

FRAGMENTATION DES ALDEHYDES CYCLOPROPANIQUES EN SPECTROMETRIE DE MASSE INTERVENTION D'INTERACTIONS BIFONCTIONNELLES

G. PUZO et J. C. PROMÉ*

Centre de Recherche de Biochimie et de Génétique Cellulaires, 118, route de Narbonne, 31077
Toulouse, France

(Received in France 16 April 1973; Received in the UK for publication 24 May 1973)

Abstract—The mass spectra of aliphatic aldehydes which contain a cyclopropane group included in the polymethylenic chain, in some instances, show two intense peaks, called A and B that are not encountered either in other cyclopropane-containing aliphatic compounds or in other aliphatic aldehydes. The intensity of peaks A and B is strictly dependent upon the distance between cyclopropane and aldehyde. When the number x of methylene groups between the two functions is equal to 4 or higher than 10, peaks A and B are intense, but when x is equal to 7, the peaks are small.

Specific labelling shows that ion A contains the atoms of the cyclopropane ring, the polymethylenic chain between the two functions and the aldehyde function. Ion B also contains the aldehyde function and results from the expulsion of the polymethylenic interfunctional chain to which a hydrogen atom of the other part of the molecule is added. This hydrogen atom arises, to an extent of about 60%, from the methylene of the cyclopropane ring. A mechanism is proposed in which cyclization of the molecular ion occurs; ion A is obtained by direct α -cleavage to the ether function in the cyclic ion; ion B results from alternative ether-cleavage causing opening of the carbo-ring. One hydrogen from the cyclopropane ring is transferred leading to the elimination of the interfunctional chain.

The fact that formulas of ions A and B correspond to $[C_nH_{2n-3}O]^+$ and that their intensities are dependent of x make questionable any structural determination established only by mass spectral examination of cyclopropane aldehydes.

Les possibilités d'interactions entre plusieurs fonctions d'une même molécule polyfonctionnelle se retrouvent, comme on pouvait s'y attendre, lorsqu'une telle molécule est soumise à l'impact électronique.¹⁻¹⁴ Selon les cas, les interactions polyfonctionnelles soit, modifient quantitativement le spectre de masse, produisant des variations dans l'intensité des pics attribués aux fragmentations induites par chaque fonction prise isolément, soit provoquent l'apparition de fragments nouveaux, initiés par le transfert d'un atome ou d'un groupe d'atomes appartenant à une fonction sur l'autre fonction.

En série aliphatique, la flexibilité des chaînes polyméthyléniques permet en général la formation d'intermédiaires cycliques et l'on observe fréquemment des fragmentations résultant des interactions entre deux fonctions même séparées par un grand nombre de méthylènes. On a proposé d'expliquer la prédominance en spectrométrie de masse de ces interactions intramoléculaires, plus fréquentes que dans les réactions en solution, par la forme plus compacte des molécules en phase vapeur facilitant la formation de complexes par transferts de charge, qui participent au maintien de la molécule dans une conformation favorable à un transfert d'atomes interfonctionnel.^{4,5}

Nous présentons ici un nouveau cas d'interaction

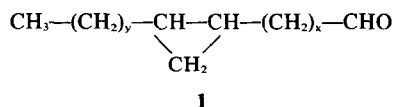
bifonctionnelle en série aliphatique, dans lequel l'une des deux fonctions ne possède ni hétéroatome, ni électron π ; l'intervention d'un complexe par transfert de charges ne peut cependant être écarté *a priori*.

Un certain nombre de molécules aliphatiques dont la chaîne renferme un ou plusieurs cycles propioniques disubstitués^{1,2} et qui contiennent par ailleurs une fonction aldéhyde¹⁶ ou une fonction génératrice de fonction aldéhyde par pyrolyse ou sous impact électronique,¹⁶⁻¹⁹ peuvent donner des ruptures spécifiques de la chaîne contrairement aux autres dérivés aliphatiques du cyclopropane tels qu'hydrocarbures ou esters.²⁰⁻²⁴ La localisation d'un cycle propionique isolé dans une molécule aliphatique n'a pu être réalisée que par la transformation du cycle en une autre fonction²⁵⁻²⁸ ou en oxydant le méthylène en α du cycle.^{22,29,30} Les ruptures spécifiques des aldéhydes cyclopropioniques ne peuvent s'expliquer que par la participation coopérante des deux fonctions à de telles fragmentations.

