

Experimentelles. – 1. *Trennung von Sn, ^{125}Sb , $^{125\text{m}}\text{Te}$.* – *Auftragelösungen:* a) $^{125}\text{SbCl}_3$, Sn-haltig in HCl, Aktivität 0,1 mCi/ml; b) 1-proz. Lösung von SnCl_2 in 6M HCl; c) 1-proz. Lösung von $\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7$ in H_2O ; d) Na_2TeO_4 ges. in H_2O . Es wurden je $2\ \mu\text{l}$ aufgetragen.

Fliessmittel: 25 ml Äthanol, 10 ml H_2O , 10 ml konz. NH_3 (28-proz.), 1 ml Acetonylacetone, 5 ml Polysulfidlösung (10% Schwefel in 18-proz. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gelöst); Laufzeit: ca. 45 Min.; Temperatur: 40° .

Nachweis: Sb (orange) und Te (braun) durch Eigenfarbe der Sulfide, Sn durch Besprühen mit 1-proz. Lösung von Diphenylcarbaid in 96-proz. Äthanol (rot).

2. *Trennung von As, Sb, Sn.* – *Auftragelösungen:* Sulfide von As, Sb und Sn gelöst in der unter 1 beschriebenen Polysulfidlösung (je 0,5-proz.) oder As_2O_3 , $\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7$ und SnCl_2 gelöst in Polysulfid (je 0,05M). Es wurden je $2\ \mu\text{l}$ aufgetragen.

Fliessmittel: 35 ml Methanol, 10 ml konz. NH_3 , 5 ml H_2O , 1 ml Polysulfidlösung (wie oben). Laufzeit: 45 Min.

Nachweis: As (gelb) und Sb (orange) durch Eigenfarbe der Sulfide, Sn mittels Diphenylcarbaid (wie oben; rot).

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] H. Seiler, Helv. 52, 319 (1969); H. & M. Seiler, Helv. 53, 601 (1970).

[2] H. & M. Seiler, Helv. 43, 1939 (1960); H. Seiler & W. Rothweiler, Helv. 44, 941 (1961).

54. Etude par spectrométrie de masse du cyclopentanediol-*trans*-1,2

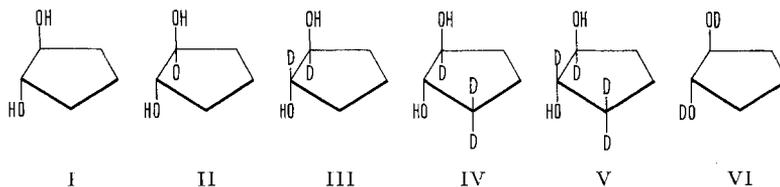
par G. A. Singy et A. Buchs

Laboratoire de spectrométrie de masse de l'Université de Genève

(9 I 71)

Summary. The electron impact induced fragmentation of *trans* cyclopentane-1,2-diol has been investigated using derivatives specifically labelled with deuterium and high-resolution mass spectral data. The elimination of the elements of water from the molecular ion involves at least three mechanisms whose relative importance has been evaluated. A fragmentation scheme based upon metastable peaks and labelling is presented.

Dans le cadre d'une étude par spectrométrie de masse de dérivés polyoxygénés du cyclopentane nous nous sommes d'abord intéressés plus spécialement à l'élucidation des mécanismes intervenant dans la fragmentation du cyclopentanediol-1,2. Les spectres de masse des stéréoisomères *cis* et *trans* étant pratiquement identiques, aussi bien à basse énergie (12 eV) qu'à 70 eV, nous avons étudié en détail uniquement le cas du diol *trans* I, en utilisant les dérivés deutériés II à VI.



1. Partie expérimentale

1.1. *Préparation des cyclopentanedioles-trans-1,2 deutériés ou non.* – 1.1.1. *Cyclopentanediol-trans-1,2 (I)*. Il a été obtenu par époxydation du cyclopentène par l'acide *m*-chloroperbenzoïque, suivie d'une hydrolyse de l'époxy-cyclopentane par H_2SO_4 0,1N.

1.1.2. *Cyclopentanediol-trans-1,2-(D-1) (II)*. La cyclopentanone est réduite en cyclopentanol-D-1 par AlLiD_4 dans les conditions opératoires décrites par Roberts et coll. [1]. L'alcool est ensuite estérifié par le chlorure de tosyloxy [2] et l'ester est transformé en cyclopentène-D-1 par déshydratation avec KOH dans du diéthylèneglycol [3]. Le cyclopentène-D-1, traité comme décrit pour le cyclopentène non deutérié, fournit alors le diol II.

