

### 223. Etude par spectrométrie de masse de la fragmentation des cyclopentane-triols-1,2,3, des cyclopentane-tétrols et des cyclopentane-pentols

par Gérard A. Singy et Armand Buchs

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

(9. VI. 75)

*Summary.* The mass spectra of the three cyclopentane-1,2,3-triols, six cyclopentane-tetrols and four cyclopentane-pentols stereoisomers have been studied. Complex processes, especially regarding the  $H_2O$  eliminations, were detected by extensive deuterium labelling.

Ce mémoire<sup>1)</sup> apporte une conclusion à la publication de nos résultats concernant l'étude des composés hydroxylés dérivés du cyclopentane et du cyclopentène [1-5]. Il décrit la fragmentation des cyclopentane-triols-1,2,3 (I-III), des cyclopentane-tétrols (XII-XVII) et des cyclopentane-pentols (XXIII-XXVI), représentés dans le tableau 1. La fragmentation des cyclopentane-triols-1,2,3 a été étudiée à l'aide des substances marquées IV à XI et celle des cyclopentane-tétrols avec les composés deutériés XVIII à XXII.

**1. Partie expérimentale.** – 1.1. *Préparation des composés deutériés.* L'époxydation par l'acide *m*-chloroperbenzoïque suivie d'hydrolyse, selon [7], des cyclopentène-1-ols-3-(D<sub>1</sub>-3), -(D<sub>2</sub>-4,4) et -(D<sub>3</sub>-3,4,4), dont la préparation a été décrite ailleurs [2], a fourni respectivement les *cyclopentane-triols-1,2/3*-(D<sub>1</sub>-7) (IV, 99% d<sub>1</sub>, 1% d<sub>0</sub>), -(D<sub>2</sub>-5,5) (V, 15% d<sub>3</sub>, 80% d<sub>2</sub>, 5% d<sub>1</sub>) et -(D<sub>3</sub>-7,5,5) (VI, 14% d<sub>4</sub>, 80% d<sub>3</sub>, 6% d<sub>2</sub>). Les mêmes cyclopenténiols deutériés, traités par OsO<sub>4</sub> en présence de AgClO<sub>3</sub> selon [8], ont fourni respectivement les *cyclopentane-triols-1,2/3*-(D<sub>1</sub>-3) (VII, 99% d<sub>1</sub>, 1% d<sub>0</sub>), -(D<sub>2</sub>-4,4) (VIII, 15% d<sub>3</sub>, 80% d<sub>2</sub>, 5% d<sub>1</sub>) et -(D<sub>3</sub>-3,4,4) (IX, 14% d<sub>4</sub>, 80% d<sub>3</sub>, 6% d<sub>2</sub>). Le mélange X (99% d<sub>1</sub>, 1% d<sub>0</sub>) a été obtenu par hydrogénation catalytique [8] du mélange des cyclopentène-triols-3,4/5-(D<sub>1</sub>-4) et -(D<sub>1</sub>-5), dont la synthèse a été décrite auparavant [4].

Les dibenzoyloxy-3,4-*trans*-cyclopentènes deutériés préparés précédemment [2] ont été traités par OsO<sub>4</sub> selon les indications de Wolczunowicz [9]. Les dibenzoyloxy-diols formés ont été benzoylés [9], puis, après cristallisation fractionnée des dérivés obtenus et enfin hydrolyse, les polyols suivants ont été isolés: *cyclopentane-tétrols-1,2,3/4*-(D<sub>1</sub>-4) (XVIII, 99% d<sub>1</sub>, 1% d<sub>0</sub>), -(D<sub>2</sub>-5,5) (XX, 8% d<sub>3</sub>, 87% d<sub>2</sub>, 5% d<sub>1</sub>), -(D<sub>3</sub>-4,5,5) (XXI, 7% d<sub>4</sub>, 87% d<sub>3</sub>, 6% d<sub>2</sub>), *cyclopentane-tétrol-1,2,4/3*-(D<sub>1</sub>-4) (XIX, 99% d<sub>1</sub>, 1% d<sub>0</sub>).

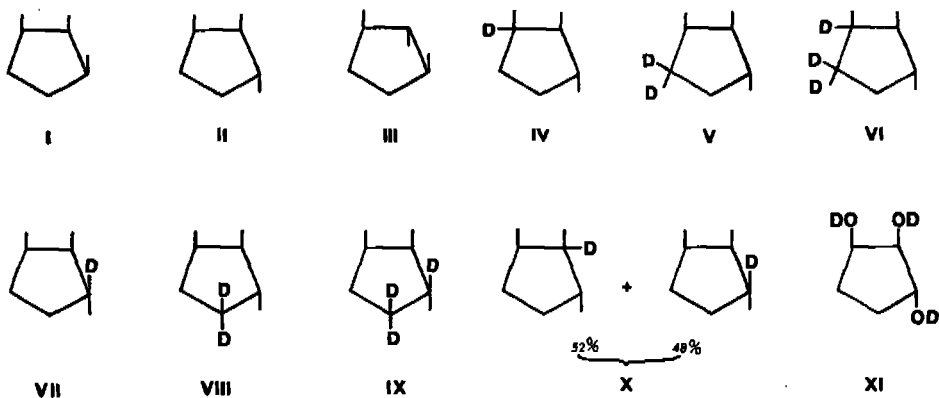
Les deux composés XI et XXII ont été obtenus par échange de respectivement II et XIII avec D<sub>2</sub>O. Ces polyols étant très hygroscopiques, le rendement de la deutération a été mauvais (XI: 25% d<sub>3</sub>, 50% d<sub>2</sub>, 25% d<sub>1</sub>; XXII: 16% d<sub>4</sub>, 32% d<sub>3</sub>, 32% d<sub>2</sub>, 18% d<sub>1</sub>). En l'absence d'ion moléculaire, la composition isotopique a été estimée à partir des déplacements de l'ion  $[M - H_2O]^+$ , en faisant l'hypothèse que la première molécule d'eau était éliminée exclusivement entre hydroxyles. On a supposé que la composition isotopique des autres composés était la même que celle des substances à partir desquelles ils ont été préparés.

1.2. *Enregistrement des spectres.* Les spectres à basse résolution ont été enregistrés à 12 eV et à 70 eV avec un spectromètre Varian CH-4 (introduction directe). Les spectres ont été également enregistrés à 70 eV avec un appareil à haute résolution Varian SM1-B ( $M/\Delta M = 10000$ , introduction directe).

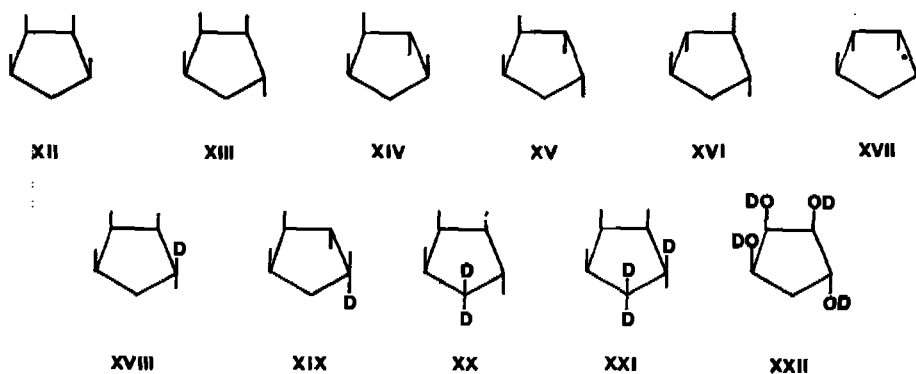
1) Une partie de ce travail a fait l'objet d'une communication préliminaire dans *Chimia* [6].

Tableau 1. Composés étudiés<sup>a)</sup>.

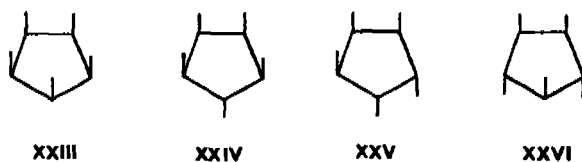
Cyclopentane - triols - 1,2,3



Cyclopentane - tétrols



Cyclopentane - pentols



<sup>a)</sup> De même que dans les Fig. 1, 2 et 3, les traits verticaux des formules développées représentent les liaisons avec un groupe OH.

2. Résultats et discussions. - 2.1. Fragmentation des cyclopentane-triols-1,2,3. Comme chez les cyclopentène-triols-3,4,5 [4] et les cyclopentane-triols-1,2,4 [5], l'allure des spectres des cyclopentane-triols-1,2,3 dépend fortement de la température de la source, et n'est pas facilement reproductible. Pour cette raison, nous n'avons pas fait d'étude comparative entre les isomères I, II et III, dont les spectres sont très semblables. La position relative des groupes hydroxyles n'exerce ici qu'un rôle mineur, ce qui est confirmé par la comparaison des spectres des substances deutériées IV et VII, V et VIII, VI et IX respectivement. Les spectres de masse enregistrés à 12 eV et à 70 eV du cyclopentane-triol-1,2/3 (II) sont représentés dans la fig. 1, tandis que les transitions métastables sont données dans le tableau 2.

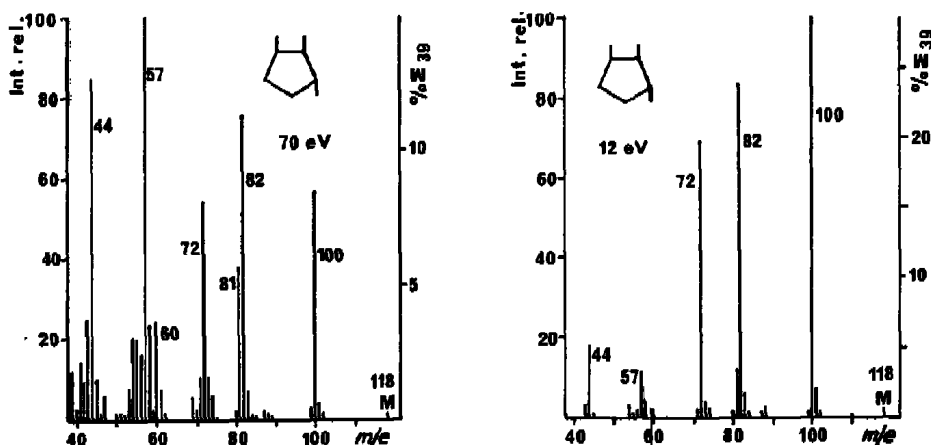


Fig. 1. Spectres de masse du cyclopentane-triol-1,2,3 (70 et 12 eV)

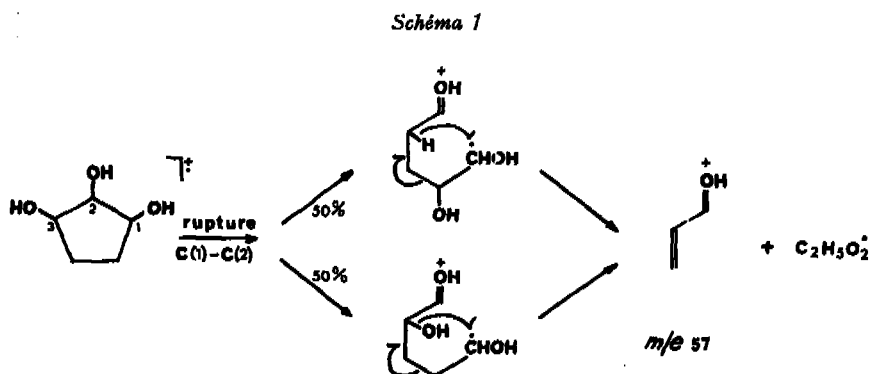
Tableau 2. Pics métastables dans les spectres des cyclopentane-triols-1,2,3

$m_1$	72	41	72	100	100	101	100	82	118
$m_2$	41	39	54	72	82	83	83	81	100
$m^*$ mes.	23,6	37,2	40,6	51,9	67,3	68,3	68,7	80,0	84,7
$m^*$ calc.	23,35	37,10	40,50	51,84	67,24	68,21	68,89	80,01	84,75

2.1.1. Déshydratations. L'ion moléculaire perd une première molécule d'eau en formant l'ion  $m/e$  100 ( $m^* = 84,7$ ). Tous les composés marqués IV à X perdent à partir de l'ion moléculaire  $H_2O$  seulement: cette élimination se fait donc uniquement entre hydroxyles, ce que l'absence totale de signal à  $m/e$  102 dans le spectre de XI laissait prévoir. L'ion  $[M - H_2O]^+$  perd également une molécule d'eau ( $m^* = 67,3$ ). Les ions  $m/e$  82 et 83 ne sont que très partiellement déplacés dans le spectre de XI: c'est donc principalement le dernier atome d'hydrogène hydroxylique qui est éliminé lors de cette réaction. L'examen des déplacements de l'ion  $m/e$  82 dans les spectres de tous les autres composés deutériés montre que l'autre atome d'hydrogène éliminé provient surtout des positions 4 et 5, mais les intensités des pics méta-

