

DÉCOMPOSITIONS UNIMOLÉCULAIRES ET INDUITES PAR COLLISION DES IONS ÉTHYLÈNE-ACÉTALS DE DÉCALONES

H. E. AUDIER, G. BOUCHOUX, M. FETIZON, P. JAUDON et J. C. TABEL
 Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France

(Received in France 23 May 1980)

Abstract—The fragmentation after electron impact of metastable molecular ions of decalone ethylene ketals is discussed in thermodynamic and kinetic terms. The mass spectra have been shown to be strongly dependent on the nature and position of substituents and therefore they may be utilized for structure elucidation of unknown substances of the same or related polycyclic systems (steroids, terpenes).

Les spectres de masse des éthylène-acétals de cétones polycycliques ont fait l'objet de plusieurs études.¹⁻⁵ Le présent travail apporte de nouvelles données sur les mécanismes de fragmentation des éthylène-acétals de décalones-2 (Fig. 1) substituées par des atomes de deutérium ou des groupements méthyles.

Le spectre de masse enregistré à 70 eV du composé 1 présente essentiellement deux pics: [A] ($m/z = 99$) et [B] ($m/z = 125$) (Fig. 2). La présence d'un groupement méthyl sur les carbones 3 ou 4 déplace le pic [A] à $m/z = 113$, tandis que ce même groupement placé sur les carbones 1, 10, 9 ou 8 déplace le pic [B] à $m/z = 139$.³

Le Tableau 1 rassemble les ions fragments observés dans les spectres enregistrés à 70 eV. Le nombre de ces ions fragments est très faible, en particulier les pics découlant des mécanismes de rétrécissement de cycle décrits pour les composés monocycliques^{4,5} ne sont pas observés ici. Par ailleurs, la comparaison des intensités de pics observés sur ces spectres à 70 eV montre qu'à

cette énergie, le processus de décomposition des ions n'est pas sensible à la stabilité des ions fragments. Ainsi bien qu'un méthyle en position 1 (composé 3) stabilise l'ion [B]⁺ ($m/z = 139$), le pic correspondant est pourtant moins intense que dans le cas du composé non substitué 1. Ce même phénomène est observé en série stéroïde, le pic [B] est souvent absent du spectre des éthylène-acétals des céto-3 stéroïdes^{1,2} substitués de manière analogue.

Les résultats expérimentaux présentés ici concernent les fragmentations unimoléculaires des ions moléculaires métastables (MIKE) et les fragmentations des ions moléculaires non décomposés, induites par collisions (CA). L'appareillage utilisé (ZAB-2 F, VG Micromass) est un spectromètre de masse à géométrie inversée, les ions sont produits par impact électronique. Les ions moléculaires sont sélectionnés par le secteur magnétique, leurs fragmentations ultérieures sont analysées par balayage de la tension du secteur électrique. Le gaz cible

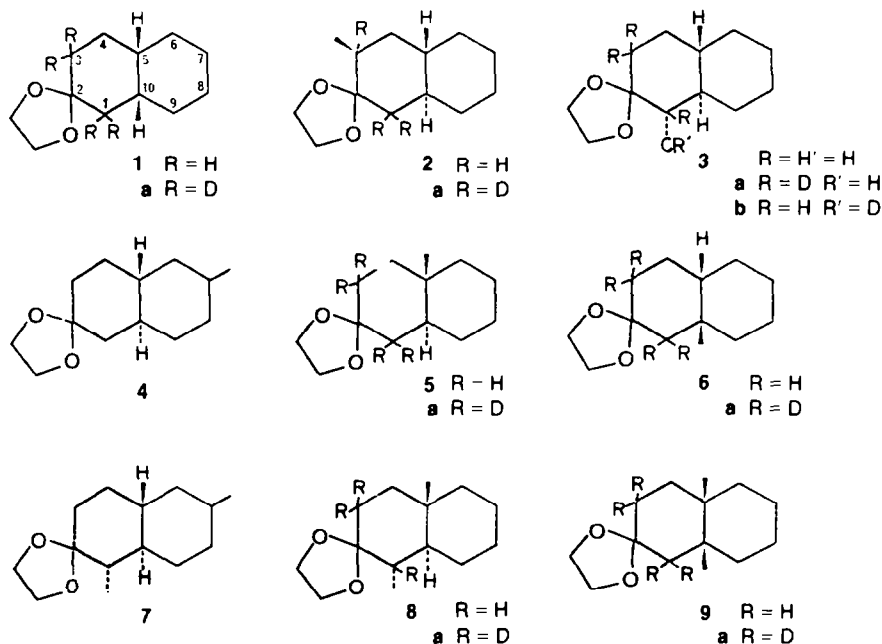


Fig. 1.

