

286. Recherches dans la série des cyclitols XLIV. Synthèses de cycloses dérivés du cyclopentane¹⁾

par **F. G. Cocu²⁾** et **Th. Posternak**

Laboratoire de Chimie Biologique et Organique Spéciale de l'Université, Genève

(9 X 72)

Summary. The conversion to free ketoses by transketalisation of ethylene-ketal and/or isopropylidene derivatives of polyhydroxy-cyclopentanones has been investigated. The preparation of 2,3-dihydroxy-cyclopentanone and of 2,3-dihydroxy-cyclopentenone has been described.

On connaît depuis longtemps des cycloses dérivés du cyclohexane, en particulier des inososes [1]. Par contre, les cycloses dérivés du cyclopentane ont été encore peu étudiés. Dans un mémoire antérieur [2], nous avons décrit la synthèse de quelques dérivés polyhydroxylés de la cyclopentanone et de la cyclopenténone dont le groupe carbonyle se trouve bloqué sous forme d'éthylène-cétal (dioxo-1,4-spiro[4,4]nonane-polyols). Leur configuration a été établie aussi bien par voie chimique que par spectroscopie IR. et RMN.

La conversion de ces substances, par hydrolyse du groupe éthylène-cétal, en composés cétoniques correspondants, comporte des difficultés. Signalons d'abord la grande sensibilité des produits formés à la chaleur et à l'oxydation. D'autre part, nous avons constaté que des réactions de β -élimination se produisent même chez les dérivés à groupe carbonyle protégé sous forme d'éthylène-cétal. Enfin, la présence de groupes hydroxyles libres en α par rapport au carbonyle favorise la tautomérie cétole-énediol avec isomérisation du produit de réaction.

Nous avons essayé d'abord la décétalisation de dérivés benzoylés tels que I–IV b, en raison de la facilité de séparation des composés cétoniques attendus. Après traitement de ces dérivés, benzoylés par l'acide perchlorique aqueux 3 N dans le tétrahydrofurane d'après [3] [4], ou par l'acide acétique aqueux à 10–30% à l'ébullition, ou encore par l'acide periodique dans le mélange acétone-eau selon [5], on a récupéré chaque fois le produit de départ. Dans des conditions plus énergiques, p.ex. par traitement à l'ébullition par H_2SO_4 ou HBr aqueux, il y a d'abord départ de groupes benzoyles et la réaction suit alors un autre cours. Ces essais montrent qu'en présence d'un groupe acyloxy voisin, l'éthylène-cétal est extrêmement résistant à l'hydrolyse.

Rappelons encore que des essais de bromation en α des dioxo-1,4-spiro[4,4]nonane-polyols perbenzoylés I et II n'ont pas abouti [2]. Le mécanisme de bromation des éthylène-cétals des cycloalcanones implique dans un premier stade la protonation d'un atome d'oxygène dioxolanique (XIX) suivie de l'ouverture du cycle avec formation d'un éther énolique (XX) [6] [7]; dans un deuxième stade, il y aurait attaque de

¹⁾ Toutes les substances asymétriques décrites dans ce mémoire sont sous forme racémique; on a supprimé dans le texte les désignations (\pm) ou DL.

²⁾ Adresse permanente: Département de Chimie Organique de l'Université de Bucarest.

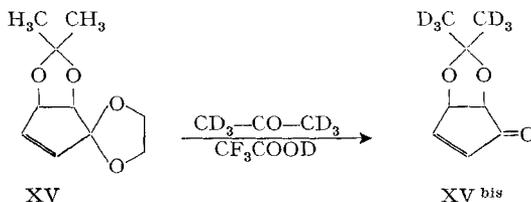
comportement, on pourrait admettre que l'ion oxonium analogue à XIX est stabilisé par la participation du groupe benzoyloxy voisin et que l'ouverture du cycle dioxolanique, avec formation d'un éther analogue à XX, est empêchée. Ce même type de participation du groupe voisin expliquerait également la grande stabilité en milieu acide du cycle dioxolanique substitué en α par un groupe benzoyloxy.