stables correspondant aux transitions ( $[M - H_2O]^+ \rightarrow [M - 2H_2O]^+$ ) et ( $[M - H_2O]^+ \rightarrow [M - H_2O - DHO]^+$ ) permettent de nuancer cette première interprétation: le processus principal, qui est l'élimination sélective entre un groupe hydroxyle et un atome d'hydrogène de C(4) ou C(5), a lieu avec production d'un pic métastable peu intense (21%<sup>2)</sup> de l'intensité totale des pics métastables correspondant à l'élimination de la deuxième molécule d'eau; un deuxième type d'élimination se fait après équilibration des 8 atomes d'hydrogène de l'ion  $[M - H_2O]^+$ ; quoique de plus faible intensité, cette transition est mise en évidence par un large pic métastable (79%<sup>2)</sup> de l'intensité totale des pics métastables). Ce phénomène est analogue à celui que nous avons mis en évidence dans la fragmentation des cyclopentane-triols-1,2,4 [5]. La perte d'un atome d'hydrogène par l'ion  $m/e$  82 pour former  $m/e$  81 ( $m^* = 80,0$ ) est également un processus non sélectif, car tous les triols deutériés montrent des pics métastables correspondant à la perte d'un atome d'hydrogène ou d'un atome de deutérium à partir des ions  $[M - H_2O]^+$  et/ou  $[M - H_2O - DHO]^+$ .

2.1.2. *Autres régions du spectre.* L'ion  $m/e$  72 (93%  $C_4H_8O^+$ ) est formé par perte de CO par l'ion  $[M - H_2O]^+$ , transition confirmée par les déplacements de ce signal et par les pics métastables correspondants dans les spectres des composés marqués. Comme chez tous les autres composés polyhydroxylés dérivés du cyclopentane et du cyclopentène [1] [2] [4] [5], la région  $m/e$  50 à  $m/e$  60 présente un ensemble d'ions hydrocarbonés, mono- et dioxygénés. Parmi ces derniers, l'ion  $m/e$  60 ( $C_2H_4O_2^+$ ) est caractéristique des composés qui possèdent deux groupes hydroxyles vicinaux. La formation de l'ion  $m/e$  57 ( $C_2H_6O^+$ ) est plus complexe. Nous avons retenu deux mécanismes principaux, d'égale importance, similaires au mécanisme décrit par Natalis [10] pour la formation de  $m/e$  57 dans la fragmentation du cyclopentanol (*schéma 1*).



L'ion de réarrangement  $m/e$  47 ( $CH_3O_2^+$ ) est formé par migration d'un groupe hydroxyle sur un atome de carbone hydroxylé. Nous l'avons déjà observé chez les cyclopentane-diols-1,3 [5]; la répartition des ions  $m/e$  47 et 48 dans les spectres des composés marqués nous a montré que seuls les atomes de carbone des positions 1, 2 et 3 participaient à la formation de cet ion, et qu'ils étaient équivalents. Les déplacements

<sup>2)</sup> Valeurs calculées [3] à partir des intensités mesurées des pics métastables.

de l'important ion  $m/e$  44 ( $C_2H_4O^+$ ) que nous avons observés dans les spectres des triols deutériés nous ont de nouveau prouvé qu'une équilibration importante devait avoir lieu chez l'ion précurseur.

2.2. *Fragmentation des cyclopentane-tétrols.* Les spectres de masse du cyclopentane-tétrol-1,2,3/4 à 12 eV et à 70 eV sont donnés dans la fig. 2. Les six stéréoisomères présentent quelques différences reproductibles (voir plus loin). Les transitions métastables sont rassemblées dans le tableau 3.

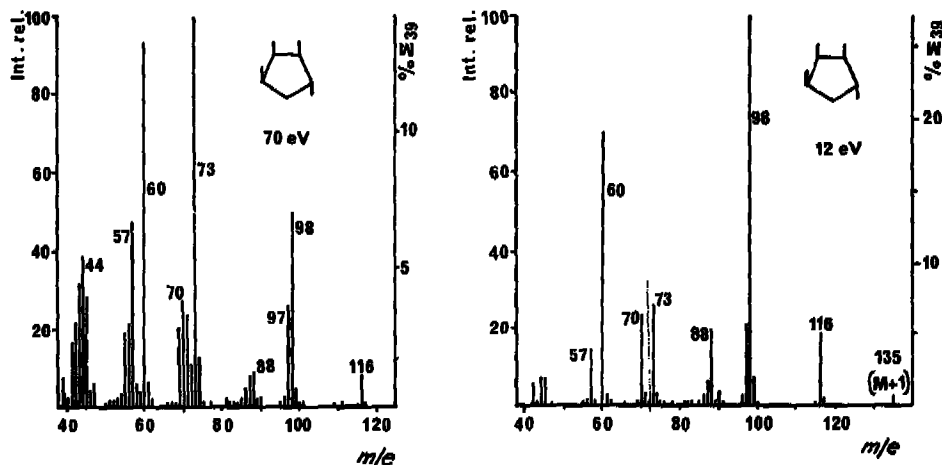


Fig. 2. Spectres de masse du cyclopentane-tétrol-1,2,3/4 (70 et 12 eV)

2.2.1. *Région de l'ion moléculaire et déshydratations.* L'ion moléculaire est absent ou très faible, mais les spectres à 12 eV présentent un ion  $[M + 1]^+$  assez bien marqué. La perte d'une première molécule d'eau par l'ion moléculaire fournit l'ion  $m/e$  116. Cet ion se déplaçant régulièrement dans les spectres des substances deutériées, on peut affirmer que cette élimination se fait entièrement entre groupes hydroxyles, comme cela a été mis en évidence chez des substances analogues [11]. L'ion  $[M + 1]^+$  perd également  $H_2O$  ( $m^* = 101,4$ ). Un autre pic métastable à  $m^* = 82,8$  confirme la perte d'une deuxième molécule d'eau par l'ion  $m/e$  116. L'examen des pics métastables provenant des ions formés par la perte de la première molécule d'eau chez le composé XXII montre qu'au moins trois processus interviennent dans la formation de  $[M - 2H_2O]^+$ : (a) élimination entre un groupe hydroxyle de  $[M - H_2O]^+$  et un atome d'hydrogène du cycle: env. 51%; (b) élimination entre les deux groupes hydroxyles restant dans l'ion  $[M - H_2O]^+$ : env. 30%; (c) élimination ne faisant pas intervenir d'atome d'hydrogène hydroxylique: env. 19%. L'hydrogène du cycle impliqué dans l'élimination provient en partie des positions 1, 4 et 5, car on trouve dans XVIII, XIX et XX des pics métastables confirmant la perte de DHO par l'ion  $[M - H_2O]^+$ . Les ions  $[M + 1 - H_2O]^+$  et  $[M - H_2O]^+$  perdent respectivement  $H_2O$  et  $OH^+$ , comme le confirment des pics métastables (v. tableau 3).

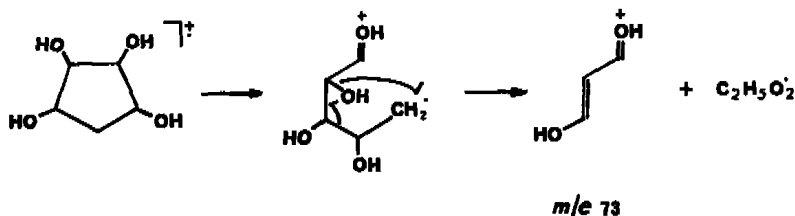
Tableau 3. Pics métastables dans les spectres des cyclopentane-tétrols

$m_1$	41	98	98	87	88	116	70	116	117	116	98	135
$m_2$	39	69	70	69	70	88	69	98	99	99	97	117
$m^*$ mcs.	37,2	48,6	50,1	54,9	55,8	66,8	68,0	82,8	83,8	84,4	96,0	101,4
$m^*$ calc.	37,10	48,58	50,00	54,72	55,68	66,76	68,01	82,79	83,77	84,49	96,01	101,40

2.2.2. *Décarbonylations et formation de  $m/e$  73 et  $m/e$  60.* Les deux ions  $[M - H_2O]^+$  et  $[M - 2H_2O]^+$ , à  $m/e$  116 et  $m/e$  98, perdent chacun une molécule de CO pour former respectivement les ions  $m/e$  88 et  $m/e$  70. On trouve en effet des pics métastables confirmant ces transitions (v. tableau 3), et les deux ions  $m/e$  70 et  $m/e$  88 sont normalement déplacés dans les spectres des substances deutériées. Un pic métastable à  $m^* = 55,8$  montre que  $m/e$  70 est également formé par déshydratation de  $m/e$  88.