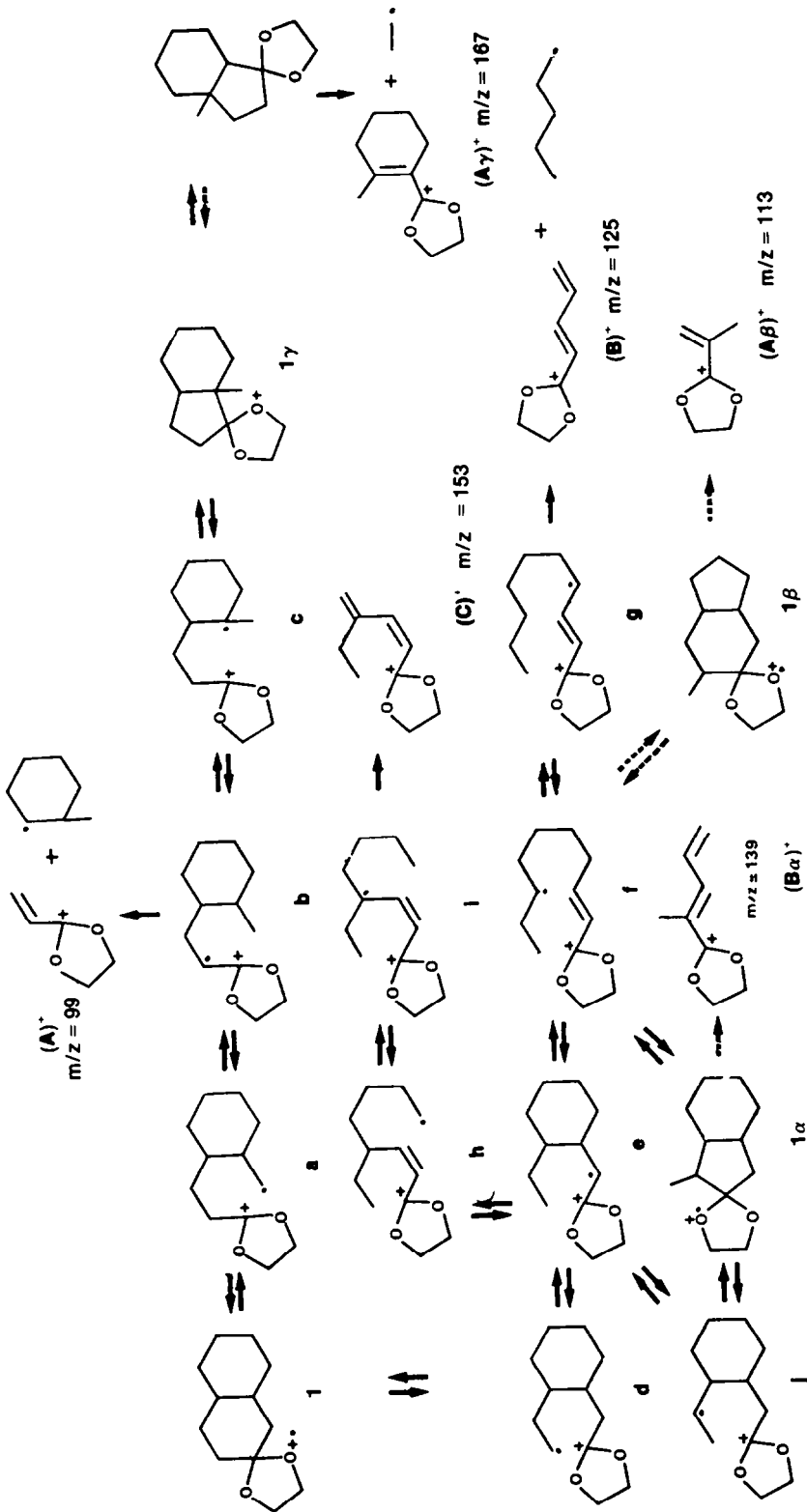


Fig. 2.

Table 1. Spectres a 70 eV des éthylène-acétals de décalones. Les intensités sont exprimées en % de la somme des pics indiqués dans le tableau.

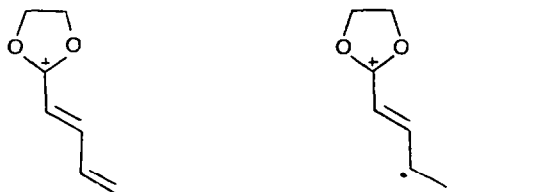
Composés	86	99	113	125	139	153	167	181	M
<u>1</u>	8	49	-	14	-	3	3	-	20
<u>2</u>	7	8	42	23	-	-	4	2	13
<u>3</u>	5	65	2	-	5	-	-	2	20
<u>4</u>	2	55	2	23	-	2	-	1	14
<u>5</u>	8	49	-	12	-	-	-	1	28
<u>6</u>	6	60	4	-	12	-	-	1	17
<u>7</u>	3	52	4	-	7	-	-	-	20
<u>8</u>	2	74	6	5	4	-	-	3	6
<u>9</u>	2	50	3	-	5	-	-	-	6

utilisé pour étudier les ions formés par collisions est l'hélium.

Le diagramme énergie/trajet réactionnel correspondant aux fragmentations A et B du composé 1 a été établi (Fig. 3).

Les enthalpies standards de formation des ions moléculaires isomères et des ions fragments ont été évaluées en combinant les résultats obtenus par une méthode de calcul d'énergie des orbitales moléculaires (MINDO/3)⁶ et par une méthode thermodynamique.⁷

Les calculs utilisant la méthode MINDO/3 ont été effectués pour les ions intervenant lors de la décomposition des éthylène-acétals de la cyclopentanone et de la cyclohexanone.⁸ Ils sont complétés ici par une estimation de la contribution au ΔH_f° apportée par le squelette hydrocarboné. Le ΔH_f° (1) par exemple est calculé à partir de la valeur de 80 kcal mol⁻¹ obtenu pour l'éthylène-acétal de la cyclohexanone.⁸ Le remplacement de



$$\Delta H_f^\circ = 78 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ = 82 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Schema 1.

deux groupements CH₂ par le cycle supplémentaire conduit⁷ à: ΔH_f° (1) = 80 - 13 = 67 kcal mol⁻¹. Pour les ions de type g ou [B]⁺, deux calculs MINDO/3 ont été effectués de façon à préciser l'influence de la conjugaison sur les ΔH_f° .

Les valeurs des énergies d'activation des réactions de transfert d'atomes d'hydrogène sur un carbone radicalaire ont été estimées à partir de données expérimentales.^{9,10} Les énergies relatives aux transferts 1-5 ou 1-6 ont été considérées comme négligeables. Les énergies des transferts 1-4 ont été prises égales à 12 kcal mol⁻¹. Les réactions de transfert 1-2 ou 1-3 d'atomes d'hydrogène ont des énergies d'activation bien supérieures: il a été montré expérimentalement qu'elles ne produisent pas lors de la fragmentation des cétals des cétones monocycliques.¹¹

Le profil réactionnel représenté Fig. 3 permet de mettre en évidence plusieurs phénomènes fondamentaux: (a) les premières étapes de la fragmentation sont exothermiques; (b) les processus d'isomérisation de [M]⁺ conduisant aux échanges d'hydrogène ou à des transpositions ont des états de transition inférieurs au ΔH_f° des états finals correspondants aux ions [A]⁺ ($m/z = 99$) et [B]⁺ ($m/z = 125$); (c) certaines structures intermédiaires se fragmentent selon des réactions compétitives de rupture ou d'isomérisation.