Dans certains essais de décétalisation en présence d'acide periodique, nous avons opéré sur des composés à OH protégés sous forme de dérivés O-isopropylidéniques, dans l'espoir qu'une tendance plus forte à l'hydrolyse du groupe éthylène-cétal permettrait, au fur et à mesure de la réaction, une destruction periodique plus rapide de l'éthylène-glycol. Le traitement par un équivalent d'acide periodique aqueux dans l'acétone [8] de l'O-isopropylidène-8,9-dioxa-1,4-spiro[4,4]nonène-6-diol-8,9/O (XV) n'a cependant pas donné de résultats satisfaisants.

Finalement, nous avons essayé le déblocage du groupe carbonyle par une réaction de transcétalisation. Nous avons traité pour commencer une solution de XV dans l'acétone- d_6 par une quantité catalytique d'acide trifluoroacétique deutérié.

La réaction a été suivie par RMN. L'étude des spectres montre que la transformation est complète au bout de 2 h. En effet, on constate la disparition des signaux de δ 5,75 et δ 5,13 appartenant aux protons oléfiniques H—C(6) et H—C(7) [2]. D'autre part, il apparaît deux autres multiplets de δ 7,69 et δ 6,25, ce qui est en bon accord avec les valeurs obtenues pour les protons oléfiniques des cyclopenténones [9] [10] [11]. On observe aussi un déplacement paramagnétique de la résonance des protons H—C(4) et H—C(5). Après isolement du produit de réaction, son spectre RMN. dans $CDCl_3$ indique l'absence du signal de δ 4,05 appartenant au groupe éthylène-cétal.

Tous ces faits prouvent qu'on a bien obtenu l'isopropylidène-dioxy-4,5-cyclopentène-2-one-1 (XVIII) par suite d'une réaction de transcétalisation. Une deuxième transcétalisation avec l'acétone- d_6 a eu lieu au niveau du groupe O-isopropylidène-4,5; en effet, le spectre de RMN. indique une forte diminution de l'intensité des signaux caractéristiques des deux groupes méthyle due à l'incorporation de l'acétone- d_6 utilisée comme solvant.



Les essais d'application de cette méthode sur une plus grande échelle n'ont toutefois pas donné satisfaction.

L'emploi de l'acide perchlorique à 70% comme catalyseur nous a permis finalement d'obtenir les dérivés cétoniques correspondants avec des rendements presque quantitatifs. Le dioxa-1,4-spiro[4,4]nonène-6 (XIII) nous a ainsi fourni la cyclopentène-2-one-1 avec un rendement de 94%. D'autre part, le traitement de XV dans ces conditions fournit quantitativement l'isopropylidène-dioxy-4,5-cyclopentène-2-one-1 (XVIII)³⁾. Son spectre IR. dans CCl_4 comporte une absorption intense à

³⁾ La substance XVIII s'obtient également par traitement du *cis*-époxy-7,8-dioxa-1,4-spiro[4,4]nonane-ol-6 (XIV) au moyen de $HClO_4$ dans l'acétone.

1738 cm^{-1} due à la vibration de valence $\nu_{\text{C}=\text{O}}$. Le spectre RMN. (voir plus haut) confirme la structure XVIII. D'autre part, on obtient une dinitro-2,4-phénylhydrazone de F. 188-189° par traitement selon [12].

La même réaction de transcétalisation au moyen de l'acétone en présence de HClO_4 nous a fourni l'isopropylidène-dioxy-2,3-cyclopentanone-1 (VI) à partir de l'O-isopropylidène-6,7-dioxa-1,4-spiro[4,4]nonane-diol-6,7/O (V). Il a fallu employer dans ce cas des conditions plus énergiques. Le spectre IR. de VI en solution dans CCl_4 montre une bande d'absorption intense à 1760 cm^{-1} , ce qui indique la présence du groupe carbonyle. Cette fréquence est nettement plus élevée que celle observée pour XVIII (1738 cm^{-1}), ce qui doit être attribué à la conjugaison du groupe carbonyle avec la double liaison oléfinique [13] dans XVIII.