1.1.3. *Cyclopentanediol-trans-1,2-(D₂-1,2) (III)*. La cyclopentanone est transformée en α -bromodiméthylcétal sous l'action du brome dans CH_3OH anhydre [4]. Le cétal est hydrolysé par H_2SO_4 0,1N en α -hydroxycyclopentanone, qui (sans avoir été isolée) est oxydée en cyclopentanedione-1,2 par FeCl_3 [5]. La dicétone est ensuite réduite par NaBD_4 en cyclopentanedioles-1,2-(D₂-1,2) resp. *cis* et *trans* selon une technique décrite par Dale [6]. Le diol *trans* est finalement extrait du mélange par CHCl_3 puis séparé par distillation sous vide.

1.1.4. *Cyclopentanediol-trans-1,2-(D₃-1,3,3) (IV)*. Lorsqu'on chauffe à reflux la cyclopentanone en milieu aqueux légèrement basique elle se condense en cyclopentylidène-2-cyclopentanone. Cette réaction rend difficile l'obtention de la cyclopentanone-(D₄-2,2,5,5) par échange avec D₂O en milieu basique. Nous avons alors effectué l'échange à température ordinaire (25°) en présence de K_2CO_3 . 30 ml de cyclopentanone ont été agités durant 24 h avec 30 ml de D₂O en présence de 150 mg de K_2CO_3 . L'échange a été répété 4 fois. La cyclopentanone-(D₄-2,2,5,5) a ensuite été réduite en alcool correspondant par AlLiH_4 et cet alcool a été traité comme décrit pour la préparation du diol II.

1.1.5. *Cyclopentanediol-trans-1,2-(D₄-1,2,3,3) (V)*. La cyclopentanone-(D₄-2,2,5,5) est réduite par AlLiD_4 , et l'alcool, traité comme décrit pour la préparation du diol II.

1.1.6. *Cyclopentanediol-trans-1,2-(D₂-O(C₁), O(C₂)) (VI)*. Le cyclopentanediol-*trans*-1,2 a été traité plusieurs fois avec D₂O. Après chaque traitement l'excès de D₂O était éliminé sous vide. Il n'a pas été possible d'obtenir un échange complet des deux atomes d'hydrogène fixés sur les groupes OH. Le cyclopentanediol est en effet très hygroscopique si bien que durant l'introduction dans la source d'ionisation du spectromètre de masse le diol absorbe déjà une certaine quantité d'eau provenant de l'humidité atmosphérique; il se produit alors un échange de H contre D. Toutefois, en suivant l'échange à l'aide des spectres de masse nous avons obtenu une série de spectres de diols contenant des proportions variables de dérivés (O(C₁), O(C₂)-D₂) VI, ce qui nous permis de construire par extrapolation le spectre de masse du dideutériodiol isotopiquement pur.

1.2. *Purification des diols*: par distillation sous 10^{-2} Torr. Les diols étant très hygroscopiques, nous n'avons pas déterminé les P. La pureté, vérifiée par les spectres de masse, a été jugée suffisante lorsque dans les spectres, corrigés pour l'abondance naturelle des isotopes ¹³C et ¹⁸O, aucun signal n'était détecté à un nombre de masse supérieur à celui de l'ion moléculaire M⁺.

1.3. *Enregistrement des spectres de masse*. Les spectres ont été enregistrés avec un instrument Varian CH-4 (basse résolution). Les diols étant sensibles à l'action de la chaleur, ils ont été évaporés dans le système d'introduction à 70°, température la plus basse à laquelle les diols présentent encore une pression de vapeur suffisante. La source d'ionisation a été maintenue à 170°. Les spectres ont été enregistrés à 70 eV et à 12 eV. La pureté isotopique des dérivés deutériés ainsi que la composition élémentaire des ions les plus intéressants ont été déterminés à l'aide d'un spectromètre à double focalisation Varian SM-1-B. La résolution de cet instrument était réglée à $\Delta M/M = 15000$. Dans ce dernier instrument les substances ont été évaporées directement dans la source d'ionisation, ce qui a l'avantage d'augmenter sensiblement l'abondance relative de l'ion moléculaire par rapport aux spectres obtenus avec l'instrument CH-4. Il n'a par contre pas été possible lors de cette introduction directe, de maintenir la température de l'échantillon à une valeur suffisamment basse (moins que 20°) pour éviter une évaporation trop rapide de la substance. Il était de ce fait difficile d'enregistrer des spectres complets (de $m = 26$ à $M =$ masse de l'ion moléculaire) avec une vitesse d'évaporation constante. En revanche, il était possible d'enregistrer les signaux suffisamment rapidement pour que, dans un domaine de masse relativement étroit, l'effet des variations de vitesse d'évaporation fût négligeable.

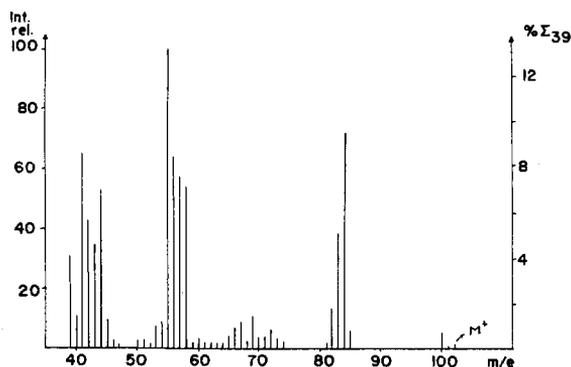
2. Résultats et discussion. – La pureté isotopique des diols deutériés est donnée dans le tableau 1. Pour les dérivés III et V, bien qu'imparfaitement marqués, les

Tableau 1. *Pureté isotopique des cyclopentane-diols-trans-1,2 deutériés*

Diol	Nombre théorique de D par molécule	Mol. – % à				
		0	1	2	3	4
II	1	1	99	0	0	0
III	2	0	19	81	0	0
IV	3	0	0	6	94	0
V	4	0	0	8	31	61
VI	2	0	15	85	0	0

résultats obtenus permettent néanmoins de tirer des conclusions quant aux mécanismes de fragmentation. Dans le cas du diol VI, une extrapolation effectuée sur la base de spectres de diols contenant des proportions variables de dérivés (OD)₁ et (OD)₂ permet de construire le spectre du diol VI isotopiquement pur. Les valeurs indiquées dans le tableau 1 pour ce diol sont celles correspondant au maximum d'échange observé.

Le spectre de masse du diol I, enregistré en basse résolution avec une énergie d'impact des électrons égale à 70 eV, est illustré dans la figure 1. Alors qu'à 70 eV l'ion

Fig. 1. *Spectre de masse du cyclopentane-diols-trans-1,2 (70 eV)*

de masse $m = 55$ donne le signal le plus intense, l'élimination d'une molécule d'eau à partir de l'ion moléculaire M^+ pour former l'ion de masse $m = 84$ devient nettement le processus le plus important lorsque l'énergie des électrons est abaissée. A 12 eV l'ion $m = 84$ représente 55% de l'ionisation totale sommée depuis l'ion de masse $m = 40$. Pour le diol I les transitions observées dans le spectre de masse enregistré en basse résolution qui sont confirmées par la présence de pics métastables sont rassemblées

Tableau 2. *Transitions métastables dans le spectre de masse du cyclopentane-diols-trans-1,2 (70 eV)*

m_1	102	84	84	84	84	84	84	84	83	83	56	
m_2	84	83	69	66	56	55	54	43	57	54	41	
Pics méta-stables (m^*)	calc.	69,18	82,01	56,68	51,85	37,33	36,01	34,71	22,01	39,14	35,13	30,02
	obs.	69,2	82,0	56,7	51,9	37,3	36,1	34,8	22,1	39,2	35,1	30,1

dans le tableau 2. On y constate que la plupart des ions fragments ont comme pré-curseur l'ion $[M - H_2O]^+$.

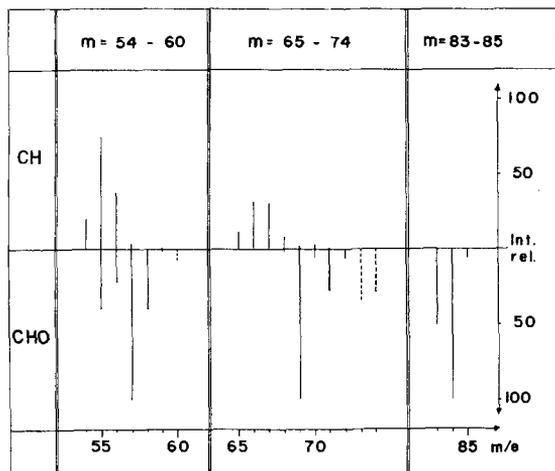
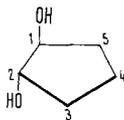


Fig. 2. Spectre de masse partiel du cyclopentane diol-trans-1,2 (haute résolution)

Dans la figure 2 sont reproduites les trois régions les plus caractéristiques du spectre du diol I, enregistré avec un spectromètre à double focalisation dont le pouvoir de résolution était réglé à $\Delta M/M = 15000$. Les signaux correspondant aux ions du type $C_xH_y^+$ sont représentés par les traits pleins situés au-dessus de l'échelle des masses; ceux qui proviennent d'ions renfermant un atome d'oxygène (type $C_xH_yO^+$) sont représentés par les traits pleins situés au-dessous de l'échelle des masses. Enfin, les signaux indiqués par des traits pointillés correspondent à des ions du type $C_xH_yO_2^+$, c'est-à-dire contenant encore les deux atomes d'oxygène initialement présents dans l'ion moléculaire.

2.1. *Élimination d'une molécule d'eau à partir de l'ion M^+* . Pour le diol I cette élimination fournit l'ion de masse $m = 84$ qui perd ensuite un atome d'hydrogène. Les deux transitions ($m = 102 \rightarrow m = 84$ et $m = 84 \rightarrow m = 83$) sont accompagnées de la présence de pics métastables (voir tableau 2).

Les diols II, III, IV et V éliminent également *seulement* H_2O , comme l'indiquent les changements de masse que subit l'ion de masse $m = 84$ du diol I dans les spectres des diols deutériés. Le fait qu'aucun de ces dérivés deutériés n'élimine un atome de deutérium lors de cette fragmentation démontre clairement que lorsque l'élimination d'une molécule d'eau se produit entre un groupe OH et un atome d'hydrogène non hydroxylique, seuls les H fixés sur le carbone 4 (1) participent à la réaction. Un pic



1

métastable correspondant à la transition $M^+ \rightarrow [M - H_2O]^+$ se retrouve dans les spectres de tous les diols deutériés (voir tableau 3).

Tableau 3. *Élimination de H₂O par l'ion moléculaire*

Diol	$m_1 = M^+$	$m_2 = [M - H_2O]^+$	Pics métastables (m^*)	
			calculé	observé
I	102	84	69,18	69,2
II	103	85	70,15	70,2
III	104	86	71,11	71,2
IV	105	87	72,08	72,1
V	106	88	73,06	73,1

Le diol VI élimine principalement HDO mais également D₂O et dans une proportion beaucoup moindre H₂O. En plus de l'élimination 1-4 il existe donc encore deux autres mécanismes contribuant à la formation de l'ion $m = 84$ du cyclopentane-diol-*trans*-1,2. On observe d'une part une élimination de H₂O entre les deux groupes OH (ion $[M - D_2O]^+$ de VI) et d'autre part une élimination ne faisant intervenir aucun des deux atomes d'hydrogène des groupes hydroxyle (ion $[M - H_2O]^+$ de VI). Une observation analogue avait déjà été faite avec les spectres de masse des cyclohexane-diols-1,2-(O(C₁), O(C₂)-D₂) resp. *cis* et *trans* [7].

L'existence de trois mécanismes pour la transition $m = 102 \rightarrow m = 84$ permet d'envisager plusieurs structures pour l'ion $[M - H_2O]^+$: formation d'un époxyde lors de l'élimination entre les OH, formation d'une liaison C1-C4 dans le cas de l'élimination 1-4. On ne peut évidemment pas exclure une ouverture du cycle à 5 carbones lors de cette fragmentation. A l'aide du spectre du dérivé VI, en faisant les corrections nécessaires pour tenir compte de l'élimination d'un atome H de l'ion $[M - H_2O]^+$ pour les diols I à V, on peut calculer la participation de chacun des trois mécanismes à l'expulsion de cette molécule d'eau: 1. Élimination entre un OH et un H fixé sur C₄: 60 à 65%. 2. Élimination entre les deux OH: 30 à 35%. 3. Élimination sans intervention des H hydroxyliques: env. 5%.

2.2. *Ions de masse m = 66 à m = 74.* En plus d'ions provenant directement de la fragmentation de l'ion moléculaire par expulsion de CH₃O[•] ($m = 71$), de C₂H₅[•] ($m = 73$) et de C₂H₄[•] ($m = 74$), on observe également dans cette région des signaux qui proviennent de la décomposition de l'ion $[M - H_2O]^+$. Ce dernier perd non seulement un radical méthyle pour former un ion de masse $m = 69$, mais aussi un groupe OH et une molécule d'eau (ions de masse $m = 67$ et $m = 66$).

La fragmentation $M^+ \rightarrow [M - H_2O]^+$ étant un phénomène complexe avec intervention d'au moins trois mécanismes, on pouvait s'attendre également à la superposition de plusieurs mécanismes pour l'expulsion aussi bien du radical méthyle que de H₂O, de l'ion $[M - H_2O]^+$. Les résultats obtenus avec les diols deutériés montrent en effet qu'il est impossible de déterminer d'où proviennent les atomes d'hydrogène participant à ces deux fragmentations ($m = 84 \rightarrow m = 69$ et $m = 84 \rightarrow m = 66$). En revanche, les changements de masse que subit l'ion $m = 67$ du diol I observés dans les spectres des diols II à VI sont en accord avec une élimination du groupe OH restant, sans réarrangement préalable des H. Ceci est confirmé par les changements de masse observés avec le diol VI. En effet, alors que les diols II à V éliminent tous un fragment de 17 u à partir de l'ion $[M - H_2O]^+$, une telle élimination ne se produit pas avec le diol VI.

2.2.1. *Fragmentation* $[M - H_2O]^+ \rightarrow [M - H_2O-CH_3]^+$. La perte d'un radical méthyle par l'ion $[M - H_2O]^+$ provenant du diol I s'accompagne de la présence d'un pic métastable à $m^* = 56,7$. Cette élimination est probablement précédée de plusieurs transferts d'hydrogène. Dans le cas du diol II l'ion $[M - H_2O]^+$ élimine CH_3 et CH_2D . Avec les diols III, IV et V on observe en plus de l'élimination de ces deux radicaux l'expulsion de CHD_2 , et même de CD_3 pour le diol V. Quant au diol VI, l'ion $[M - HDO]^+$ perd CH_3 ou CH_2D . La plupart des ces fragmentations sont confirmées par des pics métastables (tableau 4). Les atomes d'hydrogène éliminés

Tableau 4. *Elimination d'un groupe méthyle (deutéérié ou non) par l'ion $[M-H_2O]^+$*

Diol	$[M-H_2O]^+$		$[M-H_2O-CH_3]^+$		$[M-H_2O-CH_2D]^+$		$[M-H_2O-CHD_2]^+$		$[M-H_2O-CD_3]^+$	
	m_1	m_2	m_2	m^*	m_2	m^*	m_2	m^*	m_2	m^*
I	84	69		56,7						
II	85	70		57,7	69	56,0				
III	86	71		58,6	70	57,0	69	–		
IV	87	72		59,6	71	57,9	70	56,3	69	–
V	88	73		–	72	58,9	71	57,3	70	–

avec le groupe méthyle ont donc des origines diverses; ils proviennent aussi bien des atomes de carbone 1 à 5 (perte de CD_3 , CHD_2 , CH_2D et CH_3 de V) que des groupes OH (perte de CH_2D pour VI).

D'après les changements de masse que subit l'ion $m = 69$ du diol I dans les spectres des diols II à VI, nous avons calculé les abondances relatives qui devraient être observées pour ces ions dans l'hypothèse que les atomes H et D sont éliminés statistiquement de l'ion $[M - H_2O]^+$ lors de la perte du groupe méthyle¹⁾. La méthode utilisée pour le calcul est décrite dans l'Appendice. La concordance entre les intensités calculées et celles qui furent observées²⁾ dans les spectres à haute résolution des diols I à VI (tableau 5) nous semble suffisante pour qu'on puisse affirmer que lors de l'expulsion du groupe méthyle les atomes H et D de l'ion $[M - H_2O]^+$ sont équivalents.

Tableau 5. *Changements de masse des pics après élimination d'un radical méthyle (deutéérié ou non) par l'ion $[M-H_2O]^+$*

		Intensités (%) observées et calculées pour l'ion de masse m									
		$m = 69$		$m = 70$		$m = 71$		$m = 72$		$m = 73$	
Diol	$[M-H_2O]^+$	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
I	84	100	100								
II	85	31	38	69	62						
III	86	11	11	59	54	30	35				
IV	87	0	2	33	27	55	54	12	18		
V	88			1	11	44	43	47	43	8	3
VI	$\left\{ \begin{array}{l} 84 \\ 85 \\ 86 \end{array} \right.$	56	55	37	43	7	2				

1) Pour les diols IV et V nous avons soustrait des intensités observées pour les ions de masse $m = 72$ et $m = 73$ respectivement, la contribution de l'ion $[M - CHD_2O]^+$.

2) La précision des mesures de ces intensités est de l'ordre de $\pm 5\%$.

Cela s'explique facilement si l'on songe au fait qu'avant tout réarrangement cet ion doit posséder au moins trois structures, dans lesquelles les transferts d'hydrogène aussi bien que les modes de décomposition peuvent suivre des voies différentes. Le résultat global sera une équivalence complète de tous les hydrogènes de l'ion $[M - H_2O]^+$.

2.2.2. *Fragmentation* $[M - H_2O]^+ \rightarrow [M - 2H_2O]^+$. Cette fragmentation est également un phénomène compliqué. En effet, la distribution des pics correspondant à la perte de H_2O , HDO et D_2O dans les spectres des diols II à V semble aussi en accord avec l'hypothèse de l'équivalence de tous les H de l'ion $[M - H_2O]^+$. Cependant, l'abondance relative de l'ion $[M - H_2O]^+$ ($m = 66$) dans le spectre du dérivé VI indique que l'élimination de la seconde molécule d'eau porte dans une large mesure sur l'hydrogène du groupe OH, avec une élimination statistique d'un des 7 autres H de l'ion $C_5H_7OH^+$ ($m = 84$).

Tableau 6. *Composition des ions $m = 54$ à $m = 58$*

m	54	55	56	57	58
Compo- sition	C_4H_6 (100%)	C_4H_7 (65%) C_3H_3O (35%)	C_4H_8 (54%) C_3H_4O (46%)	C_4H_9 (4%) C_3H_5O (96%)	C_3H_6O (100%)

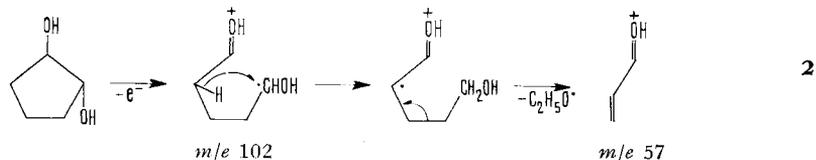
2.3. *Ions de masse $m = 54$ à $m = 60$* . Dans le tableau 6 sont reportées les proportions entre les ions du type $C_xH_y^+$ et ceux du type $C_xH_yO^+$ observées dans le spectre à haute résolution du diol I. L'ion $C_3H_5O^+$ ($m = 57$) est caractéristique des alcools cycliques [8]. Dans le cyclopentanol par exemple il est formé à partir de l'ion moléculaire par rupture des liaisons C1-C2 et C3-C4, avec transfert d'un atome d'hydrogène de C5 sur C2 (élimination de C_2H_5). Dans le cyclopentane-1,2-diol les changements de masse observés avec les spectres des dérivés deutériés II à V indiquent que cet ion peut également se former directement à partir de l'ion moléculaire. Les changements de masse que subit l'ion $C_3H_5O^+$ du diol I dans les spectres des diols II à V sont les suivants:

Diol II: $m = 57$ ($C_3H_5O^+$) $\rightarrow m = 57 + m = 58$ ($C_3H_4DO^+$),

Diols III, IV et VI: $m = 57 \rightarrow m = 58$ ($C_3H_4DO^+$),

Diol V: $m = 57 \rightarrow m = 58 + m = 59$ ($C_3H_3D_2O^+$).

Ces changements de masse sont en accord avec le mécanisme de fragmentation suivant (2):



L'examen des pics métastables montre que l'ion $m = 57$ est également formé par expulsion de C_2H_2 de l'ion $m = 83$ ($C_5H_7O^+$).

Les ions du type $C_xH_y^+$ ($m = 54$, $m = 55$ et $m = 56$) proviennent en revanche de la fragmentation de l'ion $[M - H_2O]^+$, ainsi que l'indiquent les pics métastables correspondant à l'expulsion par l'ion $m = 84$ des fragments neutres CH_2O , CHO^\bullet et CO (voir tableau 2).

On observe encore dans cette région du spectre un signal à $m = 60$ donné par l'ion $C_2H_4O_2^+$ (voir figure 2). Cet ion est formé directement à partir de l'ion moléculaire par rupture des liaisons C1–C5 et C2–C3 avec expulsion du fragment neutre C_3H_6 . Dans les spectres de II et de IV la masse de cet ion est en effet déplacée à $m = 61$ et à $m = 62$ dans les spectres des diols III et V.

3. Conclusions. – Dans un schéma³⁾ sont indiqués les modes de fragmentation mis en évidence par l'examen des pics métastables et des changements de masse observés dans les spectres des diols deutériés. Bien que le cyclopentanediol-*trans*-1,2 soit une molécule simple, sa fragmentation par impact d'électrons à énergie de 70 eV est un phénomène compliqué. Il serait par exemple vain de vouloir attribuer une structure définie à la plupart des ions alors que l'on constate que l'ion $[M - H_2O]^+$, duquel

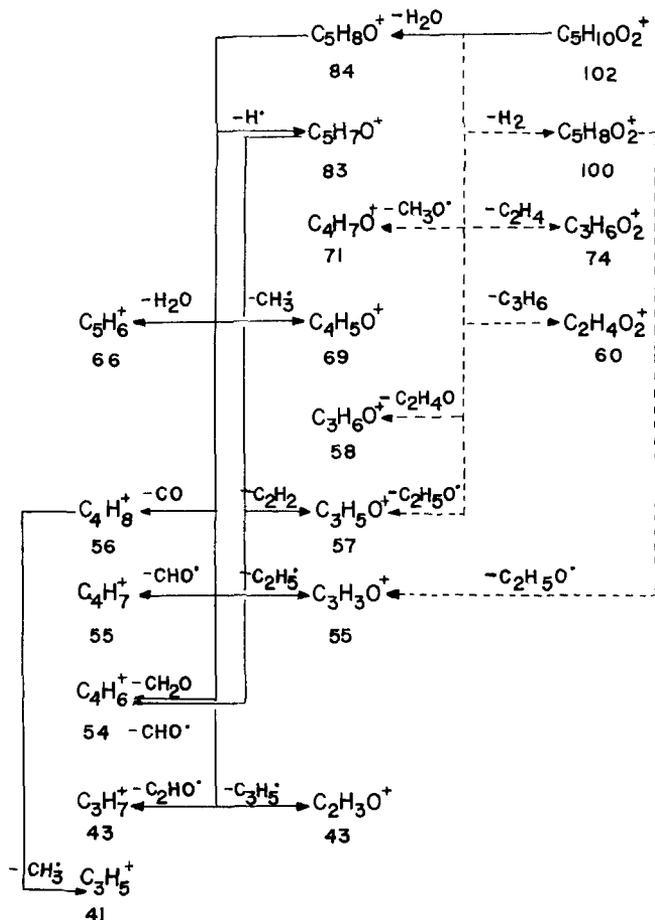


Schéma de fragmentation du cyclopentanediol-*trans*-1,2

³⁾ Dans ce schéma les fragmentations confirmées par un pic métastable sont indiquées en traits pleins.

proviennent de nombreux autres ions, est lui-même déjà formé selon trois mécanismes, ce qui permet d'envisager pour lui plusieurs structures. Une complexité analogue avait déjà été observé avec les cyclohexanediols-1,2 resp. *cis* et *trans* [7]. Il existe d'ailleurs de nombreuses analogies entre les fragmentations de ces substances. Les résultats présentés ici montrent une fois de plus combien il est hasardeux de postuler des mécanismes de décomposition détaillés, en attribuant à chaque ion une structure bien définie, quand on ne possède pas suffisamment de dérivés marqués pour confirmer les mécanismes et les structures proposés.

Nous remercions M. le prof. *Th. Posternak* ainsi que MM. les Drs. *G. Wolczunowicz* et *F. G. Cocu* qui ont eu l'amabilité de mettre à notre disposition du matériel de laboratoire et qui nous ont conseillé lors de la synthèse des diols. Les spectres de masse ont été enregistrés par *W. et F. Klöti* que nous remercions également. Enfin, nous exprimons notre gratitude au *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* qui a partiellement financé ce travail.

Appendice. – *Méthode de calcul pour une élimination statistique des atomes d'hydrogène d'un ion précurseur.*

Le nombre de combinaisons de n éléments pris k à k , sans répétition, est donné par :

$$C_k^n = \frac{n!}{k!(n-k)!} = \frac{n(n-1)\dots(n-k+1)}{k!}$$

Si on a, dans un ion précurseur par exemple, N_H atomes d'H et N_D atomes de D et que ces atomes soient considérés comme équivalents lors d'une fragmentation de l'ion précurseur pour donner un nouveau fragment (chargé ou neutre) contenant k atomes d'hydrogène ou de deutérium, le nombre de combinaisons contenant chacune k atomes d'H (pas de D) sera donné par le nombre des combinaisons qui peuvent être formées lorsqu'on prend les N_H atomes d'H k à k , soit $A_0 = C_k^{N_H}$.

L'abondance relative (en %) du signal correspondant à cet ion qui contient k atomes d'H (ou respectivement l'importance de l'élimination d'un fragment neutre contenant k atomes d'H) sera donnée par :

$$I_0 = 100 \times A_0 / C_k^n \text{ avec } n = N_H + N_D.$$

Le nombre des combinaisons de k atomes contenant chacune seulement un atome de D sera donné par le nombre N_D d'atomes de D présents dans l'ion précurseur, multiplié par le nombre des combinaisons que l'on peut former en prenant les N_H H ($k-1$) à ($k-1$), soit :

$$A_1 = N_D \times C_{k-1}^{N_H}, \text{ d'où: } I_1 = 100 \times A_1 / C_k^n.$$

D'une manière générale, le nombre des combinaisons renfermant y atomes de D sera donné par :

$$A_y = C_y^{N_D} \times C_{k-y}^{N_H}, \text{ avec } I_y = 100 \times A_y / C_k^n.$$

Exemple de calcul. L'ion $C_5H_5D_3O^+$ ($m = 87$) du diol IV peut théoriquement perdre un radical méthyle contenant aucun, un, deux ou trois atomes de deutérium, pour donner naissance aux ions $C_4H_2D_3O^+$ ($m = 72$), $C_4H_3D_2O^+$ ($m = 71$), $C_4H_4D_1O^+$ ($m = 70$) et $C_4H_5O^+$ ($m = 69$) respectivement. Si on suppose une équivalence complète des «hydrogènes» (H et D) de l'ion $C_5H_5D_3O^+$, on peut calculer les intensités relatives que l'on devrait observer pour les signaux correspondant aux ions $m = 69$, $m = 70$,

$m = 71$ et $m = 72$. Les résultats obtenus en posant $n = 8$, $k = 5$, $N_H = 5$ et $N_D = 3$ sont:

$$\text{Ion } m = 69: I_0 = C_0^3 \times C_5^5/C_5^8 = 1,8\%$$

$$\text{Ion } m = 70: I_1 = C_1^3 \times C_4^5/C_5^8 = 26,8\%$$

$$\text{Ion } m = 71: I_2 = C_2^3 \times C_3^5/C_5^8 = 53,6\%$$

$$\text{Ion } m = 72: I_3 = C_3^3 \times C_2^5/C_5^8 = 17,8\%$$

On obtiendrait évidemment le même résultat en considérant non pas les ions formés mais les fragments perdus. Pour l'exemple décrit ici on aurait alors $k = 3$. On obtient alors le pourcentage d'élimination de respectivement CH_3^+ , CH_2D^+ , CHD_2^+ et CD_3^+ à partir de l'ion $\text{C}_5\text{H}_5\text{D}_3\text{O}^+$. Par exemple, dans le cas de la perte du radical CH_2D^+ avec formation de l'ion de masse $m = 71$ on aurait:

$$\% \text{ d'élimination} = C_1^3 \times C_2^5/C_5^8 = 53,6\%$$

Les valeurs qui figurent dans le tableau 5 ont été calculées par cette méthode.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. D. Roberts & Ch. W. Sauer, J. Amer. chem. Soc. 71, 3925 (1949).
 [2] A. Streitwieser, R. H. Jagow, R. C. Fahey & S. Suzuki, J. Amer. chem. Soc. 80, 2326 (1958).
 [3] R. U. Lemieux & J. W. Lown, Canad. J. Chemistry 42, 893 (1964).
 [4] E. W. Garbisch, J. org. Chemistry 30, 2109 (1965).
 [5] R. M. Acheson, J. chem. Soc. 1956, 4232.
 [6] J. Dale, J. chem. Soc. 1961, 910.
 [7] A. Buchs, Helv. 51, 688 (1968); M. K. Styrong & C. Djerassi, Org. Mass Spectrom. 2, 631 (1969).
 [8] H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D. H. Williams, 'Mass Spectrometry of Organic Compounds', p. 107, Holden-Day, San Francisco 1967.

55. Equilibres conformationnels de dérivés de sucres à insaturation terminale

par J.M.J. Tronchet et Br. Baehler

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université
10, boulevard d'Yvoy 1205 Genève

(13 I 71)

Summary. The conformation in solution of several unsaturated sugars of the general type $\text{XHC}=\text{CH}$ -glycosyl has been studied by NMR. In the *trans* series, the population of the sterically permitted *gauche* conformer increases with the *M*-ability of X. In the *cis* series, the population of the *trans* conformer increases with the space requirements of X. These phenomena are discussed.

Notre laboratoire est engagé [1] dans l'étude de réactions de la double liaison de sucres insaturés, des types 1, 2 et 3 (v. Schéma 1), et, en particulier de réactions de cyclo-additions dipolaires-1,3 dont on sait [2] qu'elles possèdent des énergies d'activation peu élevées. Les deux faces des doubles liaisons considérées sont diastéréotopiques selon la définition de *Mislow & Raban* [3] et les cycloadditions auxquelles elles donnent lieu conduisent à deux diastéréoisomères.