A haute énergie, les réactions de ruptures ayant une plus forte énergie d'activation mais un facteur entropique plus favorable, sont plus rapides: dans le spectre à 70 eV les ruptures "directes" sont dominantes.

A basse énergie, au contraire, les isomérisations et les fragmentations de plus basse énergie d'activation sont privilégiées. Les spectres de fragmentations unimoléculaires des ions métastables ainsi que les spectres de décompositions induites par collisions apportent précisément des résultats complémentaires concernant ces deux processus.

Isomérisation des ions moléculaires de faible énergie interne (Spectres CA)

Les décompositions induites par collisions (CA) des composés 1-9 produisent essentiellement l'ion [B]⁺, la seule exception étant le composé 2 pour lequel l'ion [A]⁺ prédomine. Cette différence de comportement s'explique aisément par les valeurs ΔH_f° des fragments. Si l'on compare les composés 1 et 2, le ΔH_f° des fragments [A]⁺ ($m/z = 99$) + C₇H₁₃ provenant de 1 est égal à 80 kcal mol⁻¹ tandis que le ΔH_f° ([A]⁺ + C₇H₁₃) provenant du composé 2 est voisin de 68 kcal mol⁻¹. Cette stabilisation de l'état final correspond, compte tenu de la différence des ΔH_f° des états initiaux, à un abaissement de l'énergie d'activation de l'ordre de 5 kcal mol⁻¹.

La prédominance du pic [B] sur le pic [A], l'inverse est observé dans le spectre des fragmentations unimoléculaires, peut se justifier de la manière suivante: les ions moléculaires avant activation sont constitués d'ions stables et d'ions métastables encore non décomposés. Parmi ces derniers, ceux qui existent en plus grand nombre sont nécessairement les ions intermédiaires qui préfigurent la formation des ions [B]⁺. Après collision, ces ions se fragmentent rapidement en ions [B]⁺. Dans le

cas du composé **2**, l'abaissement relatif du niveau d'énergie des fragments ($[A]^+ + C_7H_{13}$) est tel que l'ion g ne peut plus être présent en quantité suffisante avant collision.

Les échanges d'hydrogènes avant fragmentation confirment l'existence d'ions intermédiaires stables. Les spectres des composés marqués (Tableau 3) indiquent que la formation des différents ions est précédée d'un échange important des divers hydrogènes, tout particulièrement des hydrogènes portés par des carbones secondaires ou tertiaires. Ce phénomène est aussi observé dans les spectres des éthylène-acétals de cétones monocycliques,¹¹ il a aussi été décrit dans le cas des amines stéroïdiques.¹²

Ainsi dans le composé **1a** le pic $m/z = 125$ n'est que partiellement déplacé à $m/z = 126$.

Les réactions d'échanges d'hydrogènes passent donc par des états de transition d'énergie inférieure à celle de l'état de transition conduisant à l'ion $[A]^+$ ou à l'ion $[B]^+$. Ceci est conforme aux prédictions qui peuvent être faites à partir du diagramme énergétique de la Fig. 3.

Les spectres CA mettent aussi en évidence la présence de structures transposées de l'ion moléculaire. Les spectres de décomposition des ions dans la source ne comportent pas de pics traduisant de transpositions avec

rétrécissement de cycle.^{4,5} Par contre, le spectre CA du cétal **1** présente un pic $[B_\alpha]^+ m/z = 139$ qui se forme suivant un tel mécanisme (Figs. 2 et 4), l'ion $[1_\alpha]$ étant un intermédiaire de fragmentation. Ce pic $[B_\alpha]$ est déplacé à $m/z = 142$ dans le composé deutérié **1a**.

Dans le spectre du cétal **2**, le pic $[B_\alpha]^+$ est situé à $m/z = 153$. Il est déplacé à $m/z = 155$ dans celui du dérivé deutérié **2a** (Fig. 4). Le pic $m/z = 139$ présent dans le spectre du composé **3** a deux origines: (a) le pic $[B]$ formé par voie "directe" à partir de la structure initiale de M^{++} . Ce pic se trouve à $m/z = 139$ dans le spectre de **3a** et à $m/z = 142$ dans celui de **3b** (Fig. 4); (b) le pic $[B_\alpha]$, formé après transposition de M^{++} est situé à $m/z = 142$ dans le spectre de **3a** et à $m/z = 139$ dans celui de **3b** (Fig. 4, Tableau 3).

La présence du pic $[B_\alpha]$ indique que la transposition $1 \rightarrow 1\alpha$ s'effectue avec une faible énergie d'activation. Le chemin réactionnel (Fig. 3) indique en effet que la forme 1α a un ΔH_f^\ddagger peu supérieur à celui de l'état initial. Les ions ou les états de transition intermédiaires conduisant à 1α ont tous des ΔH_f^\ddagger inférieurs au ΔH_f^\ddagger de $[M]^+$.

L'existence des formes transposées α donne des informations complémentaires sur la structure de la molécule en localisant par exemple les substituants en position 7. Ainsi le pic $[B_\alpha]$ situé à $m/z = 139$ dans le spectre du

Tableau 3. Répartition des deutériums dans les spectres MIKE des composés marqués.

Composé	99	100	101	113	114	115	116	117	125	126	139	140	141	142	143	144	145	153	154	155	156	157	167	168	169	170	171	181	182	183	184	
1	100		70	30					100	100							100				100										100	
1a	30	50	20		11	18	51	20	47	53		10						14		36	50				22	49	29			77	11,5	11,5
	(38	46	15)						(43	57)										(50	50)				(20	44	36)					
3	100		72	28							83		17									100									100	
3b	71	29		44	22		25	9			24		71				5						20		80			7	15	78		
											(28		72)															(20		80)		
3a	62	38		14	22	23	33	9			42	16	7	23		3	9						32	13	19	35				49	51	

Tableau 4. Spectres MIKE des éthylène-acétals de décalones. Les intensités sont exprimées en % de la somme des pics indiqués dans le tableau.

