

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Th. Wagner-Jauregg*, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 3213 (1930); *idem*, Liebigs Ann. Chemie **491**, 1 (1931); *K. Alder et al.*, Liebigs Ann. Chemie **565**, 130 (1949), **585**, 97 (1954); *Th. Wagner-Jauregg, G. Häusler & A. Demolis*, Experientia **22**, 288 (1966). Weitere Literatur bei *H. Krauch & W. Kunz*, Reaktionen der organ. Chemie, 3. Auflage, S. 620, Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg 1966.
- [2] *R. M. Acheson, M. W. Foxton & A. R. Hands*, J. chem. Soc. (C) **1968**, 387.
- [3] Schweizer Patentanmeldung der Siegfried AG, Zofingen (Erfinder: *Th. Wagner-Jauregg & Q. Ahmed*), eingereicht am 11. März 1971. Vorläufige Mitteilung: *Chimia* **25**, 227 (1971); die dort angegebene Strukturformel **10** ist durch die Formel **9d** vorliegender Arbeit zu ersetzen.
- [4] Schweizer Patentanmeldung der Siegfried AG, Zofingen, vom 25.3.1970 (Erfinder: *Th. Wagner-Jauregg & L. Zirngibl*), s. auch *L. Zirngibl, Th. Wagner-Jauregg, E. Pretsch et al.*, Tetrahedron **27**, 2203 (1971); *L. Zirngibl*, Tetrahedron Letters **1971**, 4189.
- [5] *S. F. Dyke, M. Sainsbury, D. W. Brown & R. D. J. Clipperton*, Tetrahedron **26**, 5969 (1970).
- [6] *J. F. Scully & E. V. Brown*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6329 (1953); *W. Davies & Q. N. Porter*, J. chem. Soc. **1957**, 4957, 4961.
- [7] *W. E. Noland*, J. org. Chemistry **28**, 884 (1963); *J. M. Weinmann*, Dissertation Abstr. **25**, 1588 (1964); *D. Beck & K. Schenker*, Helv. **51**, 264 (1968).
- [8] *Th. Wagner-Jauregg*, Tetrahedron Letters **1967**, 1175.
- [9] *G. O. Schenck, W. Hartmann, S. P. Mansfeld, W. Metzner & C. H. Krauch*, Chem. Ber. **95**, 1642 (1962).

### 34. Etude par spectrométrie de masse de la fragmentation du cyclopentènediol-3,5-*trans*

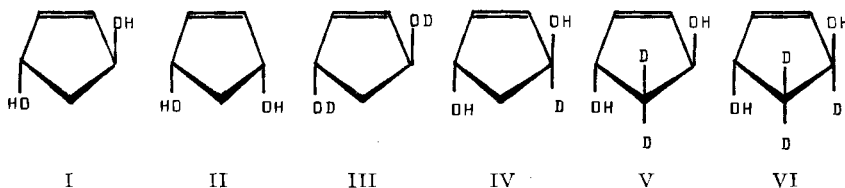
par **G. A. Singy** et **A. Buchs**

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

(19 X 72)

*Summary.* The decomposition modes of *trans* cyclopentene-3,5-diol under electron impact have been studied on deuterium labelled analogues. Fragmentation mechanisms are proposed.

Dans le cadre de l'étude de la fragmentation de cyclopentane-polyols [1], nous avons synthétisé une série de cyclopentènediols-3,5-*trans* deutériés en vue de préparer ensuite des cyclopentane-diols-1,3 et -tétrols marqués. Le présent mémoire décrit une étude de la fragmentation des cyclopentènediols-3,5-*trans* (I) et *cis* (II)<sup>1)</sup>, effectuée à l'aide des composés *trans* marqués III, IV, V et VI.



<sup>1)</sup> Vu la ressemblance qualitative des spectres de masse des stéréoisomères *cis* et *trans*, seule la fragmentation du diol *trans* a été étudiée en détail.

## 1. Partie expérimentale

**1.1. Préparation des composés deutériés.** – 1.1.1. *Cyclopentène-1-ol-3-(D<sub>1</sub>-3), -(D<sub>2</sub>-4,4) et -(D<sub>3</sub>-3,4,4)*. Du cyclopentène-1-ol-3, préparé selon une méthode décrite par Alder & Flock [2], a été oxydé en cyclopentène-1-one-3 par l'acide chromique selon la technique de Brown & Garg [3]. Pour la deutériation, 20 g de cette cétone ont été dissous dans 30 ml de D<sub>2</sub>O contenant 50 mg de CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D et récupérés après 8 jours de repos à 25°, par extraction à l'éther et distillation. Après 3 opérations de ce genre les spectres de masse montraient l'incorporation de deutérium suivante: 5% D<sub>1</sub>, 80% D<sub>2</sub> et 15% D<sub>3</sub>. L'examen du spectre de RMN, confirmait l'échange des atomes d'hydrogène de C(4). Rendement: 61,5% (12,6 g). Cette cyclopentène-1-one-3-(D<sub>2</sub>-4,4) fut réduite par AlLiH<sub>4</sub> en cyclopentène-1-ol-3-(D<sub>2</sub>-4,4) et par AlLiD<sub>4</sub> en cyclopentène-1-ol-3-(D<sub>3</sub>-3,4,4). Le cyclopentène-1-ol-3-(D<sub>1</sub>-3) a été obtenu par réduction de la cyclopentène-1-one-3 par AlLiD<sub>4</sub>.

1.1.2. *Cyclopentenediols-3,5-trans- et -3,4-trans deutériés*. Les divers cyclopenténols deutériés mentionnés ont été benzoylés, puis bromés par le N-bromosuccinimide selon la technique décrite par Cocu *et al.* [4]. Les composés suivants ont ainsi été obtenus: benzoyloxy-3-cyclopentène-(D<sub>1</sub>-3), -(D<sub>2</sub>-4,4), -(D<sub>3</sub>-3,4,4) et benzoyloxy-3-bromo-5-cyclopentène-(D<sub>1</sub>-3), -(D<sub>2</sub>-4,4), -(D<sub>3</sub>-3,4,4).

Il a été démontré [5] que l'action du benzoate d'Ag sur le benzoyloxy-3-bromo-5-cyclopentène conduit à la formation de 2 composés, le dibenzoyloxy-3,5-*trans*-cyclopentène (substitution allylique) et l'isomère -3,4-*trans* (substitution allylique avec migration de la double liaison). Ces deux substances ont été séparées par cristallisation fractionnée dans EtOH à 95%. Les structures des deux produits ont été confirmées par l'analyse de leur spectre de RMN. Les benzoyloxy-bromo-cyclopentènes deutériés ont ainsi fourni les dibenzoyloxy-3,5-*trans*-cyclopentènes-(D<sub>1</sub>-3), -(D<sub>2</sub>-4,4), -(D<sub>3</sub>-3,4,4) et les dibenzoyloxy-3,4-*trans*-cyclopentènes-(D<sub>1</sub>-4), -(D<sub>2</sub>-5,5), -(D<sub>3</sub>-4,5,5). Par débenzoylation au moyen de MeONa dans MeOH selon [6], et distillation, on a obtenu finalement les composés deutériés suivants: les cyclopentenediols-3,5-*trans*-(D<sub>1</sub>-3) (IV), -(D<sub>2</sub>-4,4) (V), -(D<sub>3</sub>-3,4,4) (VI) ainsi que les cyclopentenediols-3,4-*trans*-(D<sub>1</sub>-4), -(D<sub>2</sub>-5,5), -(D<sub>3</sub>-4,5,5)<sup>2)</sup>. Le spectre de masse du cyclopentenediol-3,5-*trans*-(D<sub>2</sub>-O(C(3)),O(C(5))) (III) a été obtenu après introduction simultanée, dans le réservoir du spectromètre, du diol non marqué et de D<sub>2</sub>O. Le déplacement total à *m/e* 74 de l'ion [M-CO]<sup>+</sup> nous a permis de constater que l'échange était complet. La pureté isotopique des cyclopentenediols-3,5-*trans* deutériés IV, V et VI est indiquée dans le tab. 1.

Tableau 1. Pureté isotopique des cyclopentenediols-3,5-*trans* deutériés

Diol	Nombre théorique de D par molécule	Mol.-% à			
		0	1	2	3
IV	1	1	99	0	0
V	2	0	5	87	8
VI	3	0	0	5	87

**1.2. Enregistrement des spectres de masse.** – Les spectres à basse résolution ont été enregistrés avec un spectromètre Varian CH-4 à 12 eV<sup>3)</sup> et à 70 eV (temp. système d'introduction: 100°, temp. source d'ionisation: 200°). Les spectres à haute résolution ont été obtenus avec un instrument Varian SM-1-B (introduction directe, pouvoir de résolution  $M/\Delta M$ : 10000).

**2. Résultats et discussion.** – Les spectres de masse des composés I, II et III d'une part et ceux des dérivés IV, V et VI d'autre part, à 70 eV et à 12 eV, sont rassemblés dans les fig. 1 et 2 respectivement.

2.1. *Eliminations de H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O et OH<sup>+</sup>*. Le signal donné par l'ion moléculaire M<sup>+</sup> à *m/e* 100 ne représente que 2% du pic de base, aussi bien à 12 eV qu'à 70 eV. L'ion

<sup>2)</sup> L'étude de la fragmentation du cyclopentenediol-3,4-*trans* fera l'objet d'une communication ultérieure.

<sup>3)</sup> Valeur nominale.

moléculaire se déshydrogène pour donner les ions  $[M - H]^+$ ,  $[M - 2H]^+$  et  $[M - 3H]^+$ . Ces réactions de déshydrogénation conservent à peu près la même importance, qu'on introduise le diol dans la source d'ionisation soit directement (temp. de la substance: 25°) soit par l'intermédiaire d'un réservoir chauffé à 100°. Les changements de masse que l'on observe dans les spectres de composés marqués montrent que lors de la formation de l'ion  $[M - H]^+$  c'est principalement un atome d'hydrogène de C(4), et dans une moindre mesure de C(3) et de C(5) qui est éliminé. La perte d'une molécule de H<sub>2</sub>O a lieu aussi bien à partir de M<sup>+</sup> qu'à partir de  $[M - H]^+$ , pour former respectivement les ions *m/e* 82 et *m/e* 81. La déshydratation de l'ion  $[M - H]^+$  est confirmée par la présence d'un pic métastable à  $m^* = 66,25$ . Un autre pic métas-

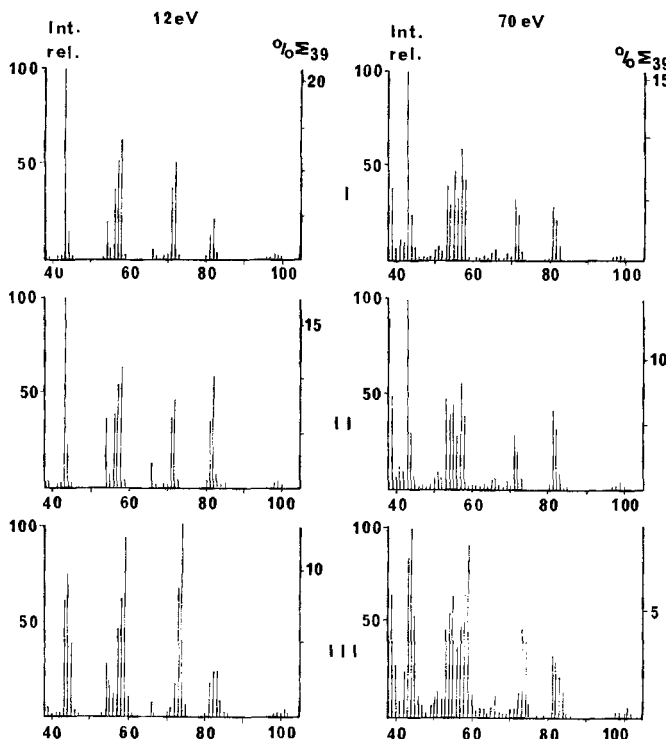


Fig. 1. Spectres de masse des diols I, II et III (12 et 70 eV)

table à  $m^* = 80,0$  montre que l'ion *m/e* 81, dont l'importance par rapport à l'ion *m/e* 82 diminue quand on passe de 70 eV à 12 eV, provient aussi de la déshydrogénation de l'ion  $[M - H_2O]^+$ .

La présence, dans le spectre du dérivé III, d'un ion *m/e* 83 en concentration importante en plus des ions *m/e* 81  $[M - H - D_2O]^+$ , *m/e* 82 et *m/e* 84  $[M - OD]^+$  montre que l'élimination de H<sub>2</sub>O ne se produit pas uniquement par interaction intramoléculaire des deux groupes hydroxyle, mais qu'elle affecte aussi les atomes d'hydrogène fixés sur les atomes de carbone. Ceci est confirmé par les résultats fournis par les spectres de IV, V et VI. On peut considérer principalement trois types d'éliminations,

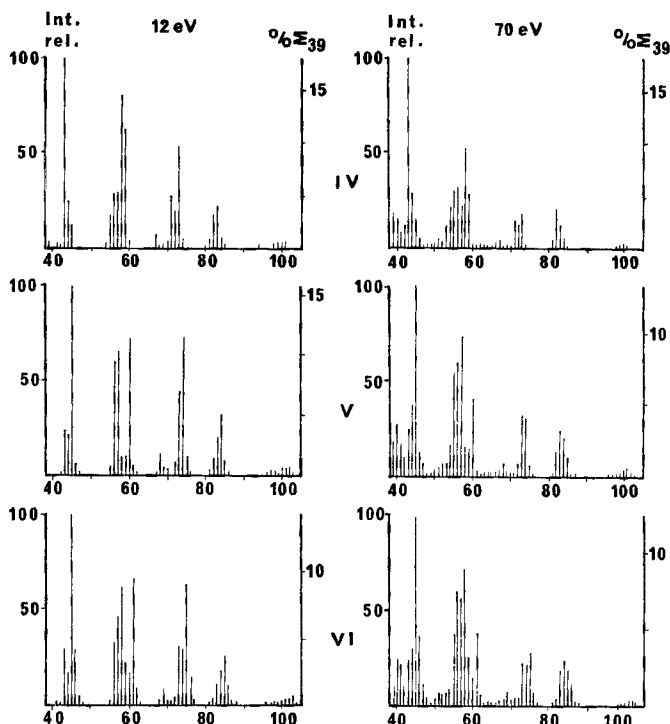


Fig. 2. Spectres de masse des diols IV, V et VI (12 et 70 eV)

à savoir: *A*: élimination entre les hydroxyles; *B*: élimination entre un hydroxyle et un atome H de C(3) (ou C(5)); *C*: élimination entre un hydroxyle et un atome H de C(4). L'importance relative de l'ion  $[M - 18]^+$  ( $[M - 19]^+$  dans le cas de III) dans le groupe des ions  $m/e$  81 et 82 pour I,  $m/e$  81 à 83 pour III et IV,  $m/e$  81 à 84 pour V et  $m/e$  82 à 85 pour VI doit être à l'image de la contribution de chacun des trois mécanismes *A*, *B* et *C* considérés. La distribution de ces contributions calculée par la méthode des moindres carrés à partir des résultats obtenus donne les valeurs indiquées dans le tab. 2. Un calcul de l'abondance relative de l'ion  $[M - H_2O]^+$ , basé

Tableau 2. Contribution des mécanismes A, B et C à la formation de  $[M - H_2O]^+$ 

	Contribution des mécanismes à $\Sigma$ 81 à $[M - 18]^a$ )				Importance relative des mécanismes (%)		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	$\Sigma$	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
12 eV	29	24	10	63	46	38	16
70 eV	17	19	6	42	40	45	15

<sup>a)</sup>  $[M - 19]$  pour le diol III.

sur les pourcentages d'élimination se produisant selon chacun des trois mécanismes, fournit les résultats rassemblés dans le tab. 3, qui sont en très bon accord avec les valeurs mesurées, aussi bien à 12 eV qu'à 70 eV. On remarquera que les contributions de chaque mécanisme sont à peu près pareilles à 12 eV et à 70 eV.

Tableau 3. Intensités relatives calculées et observées de  $[M - H_2O]^+$ 

Diol	[M - 18] <sup>a)</sup> Poids des mécanismes			Importance relative de [M - 18] <sup>a)</sup>				
	A	B	C	12 eV		70 eV		
				Mesuré	Calculé	Mesuré	Calculé	
I	82	1	1	1	63	63	42	42
III	83	0	1	1	35	34	26	25
IV	83	1	0,5	1	51	51	32	32
V	84	1	1	0	51	53	34	36
VI	85	1	0,5	0	44	41	28	26

a) [M - 19] pour le diol III.

Un calcul semblable pour la formation de l'ion  $m/e$  81 de I n'est pas réalisable; en effet, on ne peut distinguer des réactions telles que  $[M - H]^+ - H_2O$  et  $[M - H_2O]^+ - H$ , qui toutes deux contribuent à la formation de  $m/e$  81. La présence d'un signal important à  $m/e$  81 dans le spectre de III permet néanmoins de conclure que la déshydratation de l'ion  $[M - H]^+$  se fait principalement par l'interaction intramoléculaire des groupes OH. Outre les éliminations de H et de  $H_2O$  on observe aussi deux expulsions successives de OH $\cdot$  qui aboutissent aux ions à  $m/e$  83 et  $m/e$  66. Ces deux ions voient leur masse régulièrement déplacée dans les spectres des dérivés deutériés ce qui indique que seuls les atomes d'hydrogène des groupes OH $\cdot$  prennent part à ces éliminations.

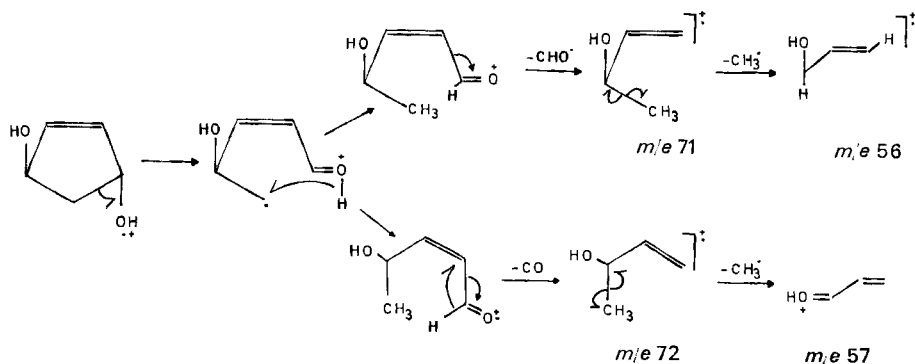
Le spectre du diol *cis* (II) est évidemment très semblable à celui du diol *trans* (I), aussi bien à 12 eV qu'à 70 eV. Les seules différences concernent les ions provenant des déshydrogénations et des déshydratations. Alors que dans le spectre du diol *trans*, enregistré à 70 eV, l'ion  $[M - H - H_2O]^+$ , à  $m/e$  81, est plus abondant que l'ion  $[M - H_2O]^+$ , le contraire se produit avec le dérivé *cis*. Il est probable que la conformation *cis* des groupes OH $\cdot$  favorise l'élimination de  $H_2O$  entre eux, peut-être par formation d'un état de transition à 6 atomes. A 12 eV la distribution des pics de la région considérée est la même pour les deux isomères, mais l'importance relative des pics est plus grande pour le dérivé *cis*, notamment en ce qui concerne les ions à  $m/e$  81 et 82.

2.2. *Élimination de CO et de CHO $\cdot$* . La perte du radical CHO $\cdot$  est confirmée par un pic métastable à  $m^* = 50,48$ . Dans les spectres des diols III et V,  $m/e$  71 voit sa masse déplacée à  $m/e$  73. Le déplacement à  $m/e$  72 n'est que partiel (50%) dans le spectre de IV et, dans le spectre de VI, l'ion  $m/e$  71 de I se trouve réparti à peu près également entre  $m/e$  73 et  $m/e$  74. Seuls sont donc éliminés les H portés par C(3) ou C(5).

L'ion  $[M - CO]^+$  doit être formé selon un mécanisme analogue à celui postulé pour la formation de  $m/e$  71. Cette hypothèse est basée sur la perte d'un radical CH $_3$  $\cdot$  par  $m/e$  72 donnant l'ion C $_3$ H $_5$ O $^+$  à  $m/e$  57, avec des déplacements de masse, pour cet ion, qui sont en accord avec le mécanisme proposé pour la formation de  $m/e$  72. Des mécanismes qui tiennent compte de ces résultats sont illustrés dans le schéma 1.

2.3. *Ions de la région m/e 53 à m/e 58*. La composition des ions  $m/e$  53 à  $m/e$  58 du diol I, mesurée à 70 eV, est donnée dans le tab. 4. Il n'est pas possible de tirer des conclusions claires sur la formation des ions C $_4$ H $_5^+$ , C $_4$ H $_6^+$  et C $_4$ H $_7^+$ . Aucun pic métastable n'est associé à leur formation et les changements de masse dans les spectres

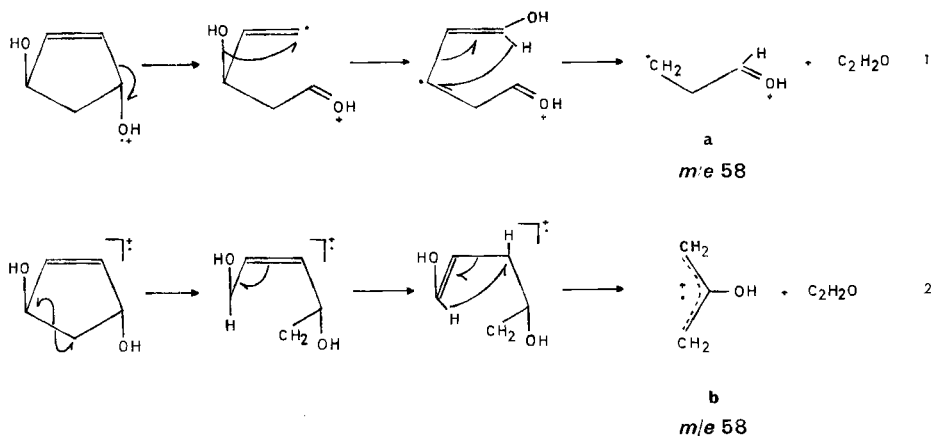
Schéma 1

Tableau 4. Composition des ions  $m/e$  53 à  $m/e$  58

$m/e$	53	54	55	56	57	58
	$C_4H_5$ (100%)	$C_4H_6$ (88%)	$C_4H_7$ (32%)	—	—	—
	—	$C_3H_2O$ (12%)	$C_3H_3O$ (68%)	$C_3H_4O$ (100%)	$C_3H_5O$ (100%)	$C_3H_6O$ (100%)

des diols deutériés sont difficiles à interpréter. En revanche, les déplacements de masse pour les ions  $C_3H_4O^+$ ,  $C_3H_5O^+$  et  $C_3H_6O^+$  sont plus nets. Lors de l'expulsion du fragment neutre  $C_2H_2O$ , qui aboutit à la formation de  $m/e$  58, seuls un atome H hydroxylique et un atome H de C(1) (ou de C(2)) sont éliminés; dans les spectres à 12 eV,  $m/e$  58 est déplacé totalement à  $m/e$  59 pour les diols III et IV, à  $m/e$  60 pour le diol V et à  $m/e$  61 pour le diol VI. Deux mécanismes en accord avec ces résultats sont illustrés dans le schéma 2. Ils font intervenir un état de transition à 4 atomes avec transfert du groupe OH et d'un atome H, ou d'un atome H seulement. Sans

Schéma 2



marquage avec l'isotope  $^{13}\text{C}$  il est impossible de savoir si le fragment neutre  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$  emporte les deux atomes de carbone éthyléniques C(1) et C(2) (mécanisme 1) ou un seul (mécanisme 2).

L'ion  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$  à  $m/e$  57 provient de la perte d'un radical  $\text{CH}_3$  par l'ion  $[\text{M} - \text{CO}]^+$ , comme le confirme un pic métastable à  $m^* = 45,16$ . Les éliminations de méthyle, deutérié ou non, que l'on peut mettre en évidence à l'aide des pics métastables sont rassemblées dans le tab. 5. Ces résultats, associés aux déplacements de masse observés, indiquent que le radical  $\text{CH}_3$  éliminé emporte les deux atomes H de C(4) et un atome H hydroxylique. Ceci rend plausible la présence d'un groupe méthyle dans la structure de l'ion  $[\text{M} - \text{CO}]^+$  comme postulé dans le schéma 1.

Les spectres à 12 eV et les mesures en haute résolution montrent pour l'ion  $m/e$  56 des déplacements de masse analogues à ceux de l'ion  $m/e$  57. Aucun pic métastable n'accompagne la formation de  $m/e$  56, mais on peut admettre que cet ion a pour précurseur l'ion  $[\text{M} - \text{CHO}]^+$  (schéma 1).

Tableau 5. *Élimination d'un radical méthyle par  $[\text{M} - \text{CO}]^+$*

Diol	Pic métastable		$m_1 \rightarrow m_2$		Fragment éliminé	
	mesuré	calculé				
I	45,16	45,13	72	57	$\text{CH}_3$	
III	45,40	45,46	74	58	$\text{CH}_2\text{D}$	
IV	{	46,11	46,08	73	58	$\text{CH}_3$
		44,50	44,51	73	57	$\text{CH}_2\text{D}$
V		43,90	43,91	74	57	$\text{CHD}_2$
VI	{	44,84	44,85	75	58	$\text{CHD}_2$
		43,30	43,32	75	57	$\text{CD}_3$

2.4.  $m/e$  43. Cet ion donne le pic de base aussi bien à 12 eV qu'à 70 eV. La haute résolution montre qu'il s'agit uniquement de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ . Un pic métastable à  $m^* = 31,92$  indique que cet ion provient de la perte de  $\text{CH}_3$  par  $m/e$  58. Les pics métastables observés pour les divers diols deutériés sont donnés dans le tab. 6, avec les changements de masse mis en évidence dans les spectres enregistrés à 12 eV. On remarquera que le déplacement partiel à  $m/e$  44 (50%) dans le spectre du diol III ne peut être

Tableau 6. *Élimination d'un radical méthyle par  $m/e$  58 et changements de masse de  $m/e$  43*

Diol	Pic métastable		$m_1 \rightarrow m_2$		Fragment éliminé	% de $m/e$ 43 déplacé à : a)			
	mesuré	calculé				44	45	46	
I	31,92	31,88	58	43	$\text{CH}_3$	–	–	–	
III	{	31,33	31,34	59	43	$\text{CH}_2\text{D}$	50	–	–
		32,83	32,81	59	44	$\text{CH}_3$	–	–	–
IV		31,43	31,34	59	43	$\text{CH}_2\text{D}$	17 b)	–	–
V		33,76	33,75	60	45	$\text{CH}_3$	12 b)	68	–
VI		33,18	33,20	61	45	$\text{CH}_2\text{D}$	8 b)	57	17 b)

a)  $\pm 3\%$ .

b) Des pics métastables correspondant à ces éliminations n'ont pas pu être détectés.

imputé à une deutériation incomplète, car l'ion  $[M - CO]^+$  est totalement déplacé à  $m/e$  74. Les mécanismes 1 et 2 proposés dans le schéma 3 permettent d'expliquer les déplacements de masse principaux observés pour  $m/e$  43, soit 50% à  $m/e$  44 pour II, 25% à  $m/e$  44 pour IV, 100% à  $m/e$  45 pour V et 75% à  $m/e$  45 et 25% à  $m/e$  46 pour VI. Cependant, la formation de  $m/e$  43 et de  $m/e$  44 dans les spectres de V et de VI doit faire intervenir d'autres mécanismes: élimination de  $CH_3$  par la structure **b** de  $m/e$  58 (mécanismes 3 et 4 du schéma 3) ou perte de  $C_3H_5O^+$  par  $M^+$ , sans réarrangement (mécanisme 5).

Schéma 3

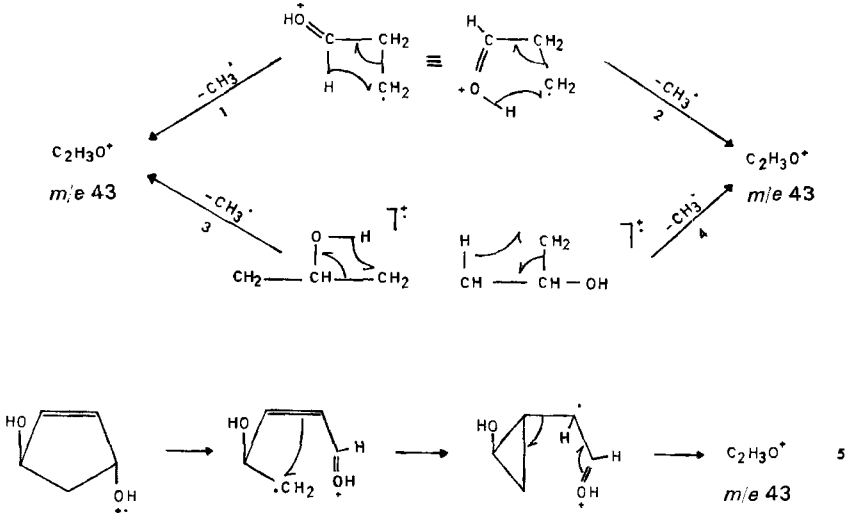
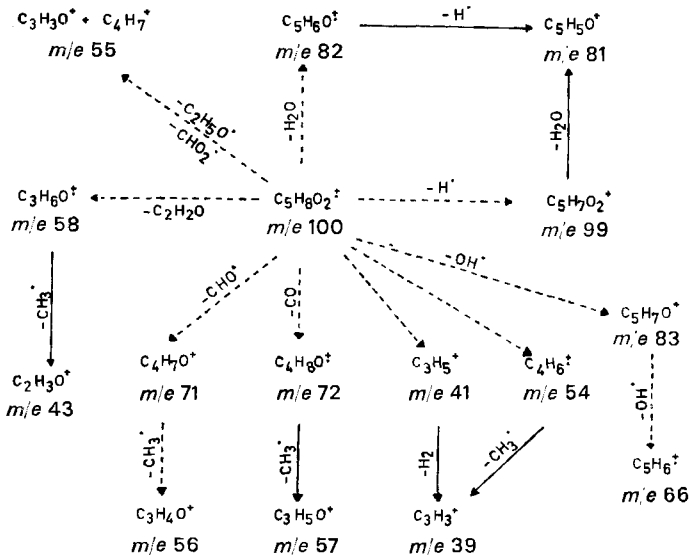


Schéma 4





2.5. *Résumé des modes de décomposition.* Les diverses fragmentations de I sont résumées dans le schéma 4. Les transitions qui sont confirmées par des pics métastables y sont indiquées en traits pleins. Les positions mesurées des pics métastables

Tableau 7. *Pics métastables dans le spectre du cyclopentènediol-3,5-trans (70 eV)*

$m_1$	100	99	82	72	58	54	41
↓							
$m_2$	71	81	81	57	43	39	39
$m^*$ mesuré	50,48	66,25	80,00	45,16	31,92	28,17	37,13
$m^*$ calculé	50,41	66,27	80,01	45,13	31,88	28,17	37,10

sont données dans le tab. 7. Dans ce tableau ne figurent que les pics métastables pour lesquels des transitions correspondantes ont été trouvées dans les spectres de *tous* les dérivés deutériés.

Nous remercions le Prof. *Th. Posternak* et ses collaborateurs, MM. les Drs *F. Cocu* et *G. Wolczunowicz*, qui ont mis à notre disposition les diols non deutériés ainsi que du matériel de laboratoire. Les spectres en haute résolution ont été enregistrés par Mme *F. Kloeti* et M. *W. Kloeti* que nous remercions également. Ce travail a été financé en partie par le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* auquel nous exprimons notre gratitude (subside No 2.478.71).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] *G. A. Singy & A. Buchs*, *Helv.* 54, 537 (1971).  
 [2] *K. Alder & F. H. Flock*, *Chem. Ber.* 89, 1732 (1956).  
 [3] *H. C. Brown & C. P. Garg*, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2952 (1961).  
 [4] *F. G. Cocu, G. Wolczunowicz, L. Bors & Th. Posternak*, *Helv.* 53, 739 (1970).  
 [5] *G. Wolczunowicz*, «Recherches dans la série des cyclitols dérivés du cyclopentane et du cyclopentène». Thèse No 1548, pp. 8, 44 et 51 (1971). Université de Genève.  
 [6] *F. G. Cocu & Th. Posternak*, *Helv.* 54, 1676 (1971).

### 35. The Nitrosation of Primary Aliphatic Diazocarbonyl Compounds: Formation of $\alpha$ -Carbonyl nitrile oxides

Preliminary communication<sup>1)</sup>

by **Hans Dahn**, **B. Favre**<sup>2)</sup> and **J.-P. Leresche**<sup>2)</sup>

Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne

(11. XII. 72)

*Summary.* Aqueous nitrosation of primary  $\alpha$ -carbonyl diazo compounds (ethyl diazoacetate, diazoacetone, diazoacetophenones) yields  $\alpha$ -carbonyl nitrile oxides, R—CO—CNO; their formation is demonstrated by 1,3-dipolar addition reactions.

The reaction of various nitrosating agents ( $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$ , mostly under non aqueous conditions) with ethyl diazoacetate has led to the formation of several products: ethyl dinitroacetate [1], ethyl furoxandicarboxylate (possibly formed by dimerisation

<sup>1)</sup> A detailed paper will be published in *Helv.*

<sup>2)</sup> From the doctoral theses of *B. Favre*, Lausanne 1971, and *J. P. Leresche*, Lausanne 1965.