FRAGMENTATION D'ALDEHYDES CYCLOPROPANIQUES ALIPHATIQUES

Nous avons examiné la décomposition sous impact électronique d'un certain nombre d'aldéhydes cyclopropioniques aliphatiques, de structure 1 dans

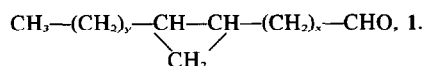
lesquels varient le nombre de méthylènes y de la chaîne méthyle-terminale substituant le cyclopropane et le nombre de méthylènes x qui séparent les deux fonctions (de $x = 4$ à $x = 13$):



Leurs spectres de masse présentent les pics caractéristiques des aldéhydes aliphatiques³¹⁻³³: M-18, M-28, M-29 et M-44, qui apparaissent quelle que soit la position du cycle dans la chaîne (pour $x \geq 4$). Dans la zone des masses faibles, se trouvent des pics intenses formant des séries dont l'intensité décroît lorsque la masse augmente $(41 + 14n)^+$, $(43 + 14n)^+$ et $(68 + 14n)^+$ où $n = 1, 2, 3$, etc. Ces mêmes pics se retrouvent dans le spectre de masse des aldéhydes insaturés³³ où leur nature hydrocarbure a été démontrée.

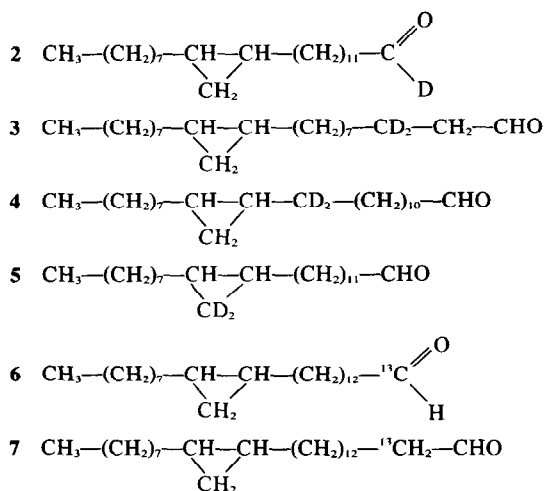
Tableau 1 Aldéhydes cyclopropaniques étudiés

1) Composés de structure



Aldéhyde	Géométrie du cycle	Valeur de y	Valeur de x
1a	cis	10	4
1b	cis	10	5
1c	cis	7	7
1d	cis	7	9
1e	cis	7	11
1f	trans	7	11
1g	cis	7	12
1h	cis	7	13

2) Composés marqués par un isotope lourd.



Pour certaines valeurs du nombre de méthylènes x dans les aldéhydes **1** on constate qu'apparaissent deux pics intenses, que nous désignerons par A et B, leur masse dépendant respectivement des valeurs de x et de y .

La masse des pics A peut être représentée par la relation $(69 + 14x)$ celle des pics B par $(83 + 14y)$. Par exemple, pour le composé **1e**, où $y = 7$ et $x = 11$, la masse de A est 223 et celle de B est de 181. Ces pics A et B apparaissent intenses pour $x = 4$ et pour les valeurs de x égales ou supérieures à 11, et, par contre, sont négligeables, parmi les fragmentations statistiques de la chaîne, pour le composé **1c** où $x = 7$.

Le Tableau 2 rapporte les masses et les intensités des pics A et B (le pic moléculaire M étant pris pour unité), et montre les variations d'intensité en fonction de la distance interfonctionnelle, déterminée par le nombre de méthylènes x .

Le fait que l'intensité de ces pics A et B, qui n'apparaissent pas dans le spectre d'hydrocarbures cyclopropaniques correspondants, soit fortement influencée par la distance interfonctionnelle, dans les aldéhydes cyclopropaniques étudiés, est un argument en faveur de l'hypothèse d'une interaction réciproque des deux fonctions lors de la fragmentation.

Composition des ions A et B. Nous avons synthétisé des molécules de type **1** présentant des pics A et B d'intensité élevée, marquées par ^{13}C ou ^2H en diverses positions de la chaîne. Les résultats sont consignés dans le Tableau 3.

Si l'on marque la fonction aldéhyde soit par ^{13}C , soit par ^2H , la masse des ions A et B augmente d'une unité. Ces deux ions contiennent donc l'un et l'autre la fonction aldéhyde.

Si l'on introduit ^{13}C en position 2, ou si l'on substitue par 2 deutériums le méthylène en position $x+1$ (en α du cyclopropane du côté de la fonction aldéhyde) la variation de masse correspondante n'est décelée que pour les ions A, la masse des ions B restant inchangée.

Enfin, la substitution par deux deutériums des hydrogènes portés par le méthylène du cyclopropane provoque une augmentation de deux unités de la masse des ions A, alors que les ions B correspondants donnent deux pics importants dont les augmentations de masse respectives par rapport au composé analogue, ne contenant que l'abondance naturelle en isotopes lourds, sont de 1 et 2 unités. Le premier de ces pics B est plus intense que l'autre.

Par conséquent, les ions A, d'après leur masse et les marquages isotopiques précédents, renferment la fonction aldéhyde, la chaîne séparant les deux fonctions, et les atomes constituant le cyclopropane. Ils proviennent de l'élimination de la chaîne $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_y-$ et leur formule est $[\text{C}_{x+4}\text{H}_{2x+5}\text{O}]^+$.

Les ions B, qui contiennent la fonction aldéhyde,

Tableau 2. Fragmentation des aldéhydes cyclopropaniques

Composé étudié	Valeur de y	Valeur de x	Pics de série A		Pics de série B	
			Valeur de m/e	Intensité $\frac{A}{M}^\dagger$	Valeur de m/e	Intensité $\frac{B}{M}^\dagger$
1a	10	4	125	7.0	223	3.0
1b	10	5	139	1.1	223	0.9
1c	7	7	167	0.5	181	1.1
1d	7	9	195	1	181	1
1e	7	11	223	3.8	181	1.9
1f	7	11	223	3.8	181	1.9
1g	7	12	237	3.3	181	2.8
1h	7	13	251	4.8	181	2.2

† Les intensités relatives sont mesurées par rapport à l'intensité du pic moléculaire M sensiblement constante dans tous les spectres étudiés et égale à 0.8% de Σ_{65} .

Tableau 3

Composé	Nature et position de l'isotope	Ions A		Ions B	
		Masse correspondant au pic le plus intense*	Pourcentage de l'isotope lourd †	Masse correspondant au pic le plus intense*	Pourcentage de l'isotope lourd †
2	^2H sur C-1	224 (223)	98	182 (181)	98
3	$2\text{-}^2\text{H}$ sur C-3	197 (195)	90	181 (181)	0
4	$2\text{-}^2\text{H}$ sur C-11	225 (223)	98	181 (181)	0
5	$2\text{-}^2\text{H}$ sur le méthyle du cycle	225 (223)	98	182 (181) 183 (181)	69 31
6	^{13}C sur C-1	238 (237)	100	182 (181)	94
7	^{13}C sur C-2	252 (251)	100	181 (181)	0

*Entre parenthèses sont indiquées les masses des pics données par les composés correspondants ne contenant pas l'isotope lourd.

† Les valeurs des pourcentages de l'isotope lourd dans les ions considérés sont corrigées en fonction de l'enrichissement isotopique obtenu après synthèse du composé, mesuré par les rapports isotopiques des pics moléculaires.

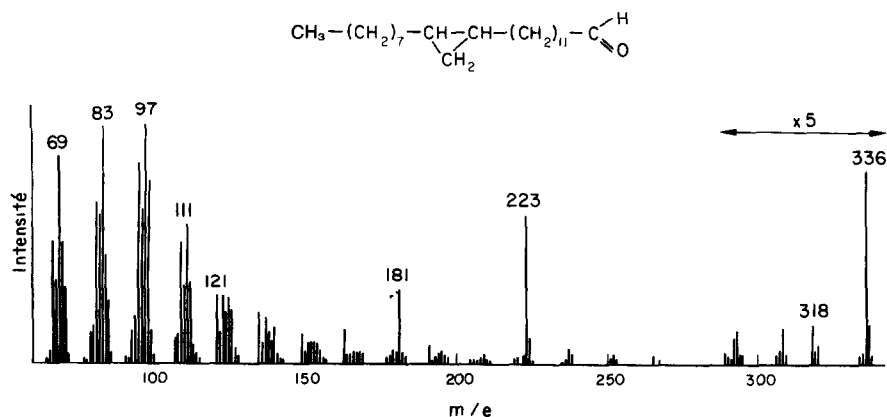


Fig 1. Spectre de masse du composé 1e.

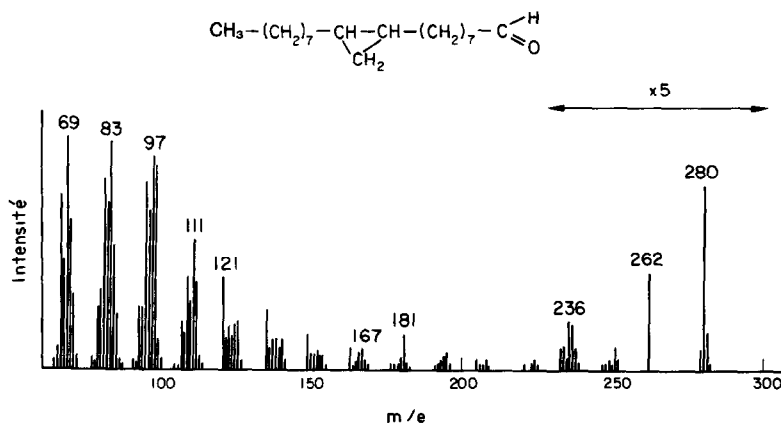


Fig 2. Spectre de masse du composé 1c.

la chaîne $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_y$ et le cyclopropane, amputés d'un hydrogène, ont pour formule $[\text{C}_{y+3}\text{H}_{2y+7}\text{O}]^+$. L'hydrogène transféré sur le fragment éliminé constitué par la chaîne interfonctionnelle, provient en majeure partie du méthylène cyclopropanique.

Les ions A et les ions B répondent à la formule générale $[\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{O}]^+$ avec $n = x + 4$ pour les ions A et $n = y + 5$ pour les ions B.

DISCUSSION

A la suite d'études théoriques,³⁹ le cyclopropane peut atteindre des états excités provenant d'excitations $\Delta \rightarrow \pi^*$ à des énergies comparables aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$, ces transitions devant avoir pour effet d'affaiblir les liaisons du cyclopropane dans l'état excité. Par ailleurs, il est connu qu'un certain nombre de mécanismes observés en spectrométrie de masse, ont leur équivalent en thermochimie et photochimie³⁴ et, par analogie aux photoadditions d'aldéhydes sur doubles liaisons, conduisant à des oxétannes,⁴⁰ il paraît raisonnable d'envisager la possibilité d'une cycloaddition d'un carbonyle sur un cyclopropane, concertée avec l'ouverture du cycle, qui conduirait à la formation d'hétérocycles oxygénés à cinq chaînons. L'application d'un tel schéma à la cyclisation d'un aldéhyde cyclopropanique dans les conditions de la spectrométrie de masse, conduit à écrire la formation d'ions moléculaires cycliques qui seraient de trois types correspondant à la rupture de chacune des liaisons du cycle.

Les trois ions moléculaires ainsi obtenus, M_1 , M_2 et M_3 (Schéma 1) sont constitués par un cycle oxygéné à 5 chaînons accolé à un carbocycle à $x + 2$ (pour M_1 et M_3) ou $x + 3$ (pour M_2) chaînons.

A partir de tels ions moléculaires cycliques, on peut prévoir des fragmentations analogues à celles des éthers-oxydes, dont la plus fréquente est la rupture- α . A partir des ions M_1 et M_2 , une α -rupture conduit à la perte de la chaîne latérale et à la formation d'ions de masse et de composition cor-

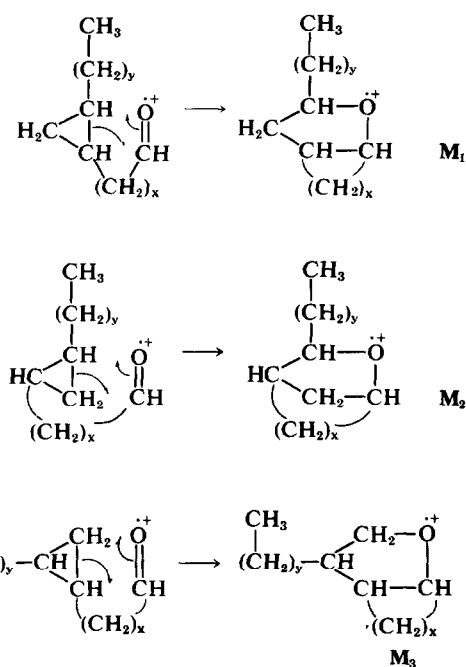


SCHÉMA 1

respondant à celle des ions A trouvés. Dans les ions M_3 , l'élimination de la chaîne aliphatique ne peut résulter d'une rupture en α de l'oxygène, mais elle peut néanmoins provenir d'une rupture simple au niveau du carbone tertiaire.

Par α -rupture, les ions M_1 , M_2 et M_3 peuvent également conduire à l'ouverture du carbocycle donnant un radical primaire sur le carbone 2. La fragmentation conduisant aux ions B s'ensuit en admettant qu'un hydrogène de l'hétérocycle est transféré sur le radical, ce qui engendre un nouveau radical sur un carbone de l'hétérocycle, et provoque l'élimination de la chaîne saturée $(\text{CH}_2)_y + \text{H}$.

Les ions B ainsi formés ont la masse trouvée expérimentalement, compte tenu des essais isotopiques. On peut cependant prévoir que l'hydrogène transféré sera différent selon l'ion moléculaire cyclique M_1 , M_2 ou M_3 qui est à l'origine de ce processus de décomposition.

A partir de M_1 , cet hydrogène sera celui du méthylène de l'hétérocycle, donc originellement celui du cyclopropane, et ce schéma est compatible avec l'augmentation d'une unité de masse des pics B produite par la deutération de ce méthylène. De la même manière, à partir de M_2 on peut expliquer les augmentations de une et deux unités de masse selon l'hydrogène transféré; M_3 est seulement compatible avec une augmentation de masse de deux unités. Etant donné que les résultats expérimentaux montrent que le transfert d'un deutérium sur le fragment éliminé, à partir du méthylène du cyclopropane, est prédominant dans le composé 5 vis-à-vis du transfert de l'hydrogène, (le pic m/e 182 a une intensité supérieure à celle du pic m/e 183) la formation des ions B à partir des ions moléculaires M_3 ne peut représenter qu'un processus parallèle au processus prédominant, qui peut être dû aux décompositions des ions M_1 et M_2 . Ces mécanismes sont décrits dans le Schéma 2 où l'aldéhyde 5 deutéré sur le méthylène du cycle, est pris comme exemple.

Il serait possible également, dans ces schémas, d'imaginer la formation d'ions A' de même masse et composition que les ions A, qui se formeraient par un processus analogue à celui des ions B par fragmentation induite par un radical formé sur l'hétérocycle à la suite des transferts d'hydrogène. Nous discuterons plus loin de leur importance quantitative en regard des résultats expérimentaux.

Du fait de l'absence de mesure à faible énergie d'électrons, il n'est pas possible, expérimentalement, d'évaluer la part de la vitesse de décomposition des ions A et B, par rapport à celle de leur vitesse de formation, dans les variations des rapports A/M et B/M. Nous discuterons ci-après ce que les Schémas 1 et 2 permettent de prévoir quant à l'influence des variations de distance interfonctionnelle sur les vitesses de formation et de décomposition des ions, et nous mettrons en parallèle les résultats expérimentaux.

D'une manière générale, la vitesse de formation de fragments est fonction de l'abondance des ions moléculaires qui possèdent suffisamment d'énergie pour se fragmenter et de la vitesse relative de fragmentation.^{1,41} Dans le cas présent, où nous admettons que l'ion moléculaire se cyclise avant de se fragmenter, la vitesse de formation des ions A et B sera fonction de la quantité des ions moléculaires cycliques formés qui peuvent se fragmenter en ions A et B, et des vitesses de fragmentation de ces ions moléculaires cycliques.

Il est connu que l'énergie de formation des carbocycles polyméthyléniques à 9 ou 10 chaînons est

particulièrement élevée par rapport à celle des carbocycles à 5, 6 ou plus de 13 chaînons.⁴³ Il est donc vraisemblable que les ions M_1 , M_2 et M_3 qui renferment un carbocycle à énergie de formation élevée seront moins abondants que ceux à formation plus aisée; en particulier lorsque $x=7$, les carbocycles formés auront 9 chaînons pour M_1 et M_3 , 10 chaînons pour M_2 et l'abondance de ces ions sera minimale par rapport à celle qui correspond aux autres valeurs de x .

D'autre part, nous avons écrit dans le Schéma 2 que les réactions de décomposition des ions moléculaires cycliques seront compétitives dans la formation des ions A et B. Or, pour les cycles tendus, la décomposition selon la voie B correspond à une décompression stérique, et il en découle que le rapport des constantes de vitesses k_B/k_A doit être plus élevé dans le cas de fortes tensions que dans le cas de cycles peu tendus.

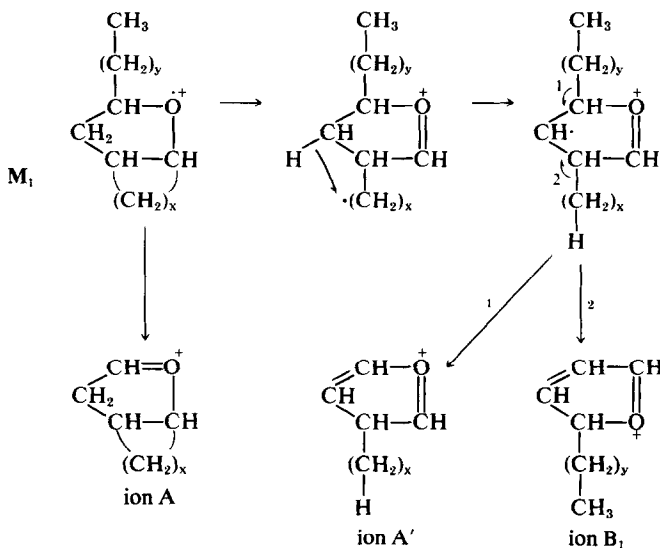
De plus, si l'on examine les répercussions des variations de tension de cycle sur les fragmentations ultérieures des ions A et B, on constate que l'effet de décompression stérique ne peut se faire sentir que sur les décompositions des ions A, celles des ions B n'étant pas affectées.

Ces effets se superposant, on peut en déduire qu'une augmentation de tension de cycle se traduira tout d'abord par une diminution de l'abondance totale des ions A et B, et les implications dans les variations de vitesses de formation et de décomposition des ions seront plus intensément ressenties sur les ions A que sur les ions B, de sorte que l'abondance relative des ions A sera plus dépendante que celle des ions B des valeurs de x .

Ces implications du schéma hypothétique que nous proposons sont en concordance avec les résultats expérimentaux présentés dans le Tableau 2: l'abondance relative des ions A varie dans les limites de 7.0 ($x=4$) et 4.8 ($x=13$) à 0.5 ($x=7$) alors que celle des ions B prend respectivement les valeurs 3, 2.2 et 1.

Dans le raisonnement précédent, nous n'avons pris en compte que des ions A de nature bicyclique. Nous pouvons envisager la formation d'ions A' de même masse que les ions A (donc expérimentalement confondus), mais de nature monocyclique. Le Schéma 3 montre leur éventuelle formation à partir de l'ion moléculaire cyclique M_1 , mais il serait possible d'écrire des mécanismes similaires à partir de M_2 et M_3 . On peut penser que puisque la stabilité des produits formés est un des importants facteurs qui gouvernent la fragmentation,⁴⁴ étant données les analogies structurales entre B et A', les variations d'intensité de ces deux types d'ions devraient être voisines. L'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi et justifie l'hypothèse de l'intervention prépondérante des ions A bicycliques lors de la fragmentation de molécules favorables à l'interaction entre les deux fonctions.

Dans l'établissement des schémas réactionnels



conduisant à la formation d'ions A et B, nous n'avons pas envisagé l'intervention des hydrogènes portés par les carbones en α du cycle, dont la mobilité est connue.³⁵⁻³⁸ Nous n'avons pas approfondi une telle hypothèse, mais il faut remarquer que nous n'avons pas observé de transfert de tels hydrogènes dans le spectre de masse du composé 4 (Tableau 3), et que dans certains cas, la quasi-symétrie de la molécule au voisinage du cycle conduirait à deux possibilités favorables d'interactions ce qui devrait avoir pour conséquence de provoquer l'apparition de pics supplémentaires. Le fait que le spectre de tels composés ne présente que deux pics intenses de rupture au voisinage du cycle (qui correspondent aux pics A et B) diminue la crédibilité de cette hypothèse.

Nous avons cherché à appliquer les Schémas 1 et 2 à d'autres molécules en particulier à des aldéhydes insaturés (dont la cyclisation conduirait à la formation d'oxétannes) et à d'autres dérivés carbonylés et carboxylés du cyclopropane. Les résultats expérimentaux n'ont pas montré la formation des fragments attendus, mais la présence de nombreux pics de réarrangement, dont l'origine reste à élucider, rend plausible, pour de telles molécules, l'intervention d'autres types d'interactions bifonctionnelles différents de celui que nous avons mis en évidence pour les aldéhydes cyclopropaniques.

CONCLUSIONS

Nous venons de démontrer le rôle de l'interaction entre les fonctions cyclopropane et aldéhyde dans la fragmentation, en spectrométrie de masse, des aldéhydes cyclopropaniques aliphatiques; nous avons montré l'influence déterminante de la distance interfonctionnelle dans l'orientation prépon-

dérante de la fragmentation vers la formation soit d'ions de type A, soit d'ions de type B. Il est évident que seul l'examen d'aldéhydes cyclopropaniques aliphatiques de structures connues, permet de distinguer ces ions de type A et B, puisqu'ils répondent à la même formule générale $[C_nH_{2n-3}O]^+$. Ceci rend suspecte toute détermination de structure basée sur le seul examen de ces pics, dans l'ignorance de leur confusion.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre quadrupolaire Riber dont la résolution est de une unité de masse à la masse 600. Les échantillons ont été introduits directement dans la chambre d'ionisation à une température de 150°, le courant d'émission est de 0.5 mA et la tension d'ionisation de 70 ev. L'appareil a été réglé de manière à donner une sensibilité approximativement constante dans la zone de masse comprise entre les valeurs m/e 120 et 350, zone où sont effectuées les différentes mesures. L'équipement de cet appareil ne nous a pas permis de réaliser des mesures à bas potentiel d'ionisation.

Les spectres de RMN ont été réalisés sur un appareil T60 (Varian) en solution dans le tétrachlorure de carbone. Les spectres infrarouges ont été effectués en phase liquide ou fondue, sur film déposé sur NaCl, sur des appareils Perkin-Elmer modèle Infracord 137 et 137 G. Les mesures de chromatographie en phase vapeur ont été faites sur un appareil Varian Aerograph modèle 1400, équipé d'une colonne de 1.5 m garnie par 5% de SE 30 sur Chromosorb W. Les chromatographies sur couches minces ont été réalisées sur Silicagel G imprégné ou non de nitrate d'argent.

Synthèses

Les substances étudiées ont été synthétisées par des méthodes décrites que nous avons sélectionnées en fonction de leur reproductibilité et la possibilité de leur utiliza-

40 cm³ de benzène anhydre est ajoutée à 2 g de tertio-butylate de potassium fraîchement préparé. Pendant 2 hr, on ajoute un mélange de 15 cm³ de bromoforme et de 15 cm³ de benzène, et on laisse la réaction se poursuivre pendant 24 hr. Après extraction, le produit est chromatographié sur acide silicique et on obtient 1.9 g d'une substance homogène sur couche mince d'acide silicique imprégné ou non de nitrate d'argent, et dont les spectres IR et RMN sont compatibles avec la structure attendue.

Acétate de (gem-didéutério méthylène)-13,14 docosanol-1

A une solution de 0.9 g du dérivé bromé précédent dans 50 cm³ d'éther anhydre, sont ajoutés 3 g de sodium découpés en petits fragments. Pendant 3 hr sont ajoutés, sous vigoureuse agitation, 25 cm³ de deutérométhanol dans lesquels ont été ajoutés 4% de D₂O. On laisse la réaction se poursuivre à température ambiante pendant 24 hr et, après extraction, le produit est réacétylé avant d'être chromatographié sur acide silicique imprégné de nitrate d'argent. Cette chromatographie permet de séparer le produit cyclopropanique deutéré des composés bromés ou insaturés présents dans le mélange, et d'isoler 0.59 g d'un liquide homogène en CPV (SE30) et sur couche mince d'acide silicique. Le spectre IR montre la présence de deux bandes à 2200 et 2300 cm⁻¹ attribuables aux vibrations C-D. Le spectre de RMN montre la disparition du massif centré à -0.3 ppm (par rapport au TMS) attribué à l'un des protons de méthylène cyclopropanique,³⁰ et l'intégration du massif à 0.6 ppm correspond à 2 protons (hydrogènes du cyclopropane).

(gem-didéutério-méthylène)-13,14 docosanal 5

L'acétate précédent est saponifié, l'alcool est transformé en mésylate et ce dernier oxydé selon la technique décrite plus haut.

L'aldéhyde obtenu présente les caractéristiques spectrales attendues (IR et RMN). Les mesures des intensités des pics moléculaires en spectrométrie de masse montrent que cette substance est constituée par 87% de composé didéutéié.