Composés	99	113	114	125	126	127	128	139	153	167	181	autres
1	17	12	5	3				6	10	35	2	134(9)
2		45		1		8		1	4	26	7	142(1) 148(2) 195(1)
3	8	24	9				2	20	1	5	19	142(4) 148(4) 195(3)
4	21	8	2	14			3		18	1	8	148(12) 195(3) 122(11)
5	18	3		3		13	26	4	6	3	6	142(8) 148(5) 156(2) 195(1)
6	2	10	5		26			9	1	9	11	142(14) 154(2)
7	7	17	5		1		2	33	12	1	1	122(1) 156(1) 162(5) 100(3)
8	3	7				13	20	11	4	8	4	122(3) 142(6) 162(2) 100(1) 156(5)
9	5	2			28	8	15	4	2	4	6	142(6) 156(8) 162(3) 100(1)

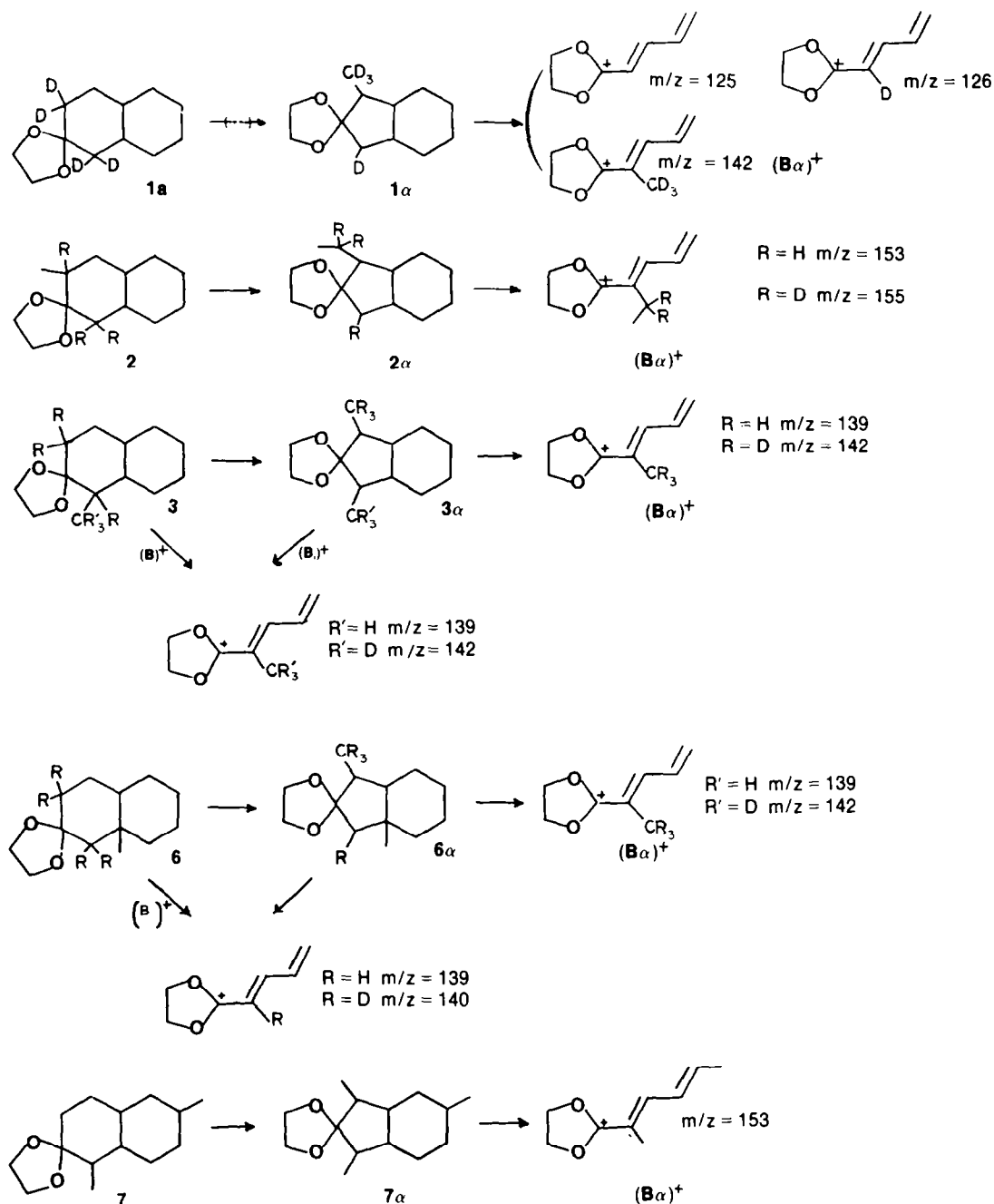


Fig. 4.

cétal 3 est déplacé à $m/z = 153$ dans celui du cétal 7 portant un groupe méthyle en position 7 (Fig. 4).

D'autres formes transposées conduisent à des pics de moindre intensité dans le spectre CA et seront discutées lors de l'analyse des spectres MIKE.

Les spectres CA présentent donc un double intérêt: d'une part, pour la détermination des structures, et d'autre part, pour la mise en évidence des processus d'isomérisation des ions moléculaires de basse énergie interne.

Fragmentations de plus faible énergie d'activation (Spectres MIKE)

Les fragmentations unimoléculaires des ions métastables permettent également de tester la validité du

diagramme énergétique présenté précédemment (Fig. 3). Les spectres MIKE des ions moléculaires (Tableau 4) correspondent en effet aux fragmentations de plus faibles énergie d'activation.

Le spectre MIKE du composé 1 s'interprète à l'aide des mécanismes "classiques" de fragmentation aussi bien à partir de l'ion moléculaire initial que de ses formes transposées 1α , 1β et 1γ (Fig. 2).

La structure initiale conduit aux ions $[A]^+$ ($m/z = 99$), $[B]^+$ ($m/z = 125$) et $[C]^+$ ($m/z = 153$). Compte tenu des échanges d'hydrogène précédant ces fragmentations, les spectres des composés marqués (Tableau 3) sont en accord avec les prédictions. Pourtant les formes moléculaires 1α , 1β et 1γ contribuent également à la formation de ces ions.

La présence de la forme transposée 1α est attestée par le pic $[B_\alpha]$ ($m/z = 139$) déplacé pour 90% à $m/z = 142$ dans le spectre du composé deutérié 1α .

La transposition en forme hydrindanique 1γ est à l'origine du pic intense $[M - 29]$, $[A_\gamma]$. En effet, les pics correspondants dans les spectres des dérivés méthylés 2 , 3 et 4 indiquent que le radical éthyle éliminé comporte les carbones 3 et 4.

La formation de ce pic s'accompagne d'un très fort échange d'hydrogènes mais les intensités respectives des pics $m/z = 169$, 170 et 171 dans le spectre du composé 1α montrent que trois deutériums demeurent dans l'ion formé, ce qui est en accord avec le mécanisme proposé.

De plus, le spectre du cétal de l'hydrindanone 1γ présente, comme celui du cétal 1 , un pic $[M - 29]$ très intense à bas voltage, dont le mécanisme de formation est représenté sur la Fig. 2.

L'isomérisation conduisant à la forme 1β apporte une interprétation simple de la formation de l'ion $[A_\beta]^+$ ($m/z = 113$, Fig. 5). Sur le spectre du composé 1α le pic $m/z = 113$ est principalement déplacé à $m/z = 116$, les échanges préalables d'hydrogènes expliquent la présence des pics $m/z = 114$ et 115 . Cette transposition se retrouve dans les spectres des cétales d'hydrindanones (Fig. 5); les

pics intenses $m/z = 99$ et $m/z = 113$ s'interprètent de façon analogue.

La comparaison des spectres à 70 eV et des spectres d'ions métastables montre le rôle déterminant des facteurs thermodynamiques dans ces derniers.

En effet, à haute énergie, les réactions d'isomérisation ayant un facteur entropique défavorable sont moins rapides que les réactions de rupture des ions intermédiaires. Par exemple, la rupture initiale de la liaison C_2-C_3 donne l'ion $[125]^+$ (Fig. 1).

À basse énergie, la réversibilité des réactions d'isomérisation due à leur faible énergie d'activation favorise les ruptures conduisant aux états finals les plus stables.

Pour un type d'ion fragment déterminé, le pic correspondant sera d'autant plus intense que l'ion est plus substitué donc plus stable: on observe en effet $[99]^+ < [113]^+ < [167]^+$ et $[125]^+ < [139]^+$.

Aussi bien le schéma général de décomposition des éthylène-acétals des décalones-2 (Figs. 2, 4 et 5) que le diagramme énergétique correspondant (Fig. 3) apportent une explication cohérente à l'ensemble des résultats expérimentaux. Le rôle des facteurs énergétiques qui se dégage nettement dans l'interprétation des spectres MIKE

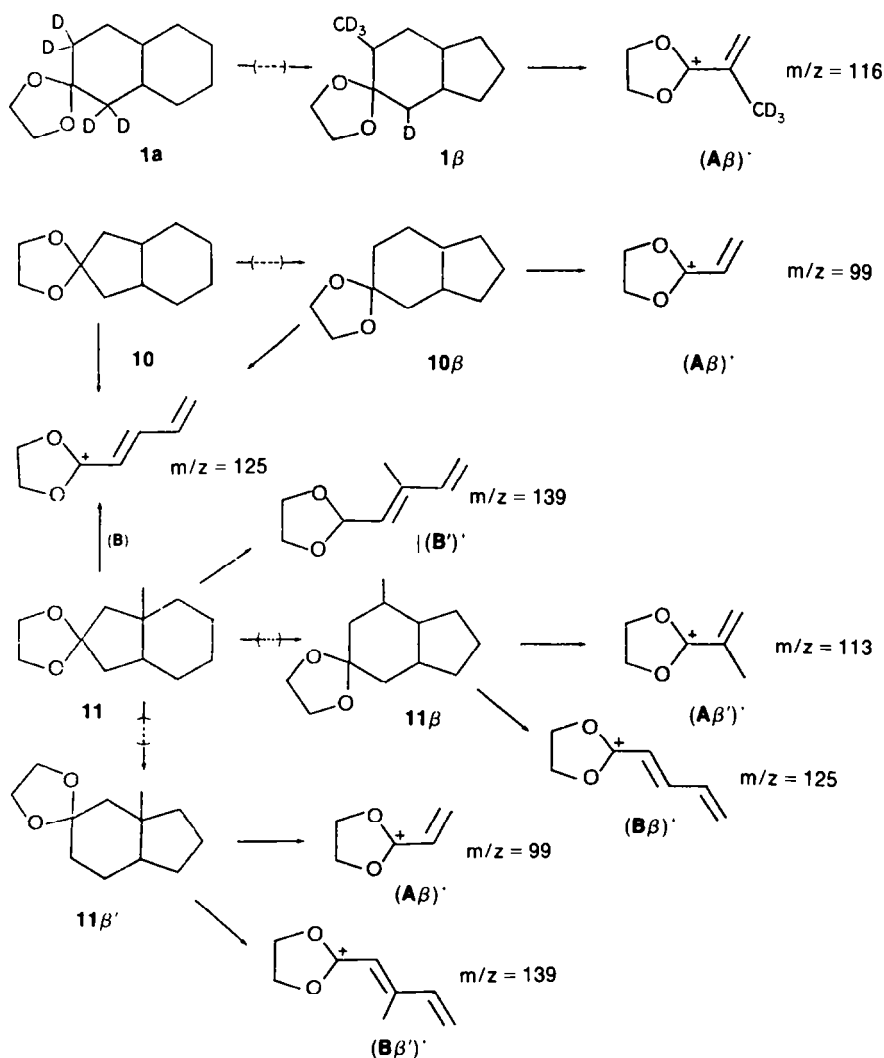


Fig. 5.

permet également de compléter cette étude sous un aspect plus fonctionnel: le nombre et la position des substituants introduisent des différences significatives sur les spectres d'ions métastables.

Etude comparative des spectres de décomposition unimoléculaire des ions métastables

Il vient d'être démontré que l'ensemble des fragmentations des ions moléculaires 1-9 recouvre des processus complexes d'isomérisation avec ou sans transfert d'hydrogènes. La présence d'un substituant modifie la disposition énergétique relative des différents états (initial, intermédiaire, final) et de ce fait entraîne des modifications profondes tant sur la position que sur l'intensité des pics des spectres MIKE (Tableau 4). Ainsi le pic $m/z = 113$ est particulièrement intense dans le spectre du composé 2 pour lequel le groupement méthyle est en position 3. Les pics $m/z = 113$ et $m/z = 139$ sont les plus importants des spectres des composés méthylés en position 1 (composés 3 et 7).

Les pics $m/z = 127$ et $m/z = 128$ caractérisent la présence d'un méthyle en position 5 (composés 5, 8 et 9), le pic $m/z = 126$ celle d'un méthyle en position 10 (composés 6 et 9).

Ethylène-acétal de la méthyl-3 décalone-2 (2)

Le méthyle en position 3 stabilisant l'ion $[A]^+$ abaisse le ΔH_f^\ddagger de l'état final correspondant. Aussi le rapport des intensités $[A]^+/[B]^+$ est de 45 dans ce composé et de 5,6 seulement dans le cétal 1.

La faible valeur de l'énergie d'activation de la rupture "directe" $[M]^+ \rightarrow [A]^+$ a pour conséquence de diminuer les intensités de tous les autres pics et d'abaisser les taux d'isomérisation et de transposition.

En particulier, les intensités des pics $m/z = 167$ ($[C]$ et $[A_\gamma]$) $m/z = 153$ ($[B_\alpha]$) et $m/z = 127$ ($[A_\beta]$) sont très faibles: les énergies d'activation nécessaires à la formation des ions transposés 2α , 2β ou 2γ sont voisines de celles nécessaires pour former l'ion A^+ (Fig. 4).

Ethylène-acétal de la méthyl-1 décalone-2 (3)

Le méthyle stabilise l'ion $[B]^+$, ce qui abaisse le ΔH_f^\ddagger de l'état final correspondant. Toutefois cet abaissement est de l'ordre de 3 à 10 kcal mol⁻¹ et ne suffit pas à placer

ce niveau en dessous du ΔH_f^\ddagger de l'état final de l'ion $[A]^+$.

En conséquence, les diverses réactions d'isomérisation ont des énergies d'activation inférieures à celle de la réaction de rupture énergétiquement la plus favorisée. La stabilisation de $[B]^+$ a pour conséquence l'intensité particulièrement forte du pic $m/z = 139$.

D'après les composés marqués, ce pic provient également en partie de la forme 3α comme dans le spectre CA (Tableau 4, Fig. 4).

L'étude du déplacement du pic $m/z = 113$ dans les composés marqués $3a$ et $3b$ confirme la présence de formes transposées β et β' (Fig. 6).

En effet, dans le dérivé $2b$, le pic $m/z = 113$ n'est que partiellement déplacé à $m/z = 116$ et demeure principalement à $m/z = 113$. Ce résultat exclut la formation "directe" du pic étudié à partir de la forme initiale 3. Il indique également que la forme α n'est pas obligatoirement un intermédiaire dans le processus conduisant aux formes β et β' (Fig. 6). Une telle hypothèse supposerait des pics $[113]$ et $[116]$ égaux. Il y a donc ouverture de l'ion 3 donnant l'ion intermédiaire f. Celui-ci peut se recycliser en forme α ou en forme β .

L'ion $[113]^+$ ($[A_\beta]^+$ et $[A_\beta']^+$) est stabilisé par le méthyle. Le ΔH_f^\ddagger de l'état final correspondant est du même ordre que celui des formes 3β et $3\beta'$: cet ion est particulièrement abondant.

Ethylène-acétal de décalones méthylées en position 7

Dans le composé 4 le pic $[B]$ est situé à $m/z = 125$. Par rapport au cétal 1, le méthyle stabilise l'état final de l'ion $[B]^+$ de 4 kcal mol⁻¹ du fait du caractère secondaire du radical formé dans l'état final. Le pic $[B_\alpha]^+$ est déplacé à $m/z = 153$ (l'ion correspondant est stabilisé par les deux méthyles).

Les deux pics $[B]$ et $[B_\beta]$ sont donc plus intenses dans le cétal 4 que dans le cétal 1. Les mêmes différences peuvent être observées entre les composés 3 et 7.

Ethylène-acétals de décalones méthylées en position 5 (5, 8 et 9)

Les cétales 5, 8 et 9 méthylés en position 5 sont caractérisés par des pics intenses à $m/z = 127$ et $m/z = 128$, déplacés à $m/z = 130$ et 131 dans les composés deutériés en α .

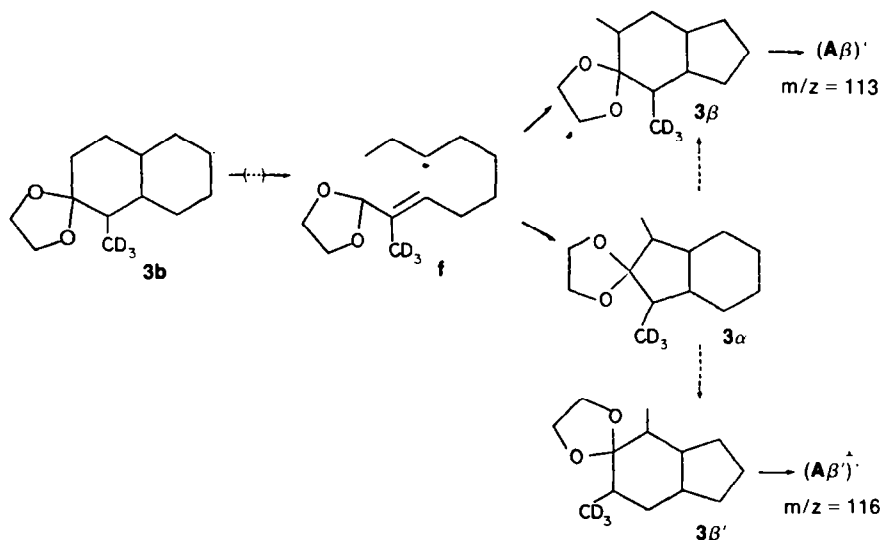


Fig. 6.

Ces pics découlent de la transposition en forme de type β . La grande stabilité de l'ion $[A_\beta]^+$ substitué par deux méthyles explique la forte intensité du pic à $m/z = 127$. L'ion $m/z = 128$ a sans doute la structure représentée Fig. 7.

beaucoup plus simple que le spectre enregistré à 70 eV. Par contre, quand la première étape de la fragmentation est exothermique et que les réactions d'isomérisation ont une faible énergie d'activation, le spectre MIKE permet de mettre en évidence des formes transposées de l'ion

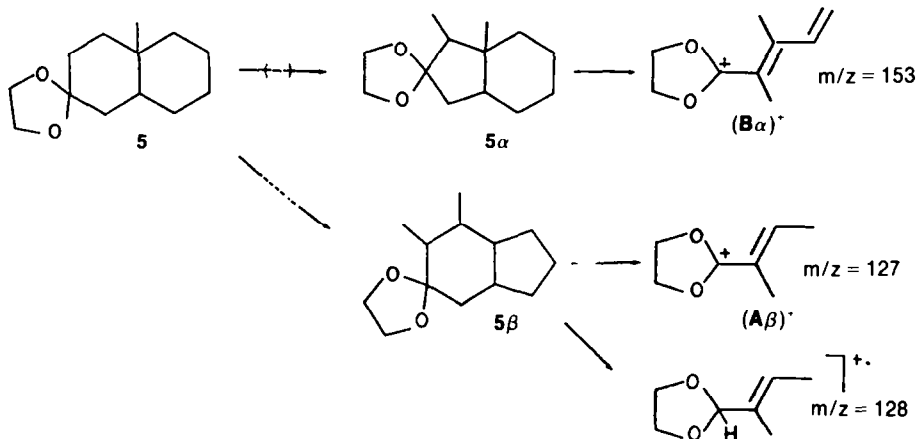


Fig. 7.

Ethylène-acétals de décalones méthylées en position 10 (6 et 9)

Le pic $m/z = 126$ est caractéristique de ce type de composé (6,9). Les composés deutériés en α montrent qu'un hydrogène de la position 1 et un hydrogène du groupe méthyle sont transférés lors de la formation de l'ion correspondant.

Le ΔH_f^\ddagger de cet ion conduit à une valeur très faible du ΔH_f^\ddagger de l'état final ($\approx 68 \text{ kcal mol}^{-1}$). Toutefois l'étape lente de la réaction $[M]^+ \rightarrow [126]^+$ est sans doute la formation de l'ion radical dont le ΔH_f^\ddagger est le plus élevé (Fig. 8).

moléculaire et leurs fragmentations éventuelles. Les informations fournies par le spectre MIKE sont alors beaucoup plus riches.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les éthylène-acétals sont préparés selon la méthode classique en faisant réagir l'éthylène glycol (éventuellement $\text{DO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OD}$ dans le cas de produits deutériés) en présence d'acide paratoluène sulfonique sur les décalones correspondantes. Les différentes synthèses utilisées pour obtenir les produits étudiés sont portées sur la Fig. 9.

L'annélation de l'énamine d'une cyclohexanone de type I (Fig. 9) et de la méthylvinylcétone conduit à un produit bicyclique de

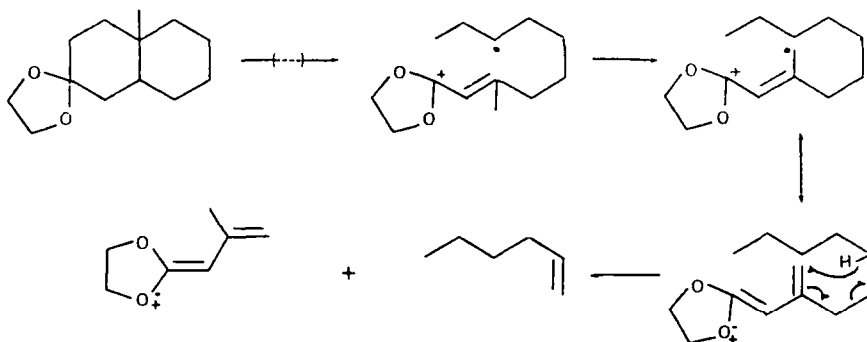


Fig. 8.

CONCLUSION

L'ensemble de ce travail démontre l'intérêt de l'utilisation de techniques complémentaires afin de préciser un mécanisme de fragmentation.

Par ailleurs, si une interprétation rationnelle des spectres enregistrés à 70 eV est difficile du fait du jeu simultané des facteurs énergétiques et cinétiques, le profil réactionnel permet par contre de prévoir les mécanismes de fragmentation des ions moléculaires ne se décomposant pas dans la source.

Dans les réactions où les ΔH_f^\ddagger des différents états intermédiaires et de l'état final sont très supérieurs à celui de l'état initial, le spectre MIKE est le plus souvent

type II.¹³ Ces produits de type II réduits par le lithium dans l'ammoniac¹⁴ conduisent à des décalones de type III et par suite aux produits 1, 4 et 5.

La méthylation de ces produits de type II dans les conditions réductives précédentes (Li/NH_3) et en présence d'iode de méthyle (éventuellement deutérié)¹⁵ permet d'atteindre (après réaction avec l'éthylène glycol) les produits 3, 3b, 7 et 8. Enfin la méthylation en position 10 se fait par une addition sélective en 1-4 sur des octalones de type II. On fait réagir de l'iode de méthyle magnésium en présence d'acétate de cuivre selon les conditions de Marshall^{16,17} ce qui conduit à la méthyl-10 décalone-2 ou à la diméthyl-5,10 décalone-2 qui, après réaction du carbonyle, donne les éthylène-acétals 6 et 9. Les décalones-2 diversément méthylées sont deutériés en α par chauffage à reflux dans une solution à 10% de K_2CO_3 dans D_2O .¹⁸ Elles

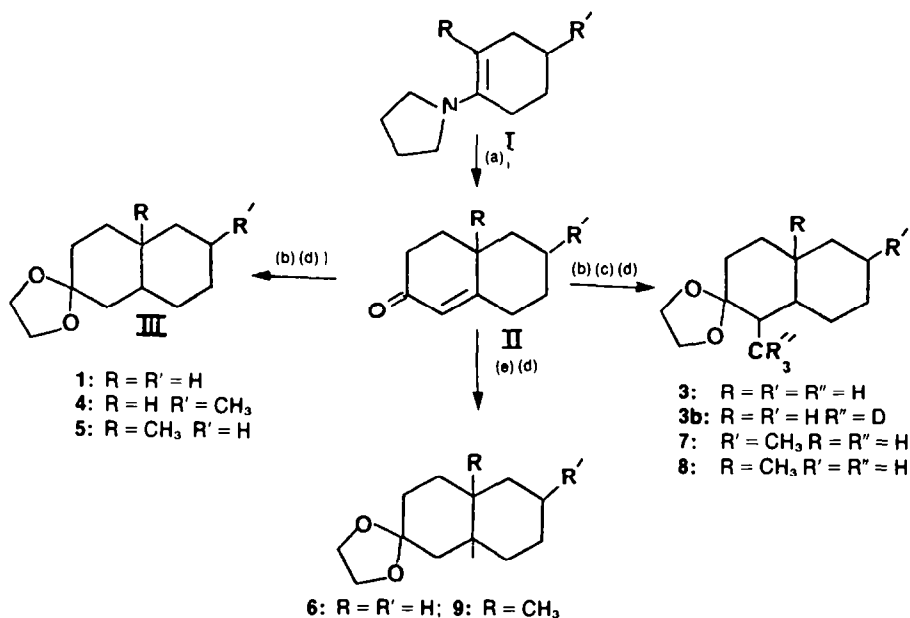


Fig. 9. (a) Methyl vinyl ketone; (b) Li/NH₃; (c) ICH₃ ou ICD₃; (d) (CH₂OH)₂, C₆H₆, pTsOH; (e) IMgCH₃, Cu(OAc)₂.

conduisent ensuite, après réaction avec (CH₂OD)₂ aux éthylène-acétals **2b**, **3c** et **6b**.

Les produits préparés ont été purifiés par chromatographie en phase gazeuse. L'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 permet de confirmer la stéréochimie de la jonction de cycle de ces composés.

Les spectres ont été mesurés sur un spectromètre de masse VG Micromass ZAB.2F. La tension d'accélération est de 8 kV et le courant de trappe est de 200 μA. La pression dans la source est de l'ordre de 10⁻⁷ Torr et la température de 170°. La résolution en masse est de l'ordre de 3000 (à 10% de vallée). Les spectres de collision sont effectués dans les mêmes conditions avec une pression dans la cellule telle que l'intensité du faisceau principal soit diminuée des deux tiers. Les spectres CA ont été enregistrés en portant la cellule de collision à un potentiel de -1 kV.

Remerciements—Nous remercions le Prof. T. Gäumann de nous avoir laissé accès au ZAB.2F de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, ainsi que le Fonds National Suisse pour son appui financier.

BIBLIOGRAPHIE

¹H. E. Audier, J. Bottin, A. Diara, M. Fetizon, P. Foy et W. Vetter, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2292 (1964).

²Z. Pelah, D. H. Williams, H. Budzikewicz et C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3722 (1964).

³H. E. Audier, M. Fetizon, J. C. Gramain, J. Schalbar et B. Waegel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1880 (1964).

⁴H. E. Audier, M. Fetizon et J. C. Tabet, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 274 (1974).

⁵H. E. Audier, M. Fetizon et J. C. Tabet, *Ibid.* **10**, 178 (1975).

⁶R. C. Bingham, M. J. S. Dewar et D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1285 (1975).

⁷S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*. Wiley, Londres (1968).

⁸G. Bouchoux, travail non publié.

⁹K. W. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6355 (1971).

¹⁰K. W. Watkins, *J. Phys. Chem.* **77**, 2938 (1973).

¹¹H. E. Audier, G. Bouchoux, M. Fetizon, P. Jaudon et J. C. Tabet, travail soumis pour publication.

¹²P. Longevialle et C. Marazano, *Org. Mass Spectrom.* **11**, 964 (1976).

¹³G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszcoviz et R. Terrel, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 207 (1963).

¹⁴H. Bruderlein, N. Dufort, H. Favre et A. J. Liston, *Can. J. Chem.* **41**, 2908 (1963).

¹⁵G. Stork, N. Goldman, R. V. Coombs et J. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 275 (1965).

¹⁶J. A. Marchall et R. A. Ruden, *J. Org. Chem.* **37**, 659 (1972).

¹⁷J. A. Marchall et R. A. Ruden, *Tetrahedron Letters* 2875 (1971).

¹⁸A. C. Cope et D. M. Gale, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3747 (1963).