

- [10] R. Cölln, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1954.
 [11] H. Stetter, P. Tacke & J. Gärtner, Chem. Ber. 97, 3480 (1964).
 [12] Houben-Weyl, Band IV Sauerstoffverbindungen, Teil 4, p. 480; V. C. Barry & P. W. D. Mitchell, J. chem. Soc. 1953, 3631; R. D. Guthrie & J. Honeyman, J. chem. Soc. 1959, 2441; A. W. Burgstahler & M. O. Abdel-Rahman, J. Amer. chem. Soc. 85, 173 (1963).
 [13] E. C. Kendall & Z. G. Hajos, J. Amer. chem. Soc. 82, 3220 (1960); R. E. Lutz & C. E. Griffin, J. Amer. chem. Soc. 76, 4965 (1954).

139. Etude des mécanismes de réarrangement dans la fragmentation des benzyloxy-cyclopentènes par impact électronique

par Gérard A. Singy et Armand Buchs

Laboratoire de spectrométrie de masse, Département de chimie physique, Université de Genève, 1211 Genève 4

(27. II. 73)

Summary. The fragmentation modes of 3-benzyloxy-cyclopentene and of 4-benzyloxy-cyclopentene have been studied on deuterium-labelled analogues. A mathematical model is proposed for the study of the rearrangement reactions which occur during the expulsion of H₂O and of CO₂H⁺ from the molecular ion of 3-benzyloxy-cyclopentene.

Le présent mémoire décrit une étude comparative de la fragmentation du benzyloxy-3-cyclopentène (I) et de son isomère homoallylique II qui présentent des spectres de masse très différents. Une méthode de calcul basée sur une optimisation quadratique des résultats a été utilisée pour déterminer les origines des atomes

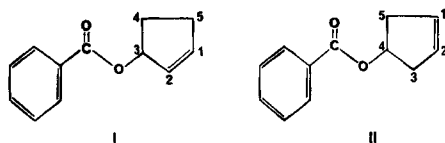


Tableau 1. Composés marqués synthétisés

R = R ¹	III	IV	V	VI	XIV	XV
R = R ²	VII	VIII	IX	X		XVI
R = R ³	XI					
R = R ⁴	XII					
R = R ⁵	XIII					

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵

d'hydrogène qui sont éliminés lors de la formation des ions $[M - H_2O]^+$ et $[M - CO_2H]^+$ à partir de l'ion moléculaire de I. Cette étude a été effectuée à l'aide des molécules deutériées III à XVI indiquées dans le tableau 1.

1. Partie expérimentale

1.1. *Préparation des composés deutériés.* La synthèse des benzoyloxy-3-cyclopentènes-(D₁-3) (III), -(D₂-4,4) (IV) et -(D₃-3,4,4) (V) a été décrite dans un mémoire précédent [1]. Les composés VII, VIII et IX ont été obtenus respectivement par benzoylation du cyclopentène-2-ol-1 et des cyclopentène-2-ols-1-(D₁-1) et -(D₂-5,5) avec du chlorure de pentadeutériobenzoyl (*Merck*).

Cyclopentènes-2-ol-1-(D₁-4) et -3-ol-1-(D₁-2). Du benzoyloxy-3-bromo-5-cyclopentène, obtenu selon [2], a été traité pendant 12 h par LiAlD₄ dans l'éther. Un mélange renfermant env. 35% de cyclopentène-2-ol-1-(D₁-4) et env. 65% de cyclopentène-3-ol-1-(D₁-2) a été obtenu. Les proportions respectives des deux composés ont été déterminées par RMN. Il n'a pas été possible de séparer les deux isomères ni leurs dérivés benzoylés VI et XV. La benzoylation par C₆D₅COCl (*Merck*) a fourni le mélange des composés X et XVI (env. 1:2).

o-D₁-, m-D₁- et p-D₁-benzoyloxy-3-cyclopentènes. Les composés XI, XII et XIII ont été obtenus par benzoylation du cyclopentène-2-ol-1 avec les chlorures de benzoyl monodeutériés correspondants, préparés selon une méthode décrite par *Shapiro et al.* [3].

Benzoyloxy-4-cyclopentène-(D₁-4) (XIV). Du cyclopentène-3-ol-1, préparé selon [4], a été oxydé en cyclopentène-3-one-1 par H₂CrO₄ selon [5]. Une réduction par LiAlD₄ suivie d'une benzoylation ont fourni successivement le cyclopentène-3-ol-1-(D₁-1) et son ester benzoïque XIV.