Remerciements—Nous remercions vivement le service de Spectrométrie de l'U.E.R. de Chimie Organique (Université Paul Sabatier) et en particulier, Monsieur Girves, pour l'exécution des spectres de masse, ainsi que Messieurs Tran et Dall'Ava qui ont effectué les spectres de RMN.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹I. Howe, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5461 (1968)
- ²J. R. Dias et C. Djerassi, *Org. Mass. Spectrom.* **6**, 385 (1972)
- ³J. L. Holmes et T. St. Jean, *Ibid.* **3**, 1505 (1970)
- ⁴J. Diekman, J. B. Thomson et C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **34**, 3147 (1969)
- ⁵R. Brandt et C. Djerassi, *Helv. Chim. Acta* **51**, 1750 (1968)
- ⁶M. Greff, R. E. Wolff, G. H. Draffan et J. A. McCloskey, *Org. Mass. Spectrom.* **3**, 399 (1970)
- R. E. Wolff et A. Caspar, *Tetrahedron Letters* 1807 (1970)
- ⁷J. A. McCloskey et M. J. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5090 (1965)
- ⁸A. Guggisberg, H. J. Veith et M. Hesse, *Tetrahedron Letters* 3639 (1970)
- ¹⁰G. Wolff, R. E. Wolff et J. A. McCloskey, *Ibid.* 4335 (1966)
- ¹¹R. G. Cooks, J. Ronayne et D. H. Williams, *J. Chem. Soc. (C)* 2601 (1967)
- ¹²W. J. Richter et A. L. Burlingame, *Chem. Comm.* 1158 (1968)
- ¹³E. White, J. A. McCloskey, *J. Org. Chem.* **35**, 4241 (1970)
- ¹⁴S. Sloan, D. J. Harvey et P. Vouros, *Org. Mass. Spectrom.* **5**, 789 (1971)
- ¹⁵C. c. Fenselau et C. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3070 (1971)
- ¹⁶A. H. Etemadi, F. Pinte et J. Markovits, *Bull. Soc. Chim. France* 195 (1967)
- ¹⁷H. Lapin et A. Horeau, *Gazz. Chim. Ital.* **93**, 451 (1963)
- ¹⁸A. H. Etemadi, A. M. Miquel, E. Lederer et M. Barber, *Bull. Soc. Chim. France* 3274 (1964)
- ¹⁹A. H. Etemadi et E. Lederer, *Ibid.* 2640 (1965)
- ²⁰W. W. Christie et R. T. Holman, *Lipids* **1**, 176 (1966)
- ²¹B. Hallgren, R. Ryhage et E. Stenhagen, *Acta Chem. Scand.* **13**, 845 (1959)
- ²²J. C. Prome, *Bull. Soc. Chim. France* 655 (1968)
- ²³G. Lamonica et A. H. Etemadi, *Ibid.* 4275 (1967)
- ²⁴D. E. Minnikin et N. Polgar, *Tetrahedron Letters* 2643 (1966)
- ²⁵J. W. Polachek, B. E. Tropp et J. H. Law, *J. Biol. Chem.* **241**, 3362 (1966)
- ²⁶J. A. McCloskey et J. H. Law, *Lipids* **2**, 225 (1967)
- ²⁷D. E. Minnikin et N. Polgar, *Chem. Comm.* 312 (1967)
- ²⁸D. E. Minnikin, *Lipids* **7**, 398 (1972)
- ²⁹C. Asselineau, H. Montrozier et J. C. Prome, *Bull. Soc. Chim. France* 1911 (1969)
- ³⁰C. Asselineau, H. Montrozier et J. C. Prome, *Ibid.* 592 (1969)
- ³¹A. G. Harrison, *Org. Mass. Spectrom.* **3**, 549 (1970)
- ³²S. Meyerson, C. Fenselau, J. L. Young, W. R. Landis, E. Selke et L. C. Leitch, *Ibid.* **3**, 689 (1970)
- ³³K. Christiansen, V. Mahadevan, C. V. Viswanathan et R. T. Holman, *Lipids* **4**, 421 (1969)
- ³⁴R. C. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5780 (1968)
- ³⁵S. Moon, *J. Org. Chem.* **29**, 3456 (1969)
- ³⁶G. Hugel, L. Lods, J. M. Mellor et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. France* 2894 (1965)
- ³⁷J. C. Prome et C. Asselineau, *Ibid.* 2114 (1966)
- ³⁸C. Asselineau, H. Montrozier et J. C. Prome, *Ibid.* 1911 (1969)
- ³⁹R. Hoffmann, *Tetrahedron Letters* 3819 (1965)
- ⁴⁰L. A. Singer et P. D. Bartlett, *Ibid.* 1887 (1964)
- ⁴¹I. Howe, *Specialist Periodical Reports in Mass Spectrometry*, Vol. 1, p. 74. *Chemical Society*, London (1971)
- ⁴²H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco (1967)
- ⁴³E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, p. 189. McGraw-Hill, New York (1962)
- ⁴⁴M. M. Bursey et F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1 (1967)
- ⁴⁵H. E. Simmons et R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5323 (1958)
- ⁴⁶W. J. Baumann et H. K. Mangold, *J. Org. Chem.* **29**, 3055 (1964)
- ⁴⁷V. Mahadevan, F. Phillips et W. O. Lundberg, *Lipids* **1**, 183 (1966)
- ⁴⁸W. J. Baumann et H. K. Mangold, *J. Lip. Research* **9**, 287 (1968)
- ⁴⁹R. Toubiana et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. France* 2563 (1965)
- ⁵⁰D. E. Minnikin, *Chem. Ind.* 2167 (1966)