Très abondant dans les spectres des oses en général, l'ion  $m/e$  73 est encore très important chez les cyclopentane-tétrols et -pentols. Nous n'avons décelé aucun pic métastable associé à sa formation: il est probable que cet ion provienne partiellement d'une dégradation thermique de la molécule avant l'ionisation par impact électronique. Les déplacements de cet ion dans les spectres des composés deutériés prouvent la validité du mécanisme indiqué dans le schéma 2. Ce mécanisme est analogue à celui

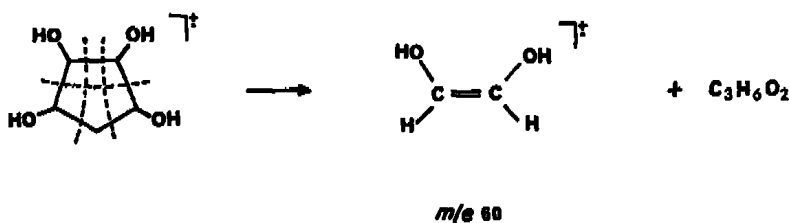
Schéma 2



que nous avons mis en évidence pour la formation de  $m/e$  73 chez les cyclopentène-triols-3,4,5 [4]. Par contre cet ion est formé de façon différente chez les cyclopentane-diols-1,3 et -triols-1,2,4 [5] (migration d'un atome d'hydrogène).

L'ion  $m/e$  60 n'est pas déplacé dans le spectre de XX; par contre il est déplacé de 20 à 30% à  $m/e$  61 dans les spectres de XIX et XXI, ce qui prouve qu'il est effectivement formé de deux groupes CH-OH consécutifs (schéma 3).

Schéma 3



2.2.3. *Fragmentation des cyclopentane-tétrols et stéréoisomérisation.* Les tétrols sont les seuls composés polyhydroxylés dérivés du cyclopentane ou du cyclopentène à donner des différences reproductibles entre les spectres de masse des différents isomères. Nous avons rassemblés les données concernant quelques ions dans le tableau 4. Diverses études [11-13] ont montré qu'une disposition axiale du groupe hydroxyle dans la conformation préférentielle d'un (poly)-alcool cyclique favorisait l'élimination d'une molécule d'eau après l'ionisation par impact électronique. Malheureusement, la pseudorotation modifie sans cesse la conformation des molécules des dérivés du cyclopentane: en l'absence de données spectroscopiques détaillées, on ne peut leur attribuer *a priori* une conformation donnée, et pour les dérivés polyhydroxylés en particulier, assigner définitivement aux groupes OH une position axiale ou équatoriale. Ne pouvant parler ici de «conformation préférentielle» à cause du phénomène de pseudorotation, nous avons généralisé aux cyclopentane-tétrols la constatation de *MacDonald et al.* [13], selon laquelle une disposition *cis* des groupes hydroxyles favorise l'élimination d'eau entre eux. Chez les cyclopentane-tétrols, cette règle ne peut s'appliquer qu'à la première déshydratation, puisqu'elle se fait entre groupes OH. A 12 eV, l'élimination de la première molécule d'eau paraît effectivement défavorisée lorsque les groupes hydroxyles sont en *trans*: on observe en effet une élimination minimale pour le composé *tout trans* XVI. A 70 eV, le phénomène est moins net.

Alors que les interactions spatiales peuvent influencer les déshydratations, la stabilité [14] de l'ion moléculaire ou de la molécule elle-même va intervenir directement dans d'autres réactions, telles par exemple la formation de *m/e* 60 et *m/e* 73. La comparaison entre intensités telle que nous la présentons dans le tableau 4 ne reste valable que si les spectres sont enregistrés avec le même appareil et dans des conditions aussi égales que possible<sup>3)</sup>.

La meilleure caractéristique de chaque tétrol est la valeur bien reproductible du rapport des intensités des deux ions *m/e* 60 et *m/e* 73.