Les puretés isotopiques des composés III à XIV sont indiquées dans le tableau 2¹⁾.

Tableau 2. Pureté isotopique des composés deutériés

Composé	Nombre théorique de D par molécule	Mol.-% à								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8
III	1	1	99							
IV	2		5	80	15					
V	3			6	80	14				
VI	1	41	43	16						
VII	5					5	95			
VIII	6						5	95		
IX	7							9	76	15
X	6						42	43	15	
XI	1	16	84							
XII	1	14	86							
XIII	1	14	86							
XIV	1	14	86							

1.2. *Enregistrement des spectres de masse.* Les spectres ont été enregistrés à basse résolution avec un spectromètre *Varian CH-4* à 12 eV²⁾ et à 70 eV (temp. système d'introduction: 120°, temp. source d'ionisation: 200°).

2. Résultats et discussion

Le spectre de masse du benzoyloxy-3-cyclopentène (I) et celui du benzoyloxy-4-cyclopentène (II), enregistrés à 70 eV et à 12 eV, sont reproduits dans les fig. 1 et 2

1) L'analyse isotopique de VI et X a pu être effectuée parce que les spectres des composés auxquels ils sont mélangés, respectivement XV et XVI, ne présentent pas d'ions moléculaires. La pureté isotopique de XIV a été considérée comme étant identique à celle déterminée pour le cyclopentène-3-ol-1-(D₁-1).

2) Valeur nominale.

respectivement. En plus des ions m/e 51, 77, 105 et 122 qui sont caractéristiques de la fragmentation des esters de l'acide benzoïque non substitué, on trouve dans le spectre de I les ions $C_5H_7O^+$ à m/e 83 et $C_5H_6^+$ à m/e 66 qui représentent le fragment cyclopentényle, ainsi que l'ion moléculaire à m/e 188 et les ions $[M - H_2O]^+$ et $[M - CO_2H]^+$ à respectivement m/e 170 et m/e 143.

Le spectre de masse de l'isomère homoallylique II diffère profondément de celui de I; outre l'absence de l'ion moléculaire et des ions $[M - H_2O]^+$, $[M - CO_2H]^+$ et $C_5H_7O^+$, on remarque que m/e 122, qui correspond à l'acide benzoïque ionisé, est remplacé par un ion à m/e 123 dont la formation nécessite le transfert de deux atomes d'hydrogène du reste cyclopentényle sur le groupe carboxyle. La fragmentation est donc fortement influencée par la position de la double liaison. Nous avons étudié les mécanismes de fragmentation à l'aide des mesures quantitatives des déplacements de masse dans les spectres à basse énergie (12 eV) seulement. A 70 eV les valeurs ne changent pas significativement.

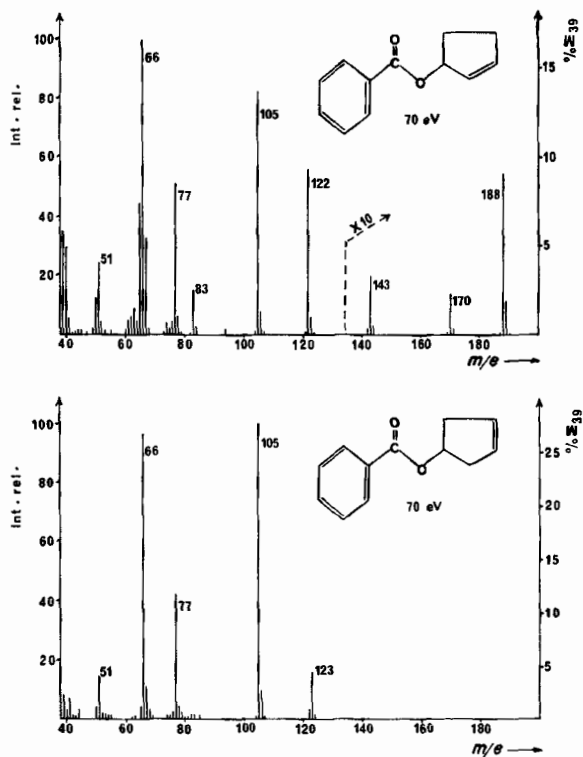


Fig. 1. Spectres de masse des benzoyloxy-3- et -4-cyclopentènes (70 eV)

2.1. Réarrangement de McLafferty et transfert de deux atomes d'hydrogène. Pour le composé I le réarrangement de McLafferty conduit à la formation de m/e 122 et de m/e 66 suivant que la charge positive reste avec le fragment aromatique ou avec le groupe cyclopentényle (schéma 1, mécanisme a). Dans le tableau 3 sont rassemblés les déplacements de masse que subissent ces deux ions dans les spectres de III, IV

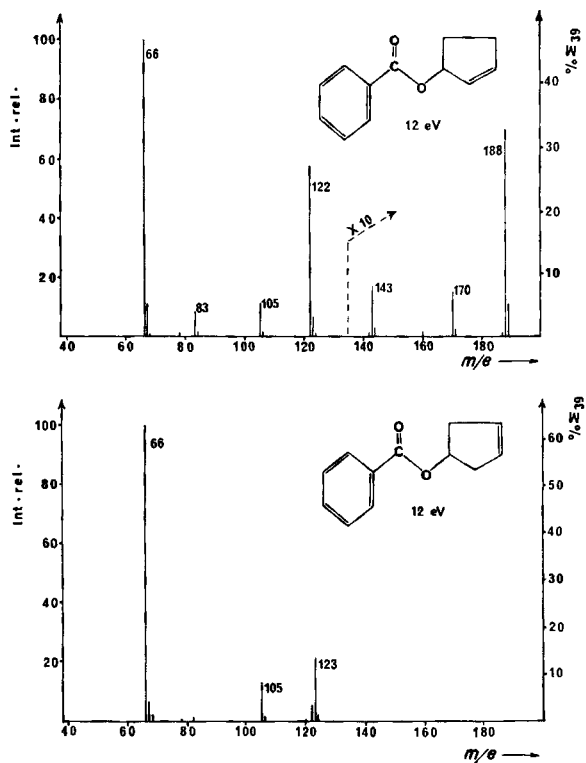
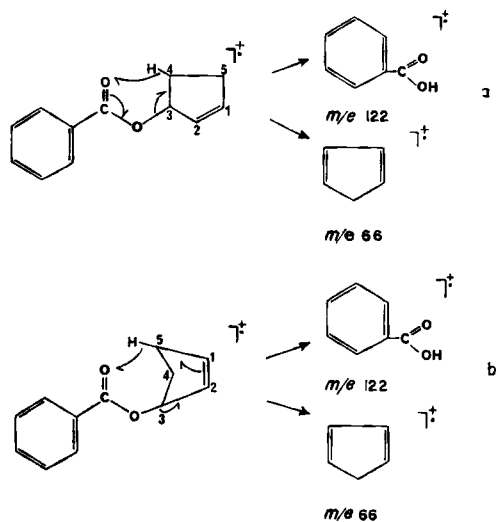


Fig. 2. Spectres de masse des benzoyloxy-3- et -4-cyclopentènes (12 eV)

Schéma 1



et V, comparés aux déplacements qu'ils subiraient si le réarrangement de *McLafferty* était le seul mécanisme contribuant à la formation de *m/e* 122 et *m/e* 66. Les déplacements observés indiquent que le réarrangement de *McLafferty* n'intervient que pour

Tableau 3. *Déplacements de masse subis par m/e 122 et m/e 66*

	<i>m/e</i>	66	67	68	69	122	123
III	a	0	100			100	0
	b	0	100			94	6
IV	a		100	0		0	100
	b		36	64		88	12
V	a			100	0	0	100
	b			38	62	88	12

a = déplacement prévu par le réarrangement de *McLafferty*.

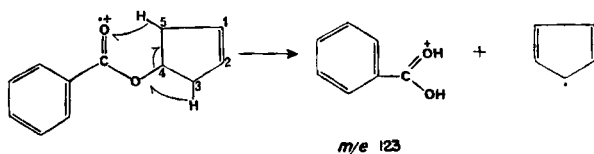
b = déplacement observé.

environ 10% dans la formation de *m/e* 122 et que pour environ 37% dans celle de *m/e* 66. Le fait que l'atome H de C(3) ne participe pas au réarrangement et que les atomes H de C(4) n'y participent que peu nous amène à postuler un mécanisme avec un état de transition cyclique à 7 centres qui fait intervenir les atomes H de C(5) (schéma 1, mécanisme **b**). Il n'est pas exclu que d'autres mécanismes impliquant une ouverture du cycle cyclopenténique puissent également rendre compte des déplacements de masse observés. Le mécanisme que nous proposons rend compte de la présence de *m/e* 122 dans les spectres de IV et V, ainsi que de celle de *m/e* 68 dans le spectre de IV et de *m/e* 69 dans celui de V. *Djerassi et al.* [6] ont également observé que seulement 25% de l'ion *m/e* 56 est formé par un réarrangement de *McLafferty*, avec rétention de la charge sur le reste aliphatique, dans la fragmentation du benzoate de *n*-butyle. En revanche, contrairement à ce que nous observons avec le composé I, le réarrangement de *McLafferty* semble être le seul mécanisme qui contribue à former l'ion *m/e* 122 dans le cas du benzoate de *n*-butyle.

Un simple réarrangement de *McLafferty* ne semble pas se produire dans la fragmentation de l'isomère homoallylique II. L'ion *m/e* 122 ne donne en effet qu'un signal de faible intensité et il est probable que l'ion *m/e* 66 ne soit pas formé par ce réarrangement. Le réarrangement de *McLafferty* conduit en effet schématiquement, aussi bien pour I que pour II, à un ion *m/e* 66 ayant la structure de l'ion moléculaire du cyclopentadiène. Dans le spectre de I on trouve en effet la séquence caractéristique des ions *m/e* 39, 40, 61, 62, 63 et 65 avec des intensités relatives comparables à celles que l'on observe dans le spectre du cyclopentadiène [7]. Cette séquence est en revanche absente du spectre de II, ce qui pourrait indiquer qu'avec ce composé la structure de *m/e* 66 est différente de celle qui résulterait de sa formation par le réarrangement de *McLafferty*.

La réaction avec transfert de deux atomes d'hydrogène qui fournit *m/e* 123, l'acide benzoïque protoné, ne s'observe qu'avec l'isomère homoallylique. Les spectres des molécules deutériées XIV et XV permettent de conclure que les atomes d'hydrogène qui sont transférés du reste cyclopentényle sur le groupe benzoyloxy proviennent des positions C(3) et C(5); *m/e* 123 n'est pas déplacé dans le spectre de XIV et se retrouve

Schéma 2



partiellement (50%) à m/e 124 dans celui de XV. Le mécanisme proposé dans le schéma 2 est en accord avec ces observations.

2.2. *Expulsion de OH[•] par l'ion m/e 122.* Plusieurs auteurs ont montré que la perte d'un radical OH[•] par l'ion moléculaire de l'acide benzoïque était précédée d'une équilibration partielle des deux atomes d'hydrogène *ortho* et de l'atome d'hydrogène du groupe carboxyle [3] [8–10]. Cela se traduit par une perte simultanée de OH[•] et de OD[•] aussi bien par C₆H₅COOD⁺ que par l'acide benzoïque-(D₁-*ortho*). Meyerson & Corbin [9] ont montré que le 18% de l'hydrogène éliminé avec OH[•] par l'ion moléculaire de l'acide benzoïque provenait des positions *ortho*. Selon Beynon *et al.* [8] la perte de OH[•] se produit selon deux mécanismes distincts: l'un opérerait à partir d'un ion m/e 122 à décomposition rapide et l'autre à partir d'un ion m/e 122 métastable dont l'expulsion de OH[•] est confirmée par un pic métastable à $m^* = 90,4$. L'équilibration des atomes d'hydrogène, par suite de la rotation du groupe carboxyle [10], n'aurait alors le temps d'affecter que la variété métastable de m/e 122. Nous avons pu vérifier, à l'aide des molécules marquées sur le noyau aromatique (VII, XI, XII, XIII), sur le reste cyclopentényle (III, IV, V, VI) et sur les deux parties de la molécule à la fois (VIII, IX), que l'ion m/e 122 formé à partir du benzoyloxy-3-cyclopentène équilibre partiellement ses atomes H avant de donner l'ion m/e 105 par expulsion de OH[•].

D'après les intensités relatives des ions [Ar-OH[•]]⁺ et [Ar-OD[•]]⁺ mesurés à 12 eV nous pouvons calculer qu'environ 15% des radicaux OH[•] renferment un atome d'hydrogène provenant des positions *ortho*. Cette valeur est en excellent accord avec la valeur (18%) donnée par Meyerson & Corbin [9] pour l'acide benzoïque. Le fait qu'elle soit légèrement inférieure à celle de ces auteurs peut provenir du fait qu'avec le benzoyloxy-3-cyclopentène, m/e 105 n'a pas pour seul précurseur l'ion m/e 122 comme c'est le cas avec l'acide benzoïque, mais provient aussi en partie directement de l'ion moléculaire m/e 188. Une comparaison des intensités relatives des ions m/e 77, 105 et 122, mesurées sur un spectre de l'acide benzoïque et sur celui de I, permet d'estimer que le 10% de m/e 105 se forme directement à partir de m/e 188. Si on introduit cette correction, la teneur du radical OH[•] en atomes d'hydrogène *ortho* passe de 15% à 17%, soit à une valeur très voisine de celle trouvée par Meyerson & Corbin [9]. L'ion m/e 105 est totalement déplacé à m/e 106 dans les spectres des molécules qui possèdent un atome D dans les positions *mé*ta et *para*, ce qui prouve que ces positions ne sont pas concernées par le phénomène d'équilibration. La mesure des intensités relatives des pics métastables correspondant aux pertes de OH[•] et de OD[•], effectuée dans les spectres de VII et de XI, indique que les atomes H *ortho* participent pour environ 50% à la fragmentation. Une équilibration complète devrait aboutir à 67% de perte de OD[•] avec VII et à 33% seulement avec XI. D'après nos résultats, 25%

des ions m/e 122 métastables expulsent le radical OH^\cdot avant que les atomes H aient pu s'équilibrer. Les intensités relatives des pics métastables mesurées dans les spectres de VII et de XI sont reportées dans le tableau 4.

 Tableau 4. Pics métastables pour les pertes de OH^\cdot et OD^\cdot

	m^* calculé	m^* observé	Intensité relative (%)	Transition	Fragment perdu
VII	93,55	93,7	50	127 → 109	OD^\cdot
	95,28	95,5	50	127 → 110	OH^\cdot
XI	89,63	89,6	26	123 → 105	OD^\cdot
	91,35	91,4	74	123 → 106	OH^\cdot

2.3. *Formation de l'ion $[\text{M} - \text{CO}_2\text{H}]^+$* . L'étude de la formation de m/e 143, ion qui ne se forme qu'avec l'isomère allylique I, fournit des renseignements intéressants quant à la provenance de l'atome d'hydrogène éliminé. La formation de m/e 143 nécessite le transfert d'un atome H sur l'un des deux atomes d'oxygène, la rupture de trois liaisons et la formation de deux nouvelles liaisons. La transition m/e 188 → m/e 143 est confirmée par un pic métastable à $m^* = 108,8$. L'analyse des résultats tirés des spectres à 12 eV de I et de III à XIII, par la méthode de calcul décrite dans l'Appendice, montre que l'atome d'hydrogène éliminé avec le radical $\text{CO}_2\text{H}^\cdot$ a des origines diverses. Les contributions des différentes positions à cette élimination sont données dans le tableau 5. Le calcul a été effectué en admettant que toutes les éliminations étaient théoriquement possibles, ce qui est en accord avec le fait que toutes les molécules marquées III à XIII perdent simultanément $\text{CO}_2\text{D}^\cdot$ et $\text{CO}_2\text{H}^\cdot$. La comparaison entre les déplacements de masse calculés à l'aide des contributions indiquées dans le tableau 5 et les déplacements observés est donnée dans le tableau 6. La concordance entre valeurs calculées et valeurs mesurées montre qu'avec la méthode de calcul utilisée on obtient un modèle mathématiquement cohérent. L'atome H éliminé provient principalement de la position C(3) du reste cyclopentényle, mais aussi du noyau benzénique. Deux mécanismes de fragmentation qui pourraient rendre compte de l'élimination de l'atome H de C(3) (mécanisme **a**) et des atomes H *ortho* du noyau benzénique (mécanisme **b**) sont illustrés dans le schéma 3. Le second mécanisme est directement inspiré d'un schéma analogue proposé par *Beynon et al.* [11] pour rationaliser la perte de $\text{CO}_2\text{H}^\cdot$ par l'ion moléculaire du benzoate de benzyle. La structure de résonance obtenue pour m/e 143 est peut-être la cause d'une élimina-

 Tableau 5. Origines de l'atome H éliminé lors de la formation de l'ion $[\text{M} - \text{CO}_2\text{H}]^+$

H	aromatique			cyclopenténique			
Position	<i>ortho</i>	<i>méta</i>	<i>para</i>	C(3)	C(4)	C(5)	C(1) + C(2)
%	9	6	4	44	5	9	23

tion préférentielle de l'atome d'hydrogène de C(3). Le fait qu'une structure semblable ne puisse être obtenue à partir de l'isomère homoallylique explique peut-être l'absence de m/e 143 dans le spectre de ce composé.

Tableau 6. Comparaison entre les déplacements de masse mesurés et calculés pour les ions $[M - CO_2H]^+$ et $[M - H_2O]^+$

Composé	Formation de $[M - CO_2H]^+$			Formation de $[M - H_2O]^+$		
	<i>m/e</i>	Intensité mesurée	calculée	<i>m/e</i>	Intensité mesurée	calculée
III	143	47	44	170	31	29
	144	53	56	171	69	71
IV	144	7	5	170	4	4
	145	93	95	171	27	27
V	145	47	49	172	69	69
		53	51	171	11	9
				172	45	46
VI	143	6	5	173	44	45
		94	95	170	20	22
				171	80	78
VII	147	20	19	174	50	50
		80	81	175	50	50
VIII	148	61	63	174	17	18
		39	37	175	44	43
				176	38	39
IX	149	24	24	175	13	14
		76	76	176	57	57
				177	31	29
X	148	22	23	174	10	5
		78	77	175	64	63
				176	26	32
XI	143	9	5	170	22	25
		91	95	171	78	75
XII	143	5	3	170	2	0
		95	97	171	98	100
XIII	143	7	4	170	3	0
		93	96	171	97	100
	$\bar{\Delta} = 1,9$			$\bar{\Delta} = 1,7$		
	$\sigma = 2,2$			$\sigma = 2,3$		

2.4. Origines des atomes d'hydrogène dans la formation de l'ion $[M - H_2O]^+$. L'ion *m/e*170 est formé seulement avec l'isomère allylique I. La transition $M^{\ddagger} \rightarrow [M - H_2O]^{\ddagger}$ est accompagnée d'un pic métastable à $m^* = 153,7$. On observe dans les spectres de toutes les substances deutériées les ions et les pics métastables correspondant à des pertes simultanées de H₂O et de DHO. Les composés IV, V, VIII, IX et X perdent en outre également D₂O. Des atomes d'hydrogène du noyau aromatique, seuls ceux situés en *ortho* participent à l'élimination de H₂O; les composés XII et XIII éliminent en effet seulement H₂O alors que XI expulse H₂O et DHO. Les contributions des diverses positions ont été calculées par la méthode décrite dans l'Appendice, en tenant compte de la non-participation des atomes H aromatiques situés en *méta* et *para*; toutes les autres possibilités d'élimination ont été prises en considération. Les résultats rassemblés dans le tableau 7 pour les différents types d'élimination doivent être considérés simplement comme le reflet de l'importance de l'équilibration

qui affecte les atomes d'hydrogène du reste cyclopentényle et non comme l'indice de l'existence de 13 mécanismes distincts. Les déplacements de masse de l'ion m/e 170 qui satisfont statistiquement l'ensemble des valeurs figurant dans le tableau 7 sont indiqués dans le tableau 6; les valeurs calculées sont en très bon accord avec les valeurs mesurées. Nos résultats sont partiellement en accord avec ceux que *Beynon et al.* [11] ont trouvés pour l'élimination de H_2O par l'ion moléculaire du benzoate de benzyle. Selon ces auteurs il y aurait d'abord transfert d'un atome H de la position *ortho* du reste benzoylé sur l'atome d'oxygène carbonyle, puis cet atome H, les deux atomes H méthyléniques et les deux atomes H *ortho* du reste benzyle s'équilibrent. Avec le benzoyloxy-3-cyclopentène on observe une équilibration importante des atomes d'hydrogène du reste cyclopentényle et de l'hydrogène *ortho* provenant du groupe benzoylé; les éliminations proportionnellement plus importantes des atomes H *ortho* et de C(3) indiquent cependant qu'il n'y a pas une équilibration complète.

 Tableau 7. Contributions des différents types d'élimination à la formation de $[M - H_2O]^+$

Élimination	<i>o</i> -3	<i>o</i> -4	<i>o</i> -5	<i>o</i> -x*	3-4	3-5	3-x*
%	18	10	9	13	5	3	3
Élimination	4-4	4-5	4-x*	5-5	5-x*	x-x*	
%	4	10	2	7	9	7	
Origine des atomes H éliminés	C(<i>ortho</i>)	C(3)	C(4)	C(5)	C(x)*		
%	25	15	17	22	21		

*) x = positions 1 et 2.

3. Conclusions

Nos résultats permettent de mettre en évidence certains facteurs qui peuvent avoir une influence sur la fragmentation de ces deux benzoyloxy-cyclopentènes.

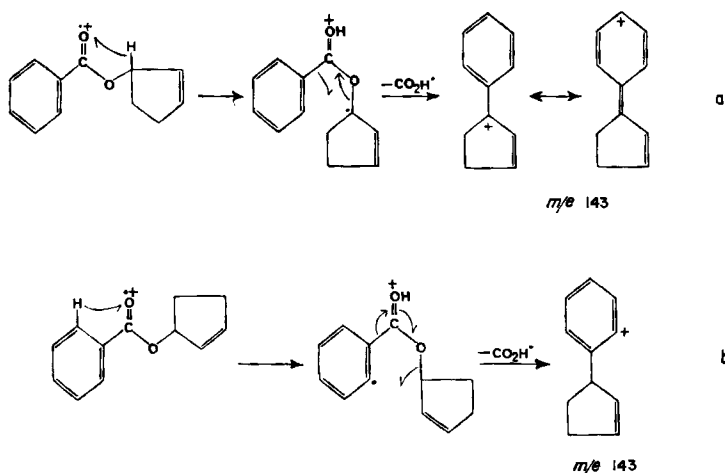
a) La stabilité de l'ion moléculaire doit jouer un rôle important pour la formation des ions $[M - H_2O]^+$, $[M - CO_2H]^+$ et $[M - C_6H_5CO]^+$. Ces trois ions, ainsi que l'ion moléculaire, se retrouvent aussi bien dans le spectre du benzoyloxy-cyclopentane³⁾ que dans celui de I, alors qu'ils sont absents du spectre de II, dans lequel l'ion moléculaire est également absent.

b) La possibilité de formation de l'ion m/e 123 paraît dépendre directement de la disponibilité de deux groupes $-CH_2-$ situés en α de l'atome de carbone qui porte le reste benzoyloxy, ce qui est le cas de II et du benzoyloxy-cyclopentane³⁾.

c) L'ion moléculaire de I doit exister sous plusieurs formes isomères. Chacune de ces formes se stabilise en donnant un ion secondaire de structure différente; l'étape clé doit être le passage d'un atome d'hydrogène sur l'atome d'oxygène du groupe carboxyle. Si cet atome H vient de C(3), l'intermédiaire formé peut se stabiliser avantageusement par perte de CO_2H pour donner l'ion m/e 143 (schéma 3, méca-

³⁾ Résultats non publiés.

Schéma 3



nisme a). Ceci pourrait expliquer le fait qu'on ne trouve que 15% de l'atome H de C(3) dans la molécule H_2O éliminée par l'ion moléculaire et que les ions m/e 122 et m/e 66 ne renferment pas de tout cet atome, alors qu'il constitue le 44% de l'hydrogène éliminé lors de la perte de CO_2H^+ . En revanche, lorsque l'atome H transféré sur le groupe carboxyle vient de C(4) ou de C(5), l'intermédiaire peut se stabiliser par scission de la liaison O–C(3) (schéma 1) ou par capture d'un second atome d'hydrogène (par exemple de la position *ortho* du groupe benzoyle) suivie de l'élimination de H_2O .

Nous remercions le Prof. *Th. Posternak* qui a mis à notre disposition du matériel de laboratoire, ainsi que le Dr. *F. Cocu* qui nous a fourni le composé II. Les spectres ont été enregistrés par Mme *F. Kloeti* que nous remercions ainsi que Mlle *B. May* qui a dessiné schémas et figures. Ce travail a été financé en partie par un subside (N° 2.478.71) du *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* auquel nous exprimons notre reconnaissance.

Appendice. – Méthode pour calculer les contributions de différents mécanismes à la formation d'un ion.

Il est fréquent qu'un ion *I* soit formé par l'action simultanée de plusieurs mécanismes. Soient x_1, x_2, \dots, x_n les contributions des mécanismes A_1, A_2, \dots, A_n exprimées en %. On a évidemment :

$$\sum_{i=1}^n x_i = 100 \text{ (\%)} \quad \text{avec} \quad x_i \geq 0 \quad (1)$$

Il est possible de calculer des valeurs des x_i à l'aide des déplacements partiels de masse que subit l'ion *I* dans les spectres de composés deutériés. Un ion *J* provenant d'un déplacement partiel (de masse) de l'ion *I* donne un signal d'intensité mesurée $Y_{Jmes.}$ (normalisée à 100 dans la région des pics pris en considération). Cette intensité peut être comparée à l'intensité calculée $Y_{Jcalc.}$ selon :

$$Y_{Jcalc.} = \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i \quad \text{avec} \quad 0 \leq a_{ij} \leq 1, \quad (2)$$

a_{ij} représentant le coefficient de participation du mécanisme A_i à la formation de l'ion *J*.

La loi des moindres carrés permet de calculer les valeurs x_i en cherchant la valeur minimum de la fonction $S = f(x_i)$:

$$S = \sum_{j=1}^m (Y_{j_{calc.}} - Y_{j_{mes.}})^2 \quad (3)$$

dans laquelle m représente le nombre de pics considérés. Le minimum absolu de S est obtenu en résolvant le système de n équations à n inconnues suivant :

$$\frac{\delta S}{\delta x_i} = 0 \quad \text{avec} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4)$$

Les solutions de ce système ne satisfont qu'exceptionnellement les $n+1$ conditions imposées en (1). Pour surmonter cette difficulté nous avons utilisé les 2 méthodes suivantes :

a) *Recherche du système \bar{x} par les variables aléatoires.* Un grand nombre de valeurs x_i , choisies aléatoirement, mais satisfaisant les conditions imposées en (1), sont essayées. Le système retenu est celui qui conduit à la plus petite valeurs de S .

b) *Optimisation quadratique avec contraintes.* Le problème consiste à minimaliser la fonction S à l'intérieur du domaine des contraintes imposées en (1). En transformant les données de façon adéquate nous avons pu utiliser le programme MATOPT de *Künzi & al.* [12] qui permet de minimaliser une fonction quadratique sujette à des contraintes linéaires. On obtient ainsi les valeurs x_i qui donnent S_{min} , l'écart absolu $\Delta_j = |Y_{j_{calc.}} - Y_{j_{mes.}}|$, l'écart-type $\sigma = (S_{min}/m)^{1/2}$ et l'écart moyen $\bar{\Delta} = \sum_j \Delta_j/m$.

Cette méthode de calcul donne les valeurs x_i qui fournissent statistiquement la meilleure concordance entre l'ensemble des déplacements de masse mesurés et calculés. La grandeur de σ donne une idée de la validité des hypothèses avancées, et celle des Δ_j permet de dépister d'éventuelles valeurs anormales pour les $Y_{j_{mes.}}$. Les programmes utilisés sont écrits en langage FORTRAN IV. Les calculs ont été faits avec un ordinateur CDC 3800.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *G. A. Singy & A. Buchs*, *Helv.* 56, 449 (1973).
- [2] *F. G. Cocu, G. Wolczunowicz, L. Bors & Th. Posternak*, *Helv.* 53, 739 (1970).
- [3] *R. H. Shapiro, K. Tomer, J. H. Beynon & R. M. Caprioli*, *Org. Mass Spectrom.* 3, 1593 (1970).
- [4] *E. L. Allred, J. Sonnenberg & S. Winstein*, *J. org. Chemistry* 25, 26 (1960).
- [5] *H. C. Brown & C. P. Garg*, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2952 (1961).
- [6] *C. Djerassi & C. Fenselau*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5756 (1965).
- [7] *Atlas of Mass Spectral Data*, p. 48, 49, Interscience Publishers, 1969.
- [8] *J. H. Beynon, B. E. Job & A. E. Williams*, *Z. Naturforsch.* 20a, 883 (1965).
- [9] *S. Meyerson & J. L. Corbin*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3045 (1965).
- [10] *R. H. Shapiro, K. Thomer, R. M. Caprioli & J. H. Beynon*, *Org. Mass Spectrom.* 3, 1333 (1970).
- [11] *J. H. Beynon, R. M. Caprioli, R. H. Shapiro, K. B. Tomer & C. W. J. Chang*, *Org. Mass Spectrom.* 6, 863 (1972).
- [12] *H. P. Künzi, H. G. Tschach & C. A. Zehnder*, «Numerical Methods of Mathematical Optimization», p. 189, Academic Press, New York & London 1971.