 ppm (doublet, $J = 6,5$ cps)⁵; $\text{CH}_3\text{-C=}$, 1,62 ppm; -CH=C , environ 5,45 ppm.

Acétyl-1-méthyl-2-cyclohexane [17]. A un mélange de 20 g de méthyl-2-cyclohexanone et de 27 g d' α -chloropropionate d'éthyle à -10° , on ajoute par petites portions et en agitant bien, 4,7 g d'éthylate de sodium. On maintient la température à -10° pendant 4 h, puis on ajoute 150 ml d'hydroxyde de sodium en méthanol (à 10%). On continue l'agitation pendant 2 h à 0° , mais après l'extraction habituelle on n'isole pas la cétone voulue, mais 10,4 g d'un mélange de différents isomères de l'ester glycidique correspondant, Eb. 122–125°/12 Torr.



On chauffe alors 8 g de ce mélange à reflux pendant 6 h avec 20 ml d'hydroxyde de sodium à 20% dans le méthanol pour obtenir après extraction et distillation 2,3 g d'acétyl-1-méthyl-2-cyclohexane, que l'on purifie par chromatographie en phase gazeuse. Celui-ci consiste en deux produits: l'isomère *cis* (16), avec le temps de rétention plus court (28%), et l'isomère *trans* (17) (72%). Ce dernier isomère donne une semicarbazone, F. 176–176,5°, en accord avec le chiffre cité pour l'isomère *trans* [18].

Après échange dans de l'eau lourde alcaline, on obtient 53% de *cis-acétyl- d_3 -1-méthyl-2-cyclohexane-($d-1$)*, et 47% de l'isomère *trans*.

Le *cis-isopropényl-1-méthyl-2-cyclohexane (10a)* fut préparé par la réaction de WITTIG (modification de COREY) exécutée comme décrit ci-dessus. D'après la chromatographie en phase gazeuse on obtient moins de 10% de l'isomère *trans*. Les propriétés de l'isomère *cis* sont: spectre IR.: 3085, 1642 et 883 cm^{-1} (méthylène), et 1377 cm^{-1} . Le spectre de RMN. est discuté dans la partie théorique.

cis- et trans-isopropényl- d_3 -1-méthyl-2-cyclohexane-($d-1$) (14). On effectue la réaction de WITTIG sur le mélange de *cis-* et de *trans-acétyl- d_3 -1-méthyl-2-cyclohexane-($d-1$)* décrit ci-dessus. Le produit obtenu contient 55% de dérivé *cis* et 45% de *trans*. Les spectres de RMN. laissent supposer qu'environ 25–30% dans chaque isomère contiennent toujours de l'hydrogène à la place du deutérium sur la double liaison. Le spectre de masse indique une pureté isotopique sensiblement la même pour les deux isomères, à savoir: 43 at.-% d_6 , 36 at.-% d_5 , 18 at.-% d_4 .

⁵) Nous avons déjà observé que les isopropylcyclohexènes-2 montrent une non-équivalence très élevée des deux groupes méthyle. Voir aussi [16].

SUMMARY

Using suitably deuteriated olefins, it is shown that electron bombardment of compounds having double bonds exocyclic to six-membered rings apparently causes migration of the double bond into the ring. Isopropenylcyclohexanes, on the other hand, appear to behave as if the radical were fixed on the terminal carbon, while the charge migrates by 1,2 hydrogen transfers.

The introduction of deuteriated methylene groups using perdeuteriodimethylsulfoxide in the WITTIG reaction is described. The WITTIG reaction with 1-acetyl-2-methyl-cyclohexanone is shown to occur under steric approach control.

FIRMENICH & CIE
Laboratoires de Recherches, Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] 8^e communication: A. F. THOMAS, B. WILLHALM & J. M. BOWIE, *J. chem. Soc. sous presse*.
 - [2] A. F. THOMAS & B. WILLHALM, *Helv.* **47**, 475 (1964).
 - [3] D. S. WEINBERG & C. DJERASSI, *J. org. Chemistry* **31**, 115 (1966).
 - [4] B. J. MILLARD & D. F. SHAW, *J. chem. Soc. (1966)*, B 664.
 - [5] G. OHLOFF, G. UHDE, A. F. THOMAS & E. SZ. KOVATS, *Tetrahedron* **22**, 309 (1966).
 - [6] F. W. McLAFFERTY, *Chem. Commun.* **1966**, 78.
 - [7] M. BALDWIN, A. KIRKIEN-KONASIEWICZ, A. G. LOUDON, A. MACCOLL & D. SMITH, *Chem. Commun.* **1966**, 574.
 - [8] Voir p. ex. C. WALLING dans «Molecular Rearrangements», réd. P. DE MAYO, Interscience, New York 1963.
 - [9] L. D'OR, J. MOMIGNY & P. NATALIS, *Advances Mass Spectrometry* **2**, 370, Pergamon Press, Londres 1963.
 - [10] A. F. THOMAS & M. STOLL, *Helv.* **47**, 413 (1964); voir aussi F. A. L. ANET, *Canad. J. Chemistry* **39**, 2261 (1961).
 - [10a] A. HEYMES & M. DVOJAITZKY, *Bull. Soc. chim. France* **1966**, 2819.
 - [11] R. GREENWALD, M. CHAYKOVSKY & E. J. COREY, *J. org. Chemistry* **28**, 1128 (1963).
 - [11a] J. G. ATKINSON, M. H. FISHER, D. HORLEY, A. T. MORSE, R. S. STUART & E. SYNNEs, *Canad. J. Chemistry* **43**, 1614 (1965).
 - [12] B. WILLHALM & A. F. THOMAS, *J. chem. Soc.* **1965**, 6478.
 - [13] G. STORK & S. R. DOWD, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2178 (1963).
 - [14] Y. R. NAVES, *Bull. Soc. chim. France* **1959**, 1871.
 - [15] A. R. H. COLE, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* **13**, 1, Springer-Verlag, Vienne 1956.
 - [16] G. M. WHITESIDES, D. HOLTZ & J. D. ROBERTS, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2628 (1964).
 - [17] G. DARZENS, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **739**, 1214 (1904); O. ISLER, W. HUBER, A. RONCO & M. KOFLER, *Helv.* **30**, 1911 (1947).
 - [18] I. N. NAZAROV, A. A. AKHREM & A. V. KAMARNITSKII, *Ž. obsč. Chim.* **28**, 1805 (1958).
-