Tableau 4. Comparaison de l'intensité de quelques ions des cyclopentane-tétrols (appareil CH-4)

Tétrol	Nombre d'OH <i>cis</i> voisins	Intensités (% $\Sigma_{30}$ )								Int. ( <i>m/e</i> 60)		Int. ( <i>m/e</i> 73)	
		[M - H <sub>2</sub> O] <sup>†</sup>		[M - 2 H <sub>2</sub> O] <sup>†</sup>		<i>m/e</i> 60		<i>m/e</i> 73		12 eV	70 eV	12 eV	70 eV
		<i>m/e</i> 116	<i>m/e</i> 98	<i>m/e</i> 60	<i>m/e</i> 73	12 eV	70 eV	12 eV	70 eV				
XII	4	4,2	1,4	27,2	10,1	21,8	15,7	7,6	14,6	2,9	1,1		
XIII	3	5,9	1,1	27,2	7,0	19,3	15,2	7,0	15,3	2,8	1,0		
XIV	2	5,7	1,1	27,2	6,7	11,5	8,3	6,2	11,4	1,9	0,7		
XV	2+2	5,7	1,2	23,5	6,4	19,9	16,5	7,6	14,1	2,6	1,2		
XVI	0	0,4	0,9	28,4	7,6	14,2	11,0	12,1	16,9	1,2	0,7		
XVII	2	2,6	0,4	35,3	9,8	7,8	8,1	13,1	20,2	0,6	0,4		

<sup>3)</sup> Tous les spectres enregistrés avec l'appareil SMI-B, dont la source était portée à 200° (par opposition aux mesures faites avec l'appareil CH-4, où la cathode était enclenchée juste avant la mesure) ont montré, en particulier, une intensité beaucoup plus grande de l'ion *m/e* 73, le rapport des intensités des ions *m/e* 60 et 73 à 70 eV passant alors, par exemple, pour le tétrol XV de 1,2 à 0,7.

2.3. *Fragmentation des cyclopentane-pentols.* A cause de leur faible volatilité et de leur instabilité thermique trop grande, les *cyclopentane-pentols* se situent à la limite des substances qui peuvent être étudiées en spectrométrie de masse par impact électronique. Les spectres obtenus sont peu reproductibles, et la plus grande partie du courant ionique est transportée par les ions  $m/e$  73 (60–70% $\Sigma_{39}$  à 12 eV, 45–55% à 70 eV) et  $m/e$  60 (8–10% $\Sigma_{39}$  à 12 eV et 70 eV). Tous les autres ions ont des intensités très faibles, peu caractéristiques et souvent de l'ordre du bruit de fonds. Nous donnons à titre d'exemple dans la fig. 3 les spectres de masse du cyclopentane-pentol-1,2,3/4,5 à 12 eV et à 70 eV.

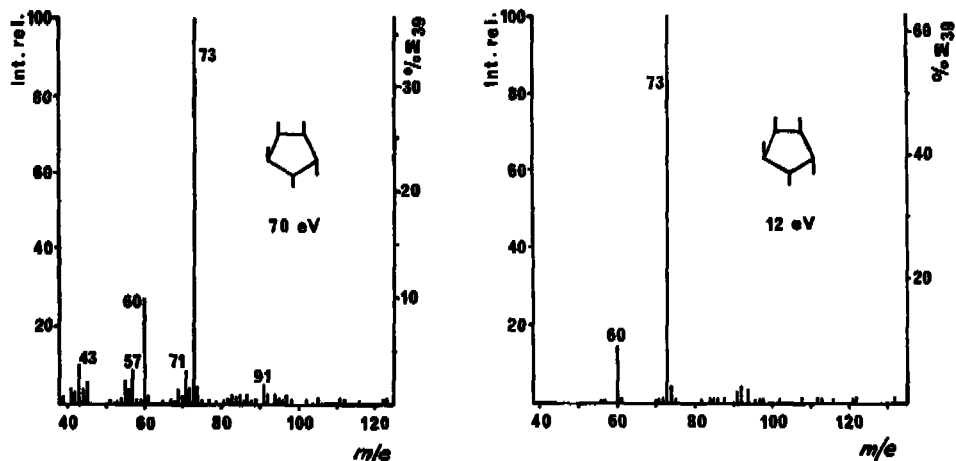


Fig. 3. Spectres de masse du cyclopentane-pentol-1,2,3/4,5 (70 et 12 eV)

Les signaux des ions  $[M - H_2O]^+$  ( $m/e$  132) et  $[M - 2H_2O]^+$  ( $m/e$  114) ne sortent pas du bruit de fonds. Les seules transitions métastables observées correspondent à la formation de  $m/e$  73 par déshydratation de  $m/e$  91 ( $m^* = 58,6$ ), puis à sa décarbonylation pour former l'ion  $m/e$  45 ( $m^* = 27,9$ ). L'origine partiellement thermique de  $m/e$  73 fait peu de doutes, car son intensité par rapport aux autres ions du spectre, tel  $m/e$  71, s'accroît considérablement en cours d'enregistrement de spectres consécutifs, à mesure que la température de la source d'ionisation augmente.

2.4. *Conclusions.* En nous référant à nos travaux antérieurs [1] [2] [4] [5], nous pouvons suivre l'évolution de la fragmentation des cyclopentanes et cyclopentènes hydroxylés. On peut relever une certaine ressemblance entre spectres des cyclopentanes hydroxylés et ceux des cyclopentènes ayant un groupe OH de moins (comparer les spectres des tétrols à ceux des cyclopentène-triols-3,4,5 [4], ou ceux des cyclopentane-triols-1,2,3 et -1,2,4 [5] à ceux des cyclopentène-diols-3,4 [5] et -3,5 [2]). Cette analogie ne doit pas s'interpréter ici comme la démonstration d'une élimination thermique de  $H_2O$  du type 1,2, car nous avons pu montrer, à l'aide de marquages sélectifs, que la perte de la première molécule d'eau se faisait, chez les cyclopentane-triols-1,2,3, -1,2,4 [5] et -tétrols, principalement entre les groupes hydroxyles eux-mêmes, mais au contraire comme la preuve d'une structure commune de l'ion



$[M - H_2O]^+$  du polyol saturé et de l'ion moléculaire du polyol insaturé ayant un groupe OH en moins.

A part chez le cyclopentanol [10], les cyclopenténols [4] et les cyclopentane-triols-1,2,4 [5], l'ion moléculaire est très peu intense ou totalement absent. Les déshydratations sont importantes et caractéristiques: l'intensité des ions  $[M - H_2O]^+$  et  $[M - 2H_2O]^+$  augmente régulièrement avec le nombre de groupes OH jusqu'aux cyclopentane-triols, puis diminue chez les tétrols, pour s'annuler chez les pentols. Cette évolution traduit deux tendances antagonistes: une augmentation du nombre des possibilités d'élimination de  $H_2O$  avec le nombre de groupes hydroxyles présents dans la molécule, d'une part, et d'autre part une diminution simultanée de la stabilité.

L'ion  $[M - H_2O]^+$  lui-même subit des équilibres d'atomes d'hydrogène importantes. Ces migrations d'atomes d'hydrogène paraissent être un processus tout à fait général: des réarrangements nombreux et complexes précèdent toujours la perte d'un atome H, d'un radical  $CH_3\cdot$  ou encore d'une deuxième molécule  $H_2O$  par l'ion  $[M - H_2O]^+$ .

Nous remercions le Prof. *Th. Posternak* et ses collaborateurs, MM. les Drs *F. Cocu* et *G. Wolczunowicz*, qui ont mis à notre disposition les composés non deutériés et du matériel de laboratoire, ainsi que M. et Mme *W.* et *F. Klæti* et Mlle *B. May* pour leur assistance technique. 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. A. Singy & A. Buchs*, *Helv.* **57**, 1158 (1974).
- [5] *G. A. Singy & A. Buchs*, *Org. Mass Spectrom.* **10**, 702 (1975).
- [6] *G. A. Singy & A. Buchs*, *Chimia* **25**, 414 (1971).
- [7] *R. Steyn & H. Z. Sable*, *Tetrahedron* **25**, 3579 (1969).
- [8] *G. Wolczunowicz, F. G. Cocu & Th. Posternak*, *Helv.* **53**, 2275 (1970).
- [9] *G. Wolczunowicz*, «Recherches sur les cyclitols dérivés du cyclopentane et du cyclopentène». Thèse N° 1548, Université de Genève 1971, p. 77.
- [10] *P. Natalis*, *Bull. Soc. chim. Belg.* **69**, 224 (1960).
- [11] *A. Buchs, E. Charollais & Th. Posternak*, *Helv.* **51**, 695 (1968).
- [12] *M. M. Green, R. J. Cook, J. M. Schwab & R. B. Roy*, *J. Am. chem. Soc.* **92**, 3076 (1970).
- [13] *C. G. MacDonald, J. S. Shannon & G. Sugowda*, *Tetrahedron Letters* **1963**, 807.
- [14] *S. Meyerson & A. W. Weithamp*, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 659 (1968), et réf. citées.