Par RMN. on constate l'absence du signal des protons $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ qui, dans l'éthylène-cétal V, était à δ 4,02. Dans C_6D_6 le signal du proton $\text{H}-\text{C}(2)$ (δ 3,82) comporte une structure de doublet avec $J_{2\beta,3\beta}$ 4,7 Hz résultant d'un couplage vicinal avec le proton $\text{H}-\text{C}(3)$; la résonance de ce dernier se présente sous forme de triplet avec $J_{2\beta,3\beta} = J_{3\beta,4\beta} = 4,7$ Hz. L'absence d'un couplage visible avec le proton *trans* voisin $\text{H}\alpha-\text{C}(4)$ correspond à un angle dièdre $\varphi_{\text{trans}} \sim 90^\circ$ en accord avec la conformation E^5 de la molécule. La présence des signaux caractéristiques des méthyles du groupe isopropylidène à δ 1,18 et δ 1,34 et les autres faits exposés ci-dessus sont en accord avec la structure VI. En solution dans D_2O , le spectre RMN. de VI présente les particularités suivantes: la résonance du proton $\text{H}-\text{C}(2)$ donne lieu à deux doublets distincts avec une différence de déplacement chimique $\Delta\delta = 0,33$ ppm. Pour le doublet situé à champ plus faible on observe $J_{2\beta,3\beta}$ 4,7 Hz identique à la valeur correspondante observée pour VI dans C_6D_6 . Le doublet situé à champ plus fort comporte $J_{2\beta,3\beta}$ 6,0 Hz. La résonance du proton $\text{H}-\text{C}(3)$ se traduit par deux multiplets distincts et il apparaît un singulet supplémentaire dans la région des groupes méthyles isopropylidéniques. La courbe d'intégration montre qu'il n'y a pas eu départ, par hydrolyse, du groupe isopropylidène. Le multiplet correspondant aux protons méthyléniques équivaut par intégration à 4 protons; on peut donc en conclure qu'il n'y a pas eu d'énolisation. Les valeurs des δ et des J vicinaux correspondant aux deux doublets qui appartiennent au proton $\text{H}_\beta-\text{C}(2)$ conduisent à la conclusion que la forme cétonique VI coexiste en solution avec la forme hydratée VII. Dans cette dernière la résonance du proton $\text{H}_\beta-\text{C}(2)$ est déplacée à champ plus fort par suite du blindage dû à l'anisotropie diamagnétique de la liaison $\text{C}(1)-\text{O}$ *cis* voisine. D'après la courbe d'intégration, il y a 56,2% de forme cétonique VI et 43,8% de forme hydratée (gem-diol) VII. Le fait qu'on peut observer séparément les signaux correspondant aux deux structures montre que l'interconversion $\text{VI} \rightleftharpoons \text{VII}$ est relativement lente.

Par traitement de l'isopropylidène-dioxy-2,3-cyclopentanone-1 (VI) avec une solution aqueuse 0,1N de CF_3COOH à température ambiante, on a obtenu la *cis*-dihydroxy-2,3-cyclopentanone XI de F. 53-54°.

Son spectre RMN. dans CDCl_3 indique l'absence des signaux des méthyles du groupe isopropylidène. Le proton $\text{H}_\beta-\text{C}(2)$ donne lieu à un doublet à δ 4,18 ppm avec $J_{2,3} = 4,3$ Hz; le proton $\text{H}_\beta-\text{C}(3)$ montre une structure de multiplet complexe. Par découplage des protons méthyléniques, on obtient pour la résonance des protons $\text{H}-\text{C}(2)$ et $\text{H}-\text{C}(3)$ un spectre de type AB dû à leur couplage mutuel. Ceci confirme la structure de cétol XI sans contribution de la forme ènediol XII tautomère.

La benzoylation de XI par le chlorure de benzoyle dans la pyridine selon la méthode habituelle ne conduit toutefois pas au dérivé dibenzoylé X, mais à un produit $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_6$ de F. 101-102°. Il s'agit du dérivé tri-O-benzoylé VIII de l'ènediol XII. En présence de pyridine, la forme ènediol est donc favorisée [14] [15], d'où la formation du dérivé VIII.

Par traitement au moyen de la dinitro-2,4-phénylhydrazine dans le DMSO [12], la dihydroxycétone XI fournit une osazone de F. 244°.

Par hydrolyse de l'isopropylidène-dioxy-cyclopentène-2-one-1 (XVIII) au moyen d'une solution aqueuse 0,1 N de CF_3COOH à température ambiante, nous avons obtenu la dihydroxy-4,5-cyclopentène-2-one-1 (XVI) de F. 101–102°.

La transformation de XVIII en XVI se traduit par la disparition des signaux des groupes méthyles du reste isopropylidène; d'autre part, on observe la présence d'un singulet dû aux protons hydroxyliques. Le proton $\text{H}_{\beta}\text{-C}(5)$ donne lieu à un doublet de δ 4,19 et $J_{4\beta,5\beta}$ 5,3 Hz; le proton $\text{H}_{\beta}\text{-C}(4)$ de δ 4,92 montre un couplage supplémentaire $J_{3,4} = 2,7$ Hz dû à l'interaction avec le proton vinylique voisin. Les δ des protons $\text{H-C}(2)$ et $\text{H-C}(3)$, resp. 6,25 et 7,75 ppm, sont en accord avec les valeurs observées pour la cyclopentène-2-one-1 et ses dérivés [9] [10] [11]. La structure du cétole XVI est donc confirmée; ici encore on ne décèle pas en quantité notable la forme énediol tautomère.

Nous avons tenté d'obtenir d'autres dérivés polyhydroxylés de la cyclopentanone suivant les méthodes appliquées pour la synthèse de XI et XVI. Les essais d'acétonation du dioxo-1,4-spiro[4,4]nonane-triol-6,7,8/O (IIa) dans les conditions habituelles n'ont pas été satisfaisants. Le spectre RMN. du produit brut de réaction montre en effet la présence d'une quantité importante de *cis*-isopropylidène-dioxy-4,5-cyclopentène-2-one-1 (XVIII). Il s'est donc formé d'abord par β -élimination la substance XV qui (voir plus haut) subit facilement une transcétalisation avec formation de XVIII.

De même, les essais de transcétalisation de l'époxy-7,8-dioxo-1,4-spiro[4,4]nonène-ol-6 (XIV) par traitement avec l'acétone, en présence de quantités catalytiques d'acide perchlorique à 70%, fournissent comme produit principal de nouveau le composé XVIII. Il s'agit derechef d'une série de réactions consécutives: ouverture du cycle époxydique, acétonation de l'intermédiaire obtenu, β -élimination et transcétalisation.

La transcétalisation du dérivé saturé V est beaucoup plus aisée que celle du dérivé non saturé XV. On peut en conclure que dans le cas des dérivés XIV et XVIII l'élimination précède la transcétalisation.

Par RMN. on décèle ainsi la formation de la dihydroxy-4,5-cyclopentène-2-one-1 (XVI) lors du traitement au moyen de H_2SO_4 aqueux 0,1 N de l'éthylène-cétole IIa.

On en conclut que le traitement par les acides des dérivés polyhydroxylés de la cyclopentanone donne lieu à des composés dérivés de la cyclopenténone tels que XVI par suite d'une réaction de déshydratation intramoléculaire. Le dérivé XVI présente un intérêt particulier, car il est peut-être un intermédiaire des réactions comportant la décarboxylation des acides uroniques catalysées par les acides forts [16] [17]. Rappelons enfin que le produit d'hydrolyse Z_1 de la moenomycine A a été identifié à la méthyl-3-dihydroxy-4,5-cyclopentène-2-one-1 [18].

Nous remercions le *Fonds national suisse pour la Recherche scientifique* de la mise à notre disposition de l'appareil *Perkin-Elmer* R 12 (requête N° 5202). Les microanalyses ont été effectuées par M. Dr *K. Eder*, Laboratoire de Microchimie, Université de Genève.

Partie expérimentale

Méthodes instrumentales. Les spectres RMN. ont été enregistrés au moyen d'un appareil *Perkin-Elmer* R 12 à 60 MHz; référence interne: tétraméthylsilane. