

(MeOH à 50%) permettent l'obtention de **2** (40 mg) et **4** (65 mg); MeOH à 70% fournit **5** (340 mg); MeOH à 90% donne un mélange de **6** et **8**, ainsi que **7** (43 mg). Les composés **6** et **8** sont séparés par CC. de polyamide MN SC₆ (solvant b). Tous les composés ont encore été purifiés par filtration sur gel de Sephadex LH 20 (solvant MeOH) avant la recristallisation.

L'hydrolyse acide, la recherche des sucres, l'acétylation, la méthylation, ainsi que l'enregistrement des spectres UV. et RMN. ont été effectués comme décrits précédemment [16].

2. *Données analytiques des substances isolées. Composé 7.* Quantité isolée: 43 mg, F 219–220° (déc), recristallisé dans MeOH; Rf = 0,40 (solvant c).

C₂₀H₂₀O₁₁ · H₂O (454,38) Calc. C 52,85 H 4,88% Tr. C 52,38 H 4,64%

Composés 1–6, 8. Les données analytiques de ces composés ont été décrites dans les précédents mémoires [1] [7].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Hostettmann, R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 57, 294 (1974).
- [2] K. Hostettmann & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 57, 204 (1974).
- [3] P. Lebreton & M. P. Dangy-Caye, *Plant. médicin. et Phytothér.* 1973, VII, 87.
- [4] P. Rivaille & D. Raulais, *C. r. hébd. Séances Acad. Sci.* 269, Série D, 1121 (1969).
- [5] P. Rivaille, J. Massicot, M. Guyot & V. Plouvier, *Phytochemistry* 8, 1533 (1969).
- [6] M. Komatsu, T. Tomimori & N. Mikuriya, *Chem. pharm. Bull.* 17, 155 (1969).
- [7] G. Bellmann & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 56, 284 (1973).
- [8] I. Carpenter, H. D. Locksley & F. Scheinmann, *Phytochemistry* 8, 2013 (1969).
- [9] B. H. Koeppe, C. B. J. Smit & D. G. Roux, *Biochem. J.* 83, 507 (1962).
- [10] G. H. Stout, B. J. Reid & G. D. Breck, *Phytochemistry* 8, 2417 (1969).
- [11] J. Massicot, J. P. Marthe & S. Heitz, *Bull. Soc. chim. France* 1963, 2712.
- [12] J. M. Schwendimann, R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 57, 552 (1974).
- [13] J. Carbonnier, M. Massias, M. C. Jarreau-Carbonnier & D. Molho, *Travaux lab. de la Jaysia* 4, 169 (1972).
- [14] T. Tomimori & M. Komatsu, *Yakugaku Zasshi* 89, 1276 (1969); H. Inouye, S. Ueda, M. Inada & M. Tsujii, *Yakugaku Zasshi* 91, 1022 (1971); T. Tomimori, M. Yoshizaki & T. Namba, *Yakugaku Zasshi* 93, 442 (1973); S. Ghosal, P. V. Sharma, R. K. Chaudhuri & S. K. Bhattacharya, *J. pharm. Sci.* 62, 926 (1973).
- [15] E. C. Bate-Smith, *Lloydia* 28, 313 (1965).
- [16] K. Hostettmann, G. Bellmann, R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 56, 3050 (1973).

128. Etude par spectrométrie de masse des cyclopenténols, cyclopentène-diols-3, 4 et cyclopentène-triols-3, 4, 5

par Gérard A. Singy et Armand Buchs

Laboratoire de spectrométrie de masse, Université de Genève, 16 Bd d'Yvoy, 1211 Genève 4

(28. II. 74)

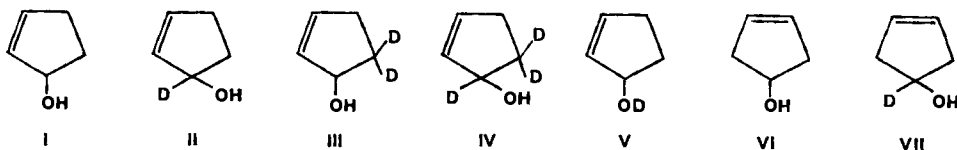
Summary. The mass spectra of cyclopentene-1-ol-3, -1-ol-4, those of *cis*- and *trans*-cyclopentene-3,4-diol and of the three stereoisomers of cyclopentene-3,4,5-triol have been studied. Decomposition modes based upon results obtained using deuterium labelled analogues are discussed.

Dans le cadre d'une étude systématique par spectrométrie de masse de cyclopentanes et cyclopentènes (poly)hydroxylés, nous avons déjà publié une partie de nos résultats: études des cyclopentane-diols-1,2 [1], cyclopentène-diols-3,5 [2], benzoyloxy-cyclopentènes [3]. Ce mémoire apporte une conclusion à nos recherches consacrées à la fragmentation des (poly)hydroxy-cyclopentènes. Outre les cyclopent-

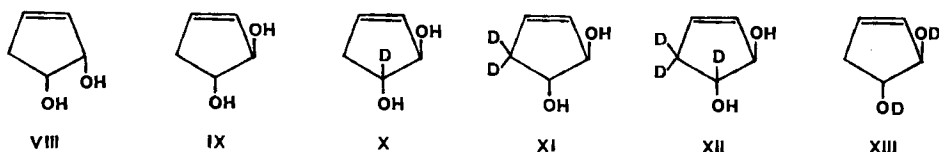
tène-diols-3,5-*cis* et -*trans* étudiés précédemment [2], on connaît encore les cyclopentène-1-ols-3 (I) et -4 (VI), les -diols-3,4-*cis* (VIII) et -*trans* (IX) et les -triols-3,4,5/0 (XIV), -3,4/5 (XV), -3,5/4 (XVI) [4,5]. Nous avons obtenu les spectres de masse des composés dont les formules sont données dans le tableau 1.

Tableau 1. Composés étudiés

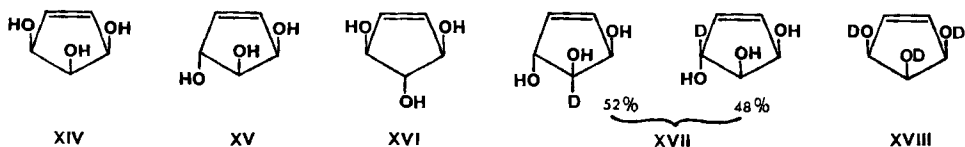
Cyclopenténols



Cyclopentène - diols - 3,4



Cyclopentène - triols - 3,4,5



1. Partie expérimentale

1.1. Préparation des composés deutériés. – *Cyclopenténols et cyclopentène-diols-3,4 deutériés.* La préparation des composés II à IV, VII, X à XII a été décrite précédemment [2] [3]. Les spectres des substances V et XIII ont été obtenus par introduction simultanée, dans le réservoir du spectromètre, du composé non marqué (respectivement I et IX) et de D₂O. Les spectres à 100% de dérivé d₁ (V) et de dérivé d₂ (VII) ont pu être calculés par extrapolation à l'aide de spectres différemment marqués.

Cyclopentène-triols-3,4,5 deutériés. XVIII a été obtenu par échange des protons hydroxyliques de XIV dans D₂O. Les cyclopentène-triols-3,4,5 ne présentant pas d'ion moléculaire, on ne peut déterminer rigoureusement la composition isotopique des dérivés marqués. Si cependant on admet que l'élimination se fait entièrement entre groupes hydroxyle, les déplacements de *m/e* 98 [*M* – H₂O]⁺ dans les spectres de XVIII nous ont montré que ce composé avait la composition suivante: 25% d₁, 50% d₂, 25% d₃. En appliquant le schéma réactionnel décrit par Wolczumowicz et al. [6] pour la préparation du cyclopentène-triol-3,4/5 (XV) à partir du dibenzoyloxy-3,4-*trans*-cyclopentène, nous avons obtenu, en partant du dibenzoyloxy-3,4-*trans*-cyclopentène-(D₁-4) [2] un mélange XVII renfermant 52% de cyclopentène-triol-3,4/5-(D₁-4) et 48% de -triol-3,4/5-(D₁-5) (proportions déterminées par RMN.).

La composition isotopique des composés deutériés sur le cycle est donnée dans le tableau 2.

Tableau 2. Pureté isotopique des composés deutériés

Composé	Nombre théorique de D par molécule	d ₀	d ₁	% d ₂	d ₃	d ₄
II	1	1	99			
III	2		5	80	15	
IV	3			6	80	14
VII	1	14	86			
X	1	1	99			
XI	2		5	87	8	
XII	3			5	87	8
XVII	1	1	99			

1.2. Enregistrement des spectres. – Les spectres à basse résolution ont été enregistrés avec un spectromètre *Varian* CH-4 à 12 eV¹⁾ et à 70 eV. Les cyclopenténols (temp. source d'ionisation: 280°) et les cyclopentène-diols-3,4 (temp. source d'ionisation: 260°) ont été évaporés dans le système d'introduction maintenu à 100°, tandis que les cyclopentène-triols-3,4,5 ont été introduits directement dans la source (temp. ambiante).

Les spectres à haute résolution ont été obtenus avec un spectromètre *Varian* SM1-B à 70 eV, dans les conditions suivantes: système d'introduction: 100° (cyclopenténols); source: 180° (cyclopentène-diols-3,4 et -triols-3,4,5) et 200° (cyclopenténols); pouvoir de résolution: 10000; les cyclopentène-diols-3,4 et les -triols-3,4,5 ont été introduits directement dans la source du spectromètre.

2. Résultats et discussions

2.1. Cyclopenténols. – Les spectres de masse des cyclopenténols I et VI sont donnés dans les fig. 1 et 2. On retrouve chez les 2 isomères les mêmes ions, avec cependant des intensités relatives parfois très différentes: ions m/e 83 [$M - 1$]⁺, m/e 66 [$M - H_2O$]⁺ beaucoup plus importants dans les spectres du cyclopentène-1-ol-3 (I) que dans ceux du cyclopentène-1-ol-4 (VI), ions m/e 55 (C₃H₅O⁺) et m/e 43

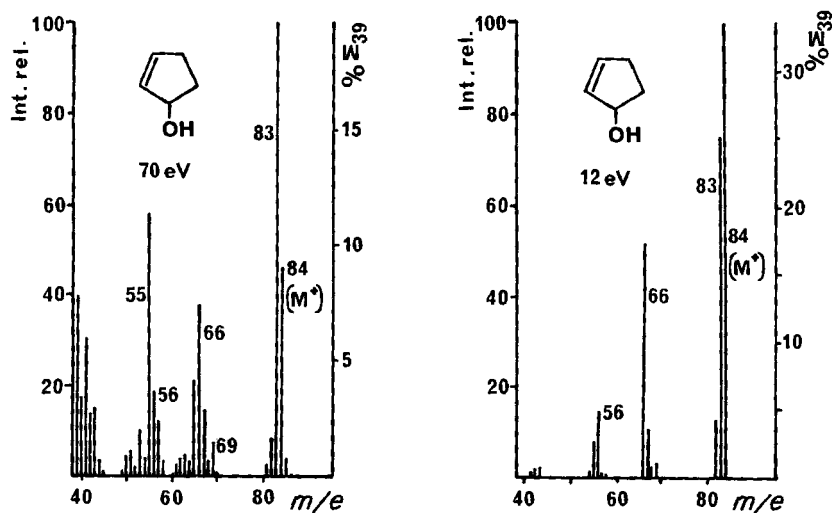


Fig. 1. Spectres de masse du cyclopentène-1-ol-3 (70 et 12 eV)

1) Valeur nominale.

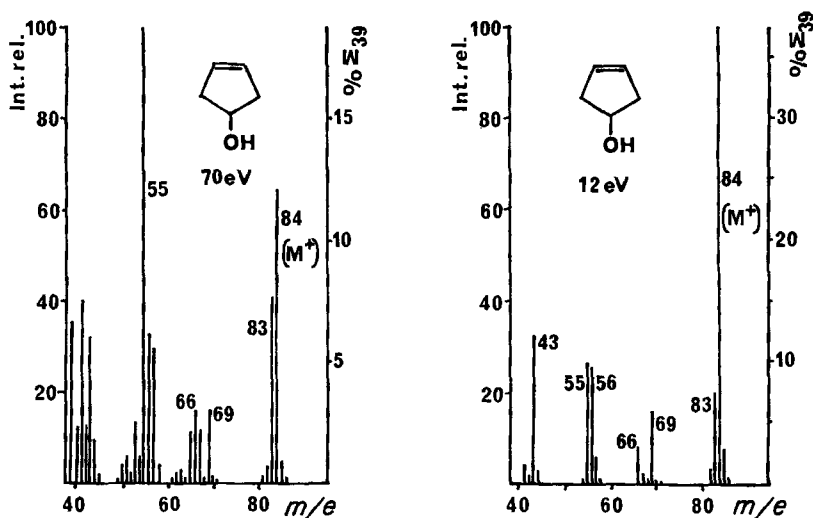
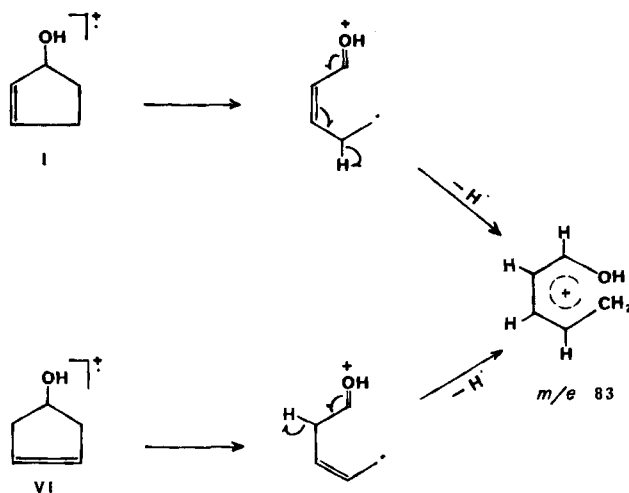


Fig. 2. Spectres de masse du cyclopentène-1-ol-4 (70 et 12 eV)

($C_2H_3O^+$) plus intenses chez VI que chez I. On trouve les mêmes transitions métastables chez les deux isomères; celles-ci sont rassemblées dans le tableau 3.

2.1.1. *Région de l'ion moléculaire et perte de H*. L'ion moléculaire est intense dans les spectres des 2 isomères. Sa déshydrogénation, qui produit l'ion m/e 83, est importante surtout chez le cyclopentène-1-ol-3 (I); l'examen des spectres des substances deutériées II à V nous a montré que les atomes d'hydrogène hydroxylique ou de C(4) n'intervenaient pas, tandis que l'atome H de C(3) contribuait pour env. 20% à cette élimination. Il est donc probable que l'atome H éliminé provienne surtout de C(5). Par effet inductif, la position allylique de l'hydroxyle du cyclopenténol I favo-

Schéma 1



rise l'élimination d'un atome d'hydrogène de C(5), avec conjugaison directe à travers la double liaison. L'activation des deux positions allyliques par le groupe OH sera évidemment beaucoup moins marquée chez l'isomère homoallylique VI. Chez cette dernière substance, l'atome d'hydrogène éliminé doit provenir des 2 positions allyliques 3 et 5, comme le déplacement complet de m/e 83 à m/e 84 chez VII permet de le supposer (schéma 1). En ce qui concerne le cyclopentène-1-ol-3, le mécanisme du schéma 1 est équivalent à celui qu'Aplin *et al.* [7] ont mis en évidence pour la formation de m/e 83 chez le cyclohexénol et ses homologues supérieurs. Toutefois, la proportion de l'atome H α éliminé (env. 20%) pourrait en fait correspondre à une élimination statistique de l'atome H de C(3) parmi les hydrogènes des C(1), C(2), C(3) et C(5) devenus équivalents, selon un phénomène analogue à celui montré par Kurland & Lutz [8] dans la fragmentation de l'alcool allylique.

2.1.2. *Pertes de CH₃' et de H₂O par l'ion moléculaire.* Un pic métastable à $m^* = 56,7$ confirme la perte d'un radical méthyle par l'ion moléculaire des deux cyclopenténols. Les spectres des homologues deutériés de I enregistrés en haute résolution nous ont permis d'étudier le mécanisme de formation de cet ion m/e 69 chez le cyclopentène-1-ol-3. Ce mécanisme est compliqué, car on trouve une participation aussi bien de l'atome d'hydrogène hydroxylique que de ceux des positions 3 et 4. En traitant l'ensemble des données par optimisation quadratique²⁾, nous avons pu nous satisfaire

Tableau 3. Pics métastables dans les spectres des cyclopenténols (70 eV)

m_1	84	55	84	67	66	84
m_2	56	53	69	65	65	83
m^* mes.	37,4	51,2	56,7	63,1	64,0	82,0
m^* calc.	37,33	51,07	56,68	63,06	64,02	82,01

de deux types d'éliminations: A: élimination statistique de 3 atomes H de l'ion moléculaire (79%); B: élimination sélective du groupe H₂C(4) avec un atome H de C(1), C(2) ou C(5) (21%). La concordance entre valeurs mesurées et valeurs calculées est donnée dans le tableau 4.

Tableau 4. Elimination d'un radical méthyle par l'ion moléculaire des cyclopentène-1-ols-3 deutériés

Composé	Intensités relatives (%) des ions:							
	m/e 69		m/e 70		m/e 71		m/e 72	
	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.
II	30	30	70	70				
III	44	30	32	42	24	28		
IV	8	1	36	43	40	42	16	14
V	36	30	64	70				

La déshydratation de l'ion moléculaire est importante chez les deux isomères: H₂O et OH· sont éliminés, avec formation des ions m/e 66 et 67. Aucun pic métastable n'étant associé à la formation de ces deux ions, cette déshydratation pourrait être un

²⁾ La méthode est décrite en détail dans [3].

processus partiellement thermique, où les éliminations 1–2 sont prépondérantes; chez le cyclopentène-1-ol-3 en effet, l'élimination du seul groupe OH fournit m/e 67, tandis que le transfert d'un atome H de C(4) (50%) ou de C(5) (50%) sur l'hydroxyle, suivi par le départ de H_2O , donnera l'ion m/e 66. L'élimination d'une molécule d'eau par l'ion moléculaire chez l'isomère allylique est plus importante que chez l'isomère homoallylique VI; la double liaison paraît encore activer la liaison C(3)-OH dans I, ce qui favorise l'élimination de H_2O .

2.1.3. *Autres régions des spectres.* Les autres régions des spectres présentent quelques ions intenses, tels m/e 39, 41, 43, 55, 56, mais des interférences avec d'autres ions empêchent une étude rigoureuse de leur mécanisme de formation. En particulier, le signal à m/e 55 est constitué par un doublet: $C_4H_7^+$ (67%) et $C_3H_3O^+$ (33%); chez I, l'ion $C_4H_7^+$ est formé principalement par perte de CHO' par l'ion moléculaire, l'atome H de la position 3 participant pour plus de 40% à cette élimination; quant au fragment $C_3H_3O^+$, il est constitué surtout par le squelette HC(1)-HC(2)-C(3)-O, le troisième atome H provenant de l'hydroxyle ou de la position 3 (env. 50%–50%).

2.1.4. *Conclusions.* Les différences principales entre les spectres des deux isomères peuvent donc être attribuées à un effet inducteur du groupe hydroxyle à travers la double liaison (perte de H^+ et de H_2O favorisées chez l'ion moléculaire du cyclopentène-1-ol-3). Si l'on compare les spectres des 2 composés insaturés avec celui du cyclopentanol lui-même [9], on observe des différences très grandes: la double liaison permet la stabilisation de l'ion moléculaire chez les cyclopenténols (pic de base à 12 eV), par contre elle défavorise certains transferts sélectifs d'hydrogènes, qui aboutissaient à la formation de m/e 57 chez le cyclopentanol.

2.2. **Cyclopentène-diols-3,4.** – Les spectres du cyclopentène-diol-3,4-*trans* à 70 eV et à 12 eV sont représentés sur la fig. 3. Les transitions métastables que nous avons pu identifier sont données dans le tableau 5.

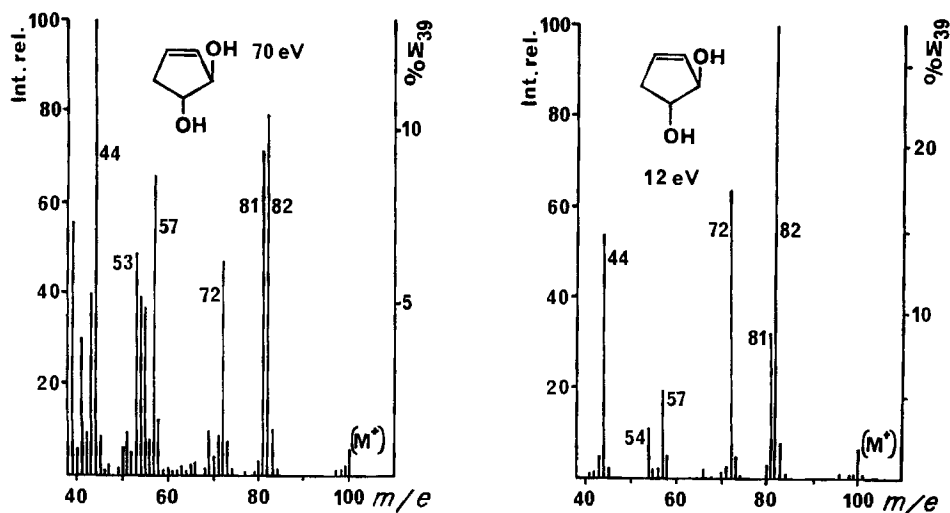


Fig. 3. Spectres de masse du cyclopentène-diol-3,4-*trans* (70 et 12 eV)

Tableau 5. *Pics métastables dans les spectres des cyclopentène-diols-3,4 (70 eV)*

m_1	54	83	41	43	72	100	100	82
m_2	39	54	39	41	57	72	82	81
m^* mes.	28,1	35,1	37,1	39,1	45,1	51,9	67,3	80,0
m^* calc.	28,17	35,13	37,10	39,09	45,13	51,84	67,24	80,01

Les spectres de masse du cyclopentène-diol-3,4-*cis* (VIII) sont évidemment très semblables à ceux de l'isomère *trans* (IX). Nous n'avons retenu à 70 eV que les différences reproductibles indiquées dans le tableau 6.

Tableau 6. *Différences majeures entre spectres des cyclopentène-diols-3,4-*cis* et -*trans* (70 eV)*

m/e	Intensité relative (%) <i>cis</i> (VIII)	<i>trans</i> (IX)
53	63	49
54	56	40
81	85	72
82	100	79

2.2.1. *Région de l'ion moléculaire et perte de la première molécule d'eau.* L'ion moléculaire, quoique peu intense, est cependant bien marqué et subit quelques déshydrogénations peu importantes. Sa déshydratation forme l'ion m/e 82 (pic de base à 12 eV), transition confirmée par un pic métastable à $m^* = 67,3$. On trouve chez tous les dérivés deutériés des pics métastables correspondant à des pertes de DHO et H₂O à partir de M^+ , mais aucun n'est observé pour la perte de D₂O à partir de l'ion moléculaire de XIII, alors que cette dernière réaction est importante: cela permet d'affirmer que plusieurs réactions forment l'ion $[M - H_2O]^+$, et que l'élimination d'eau entre hydroxyles se fait à partir d'un ion moléculaire à décomposition rapide. Malgré la présence d'un ion $[M - H_2O - H]^+$ important à m/e 81, nous avons pu, en considérant l'intensité relative de l'ion $[M - 18]^{\dagger 3)}$ dans le groupe de pics m/e 81 à $m/e = [M - 18]^{\dagger 3)}$, calculer par la méthode des moindres carrés l'importance de chacun des quatre mécanismes suivants: *A*: élimination entre groupes hydroxyle; *B*: élimination entre un groupe hydroxyle et un atome d'hydrogène de la position 4; *C*: élimination entre un groupe hydroxyle et un atome d'hydrogène de la position 5; *D*: élimination(s) entre un groupe hydroxyle et un atome d'hydrogène des positions 1, 2,

Tableau 7. *Contribution des différents mécanismes à la formation de l'ion $[M - H_2O]^+$ chez les cyclopentène-diols-3,4*

	Contribution des mécanismes à $\Sigma_{81 \rightarrow [M-18]^{\dagger a)}$					Importance relative des mécanismes (%)			
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	Σ	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
12 eV	31,8	6,8	20,8	13,8	73,2	43,4	9,3	28,4	18,9
70 eV	24,5	3,8	11,8	10,5	50,6	48,4	7,5	23,3	20,8

a) $[M - 19]^{\dagger}$ pour XIII.

ou 3. En considérant les résultats rassemblés dans les tableaux 7 et 8, on remarquera que les pourcentages de chaque élimination ne varient pas de façon significative lorsqu'on passe de 12 à 70 eV, alors que l'intensité de l'élimination globale augmente considérablement. Le modèle choisi s'adapte bien aux déplacements observés (tableau 8), mais ne permet toutefois pas d'expliquer l'élimination ne faisant pas intervenir

Tableau 8. Intensités relatives des ions $[M-18]^+$ chez les cyclopentène-diols-3,4-trans deutériés

Diol	$[M-18]^+$ a)	Poids des mécanismes				Importance relative de $[M-18]^+$ à % $\Sigma_{81} \rightarrow [M-18]^+$			
		A	B	C	D	12 eV		70 eV	
						Mes.	Calc.	Mes.	Calc.
IX	82	1	1	1	1	75,3	73,2	51,2	50,6
X	83	1	0	1	1	64,2	66,4	46,2	46,8
XI	84	1	1	0	1	50,2	52,4	38,2	38,8
XII	85	1	0	0	1	47,7	45,6	35,6	35,0
XIII	83	0	1	1	1	41,4	41,4	26,1	26,1

a) $[M-19]^+$ pour XIII.

les groupes hydroxyle; XIII élimine en effet env. 5% de H_2O , réaction confirmée par un pic métastable à $m^* = 69,2$, correspondant à la transition $m/e 102 \rightarrow m/e 84$, et par une intensité de l'ion $[M-OD]^+$ ($m/e 84$) relativement plus grande que celle de l'ion $[M-OH]^+$ ($m/e 83$) dans IX. Nous avons signalé un cas semblable ne faisant pas intervenir les atomes d'hydrogène hydroxylique chez les cyclopentane-diols-1,2 [1]. Bien que par rapport à $m/e 44$ (pic de base dans le spectre à 70 eV de IX) l'ion $[M-H_2O]^+$ soit plus intense chez VIII que chez IX, le courant ionique transporté par l'ion $m/e 82$ est le même pour l'isomère *cis* (VIII) que pour l'isomère *trans* (IX); par conséquent, un des processus primaires lors de l'ionisation de la molécule doit être une ouverture de la liaison C(3)-C(4). Nous avons mis en évidence le même phénomène dans la fragmentation des cyclopentane-diols-1,2 [1].

L'ion $m/e 82$ est accompagné d'une part par un important ion $m/e 81 [M-H_2O-H]^+$ et par un faible ion $[M-OH]^+$ ($m/e 83$). Pour ce dernier ion, des déplacements réguliers dans les spectres des substances deutériées indiquent clairement qu'un groupe OH est éliminé sans échanges préalables d'atomes d'hydrogène. La déshydrogénation de l'ion $[M-H_2O]^+$ forme le très important pic $m/e 81$, comme l'indique un pic métastable à $m^* = 80,0$. Cette réaction est beaucoup plus prononcée à 70 eV qu'à 12 eV, mais l'examen des déplacements de cet ion $m/e 81$ permet d'affirmer que le mécanisme de cette déshydrogénation reste le même à basse ou à haute énergie des électrons ionisants. Malheureusement, comme on ne peut pas différencier les ions résultants de réactions telles que $([M-H_2O]^+ - D^{\cdot})$ et $([M-DHO]^+ - H^{\cdot})$, il est difficile de donner une origine déterminée à l'hydrogène éliminé: la présence dans les spectres de tous les composés marqués de pics métastables correspondant à la transition $[M-H_2O]^+ \rightarrow [M-H_2O-D]^+$ permet d'affirmer que chaque atome d'hydrogène cyclique ou hydroxylique peut être éliminé, mais vu la complication même de la réaction de déshydratation de l'ion moléculaire fournissant l'ion

a) $[M-19]^+$ pour XIII.

précurseur m/e 82, on ne peut montrer si nous avons ou non une équilibration des atomes d'hydrogène de l'ion $[M - H_2O]^+$.

2.2.2. Autres régions du spectre. La haute résolution montre que l'ion m/e 72 est uniquement $C_4H_8O^+$. Les déplacements dans les spectres des composés marqués sont conformes à une perte de CO par l'ion moléculaire. On trouve en outre partout un pic métastable correspondant à la transition $M^+ \rightarrow [M - CO]^+$.

La région m/e 50 à m/e 60 comprend plusieurs ions importants, dont l'ion m/e 57, caractéristique des alcools cycliques. La haute résolution montre que la plupart de ces pics sont constitués de doublets. Les déplacements de masse des ions hydrocarbonés dans les spectres des composés marqués ne sont pas suffisamment nets pour qu'on puisse proposer un mécanisme de formation. Seul l'ion m/e 54 garde de l'importance dans le spectre à 12 eV. Parmi les ions oxygénés, m/e 57 est important; on trouve dans le spectre de IX un pic métastable correspondant à la perte d'un radical $CH_3\cdot$ par l'ion m/e 72, tandis qu'on observe chez tous les composés deutériés X à XIII des pics métastables signalant la perte de $CH_2D\cdot$ par l'ion $[M - CO]^+$: les atomes H des positions 3,4, et du groupe hydroxyle participent donc à l'élimination de ce groupe méthyle. Le mécanisme de formation de cet ion est par conséquent compliqué; des interférences avec d'autres ions oxygénés ne permettent pas une analyse plus détaillée de cette région du spectre.

L'ion m/e 44 est constitué pour 94% par l'ion $C_2H_4O^+$. Le mécanisme de formation de cet ion est également compliqué, car dans aucune substance marquée le déplacement n'est complet, et on trouve une participation de toutes les positions deutériées; le groupe H-C(4)-OH paraît intervenir pour une large part dans la composition de cet ion, mais la participation des atomes d'hydrogène de la position 5 est également importante.

2.3. Cyclopentène-triols-3, 4, 5. - Nous avons été gênés dans l'étude des cyclopentane-triols-1,2,3,-1,2,4 [10] et des cyclopentène-triols-3,4,5 par un manque de

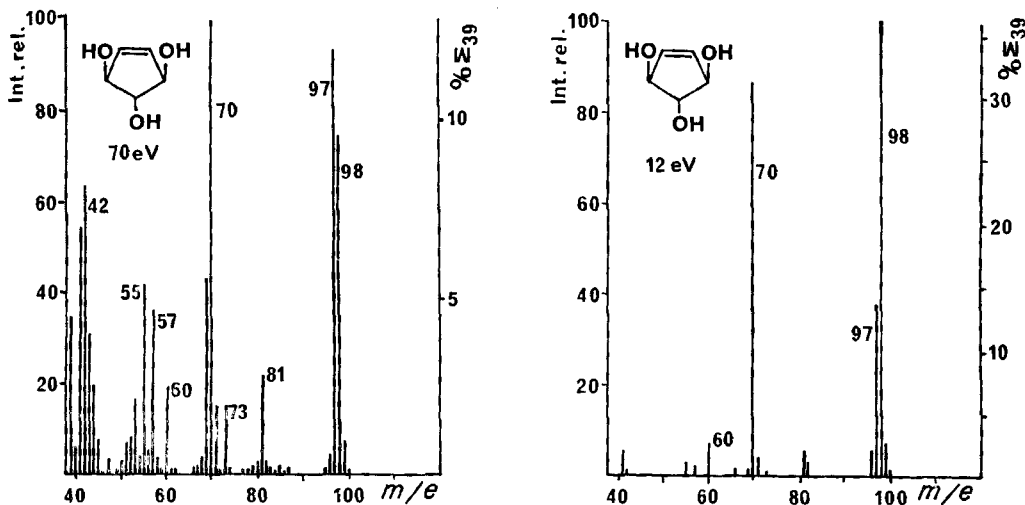


Fig. 4. Spectres de masse du cyclopentène-triol-3,5/4 (70 et 12 eV)

reproductibilité dans l'enregistrement des spectres, l'allure de ceux-ci dépendant fortement de la température de la source. Pour cette raison, nous n'avons pas fait d'étude comparative entre les isomères XIV à XVI, dont les spectres sont très voisins. Les spectres de XVI à 70 eV et à 12 eV sont représentés dans la fig. 4, tandis que la liste des transitions métastables est donnée dans le tableau 9.

 Tableau 9. *Pics métastables dans les spectres des cyclopentène-triols-3,4,5 (70 eV)*

m_1	41	97	98	98	99	116	98
m_2	39	69	70	80	81	98	97
m^* mes.	37,2	49,2	50,1	65,3	66,3	82,8	96,0
m^* calc.	37,10	49,08	50,00	65,31	66,27	82,79	96,01

2.3.1. *Déshydratations.* Bien que totalement absent du spectre, l'ion moléculaire perd une molécule d'eau, réaction confirmée par un pic métastable à $m^* = 82,8$. Le spectre à 12 eV de XVIII montre un déplacement complet de l'ion m/e 98, $[M - H_2O]^+$, à m/e 99: les atomes d'hydrogène sur C(2), C(3) et C(4) ne sont par conséquent pas touchés par cette déshydratation, et il est probable que celle-ci se fasse principalement entre groupes hydroxyle, comme nous l'avons mis en évidence chez les cyclopentane-triols-1,2,3 [10].

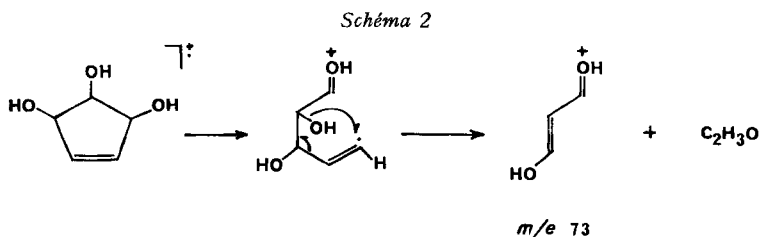
L'ion m/e 98 est accompagné d'un ion m/e 97 très important. La perte d'un atome H par l'ion $[M - H_2O]^+$ est confirmée par un pic métastable; outre cette réaction, on trouve chez les deux composés deutériés XVII et XVIII un pic métastable à $m^* = 95,0$ correspondant à la perte d'un atome D. par l'ion m/e 99 $C_5H_5DO_2^+$: il est possible qu'on ait une équilibration des atomes d'hydrogène de l'ion $[M - H_2O]^+$.

Le signal à m/e 80, dû à l'ion $[M - 2 H_2O]^+$ lui-même, est très faible, mais remplacé par un signal plus important à m/e 81, formé par l'ion $[M - H_2O - OH]^+$. Les déplacements de cet ion chez les composés marqués XVII et XVIII montrent que le groupe hydroxyle de l'ion $[M - H_2O]^+$ est effectivement éliminé: pas de déplacement dans le spectre de XVIII, déplacement à 100% à m/e 82 dans le spectre de XVII. On a trouvé dans le spectre de XIV un pic métastable à $m^* = 66,3$ pouvant correspondre à la transition m/e 99 \rightarrow m/e 81.

2.3.2. *Région de m/e 70.* L'ion m/e 70 est formé par décarbonylation de l'ion $[M - H_2O]^+$. Cette transition est confirmée par un pic métastable à $m^* = 50,1$. Le déplacement de cet ion dans les spectres des composés deutériés est conforme à ce mécanisme. En particulier, les intensités relatives des pics métastables correspondant aux deux transitions m/e 99 \rightarrow m/e 71 et m/e 98 \rightarrow m/e 70 dans le spectre de XVIII sont dans le même rapport que celles des ions $[M - H_2O]^+$ et $[M - DHO]^+$ (65%-35%), à respectivement $m^* = 50,0$ et 51,0.

La haute résolution montre que l'ion m/e 71 est formé principalement par $C_2H_2O_2^+$, qui peut provenir de la perte de C_2H_2 par l'ion m/e 97 ($C_2H_5O_2^+$); nous n'avons cependant pas relevé de pic métastable pouvant correspondre à cette transition. L'ion m/e 73 est très souvent bien marqué chez les composés polyhydroxylés. Alors qu'il était absent chez les triols-1,2,3 saturés, on le retrouvait chez les triols-1,2,4 [10]. Chez les triols insaturés, sa formation n'est associée à aucun pic métastable, mais les déplacements qu'il subit dans les spectres des composés marqués montrent

qu'il doit se former de la façon indiquée dans le schéma 2. Il est étonnant que l'on observe cet ion m/e 73 chez les triols insaturés, alors qu'il était absent chez les triols-1, 2, 3 saturés; on pourrait en effet proposer, pour ces derniers composés, un mécanisme analogue à celui que nous donnons plus haut, avec élimination dans ce cas d'un fragment neutre C_2H_5O' par l'ion moléculaire. Nous pensons que la formation de cet ion chez les triols insaturés suit une voie différente de celle que nous avons mise en évidence chez les triols saturés-1, 2, 4, ou chez les diols-1, 3 [10]; le mécanisme de formation de cet ion doit plutôt se comparer au mécanisme qui lui donne naissance chez les tétrols et les pentols [10], où une origine thermique n'est pas exclue.



2.4. Conclusions. – L'ion moléculaire, très intense chez les cyclopenténols, perd une grande partie de son importance chez les cyclopentène-diols, pour disparaître complètement chez les cyclopentène-triols. Chez tous les composés, l'ion $[M - H_2O]^+$ est abondant, quoique son intensité relative paraisse dépendre dans une large mesure de la structure même de la substance étudiée: les spectres des cyclopentène-diols-3, 4 sont très différents de ceux des cyclopentène-diols-3, 5 [2], par exemple. En ce qui concerne les mécanismes de cette déshydratation, l'élimination entre groupes hydroxyle est prépondérante chez les diols (46%) et chez les triols (100%). Un trait caractéristique de la fragmentation de ces cyclopentènes mono- et polyhydroxylés est la présence de déshydrogénations importantes des ions M^+ (cyclopenténols ou diols-3, 5 [2]) et/ou $[M - H_2O]^+$ (cyclopenténols, diols, triols); les atomes d'hydrogène paraissent être éliminés statistiquement par les ions précurseurs. On remarquera encore l'abondance croissante des ions de décarbonylation avec le nombre de groupes hydroxyle.

Des modifications mineures, telles le déplacement d'un groupe hydroxyle par rapport à la double liaison, ou la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupe OH, modifient considérablement l'allure du spectre, ce qui rend difficile une étude détaillée de l'évolution de la fragmentation: chaque composé a tendance à se comporter comme un cas d'espèce.

Nous remercions M. et Mme W. et F. Kloeti et Mlle B. May pour leur assistance technique, ainsi que le Prof. Th. Posternak et les Drs. F. Cocu et G. Wolczunowicz, pour avoir mis à notre disposition du matériel de laboratoire et nous avoir fourni les cyclopentène-diols-3, 4 et les -triols-3, 4, 5 non deutériés. Ce travail a été financé en partie par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique, auquel nous exprimons notre reconnaissance (subside N° 2.6480.72).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. A. Singy & A. Buchs, *Helv.* 54, 537 (1971).
- [2] G. A. Singy & A. Buchs, *Helv.* 56, 449 (1973).
- [3] G. A. Singy & A. Buchs, *Helv.* 56, 1395 (1973).

- [4] G. Wolczunowicz, «Recherches sur des cyclitols dérivés du cyclopentane et du cyclopentène». Thèse N° 1548, Université de Genève (1971).
 [5] F. G. Cocu, «Recherches dans la série du cyclopentane». Thèse N° 1577, Université de Genève (1972).
 [6] G. Wolczunowicz, F. G. Cocu & Th. Posternak, *Helv.* 53, 2275 (1970).
 [7] R. T. Aplin, H. E. Browning & P. Chamberlain, *Chem. Commun.* 1967, 1071.
 [8] J. J. Kurland & R. P. Lutz, *Chem. Commun.* 1968, 1097.
 [9] P. Natalis, *Bull. Soc. chim. Belg.* 69, 224 (1960).
 [10] G. A. Singy & A. Buchs, à paraître dans *Helv.*

129. 2-Dialkylamino-3,7-dehydrotropone¹⁾

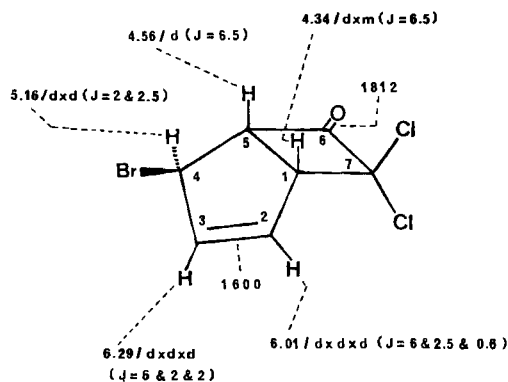
by Charles E. Dahl, Robert W. Gray and André S. Dreiding

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(7. V. 74)

Zusammenfassung. Behandlung des durch N-Brom-succinimid aus 7,7-Dichlor-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on erhaltenen 4-*exo*-Brom-7,7-dichlor-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ons (1) mit Lithium-diisopropylamid ergab 2-Diisopropylamino-3,7-dehydrotropone (2). Auf gleiche Weise wurde mit Lithium-dimethylamid das entsprechende 2-Dimethylamino-3,7-dehydrotropone (3) hergestellt. Die Strukturen von 2 und 3 ergeben sich aus den Spektraleigenschaften, welche auch die starke π -Elektronendelokalisierung im 2-Amino-dehydrotropone-System widerspiegeln.

The general significance of the concept of 1,4-dehydroaromaticity has recently been reviewed by Bergman [1]. Also discussed there are attempts towards the synthesis of seven-membered 1,4-dehydroaromatic systems, which so far have been without success [2]. We report here the preparation of two stable derivatives of



IR- and ¹H-NMR-spectral data of 4-*exo*-bromo-7,7-dichloro-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-one (1)
 (IR. spectrum in cm⁻¹, NMR.: δ -values in ppm and *J*-values in Hz)

¹⁾ The systematic name is 7-dialkylamino-bicyclo[3.2.0]hepta-1(7),2,4-trien-6-one. We here use the dehydrotropone nomenclature in accord with the literature [1] to express the potential theoretical significance.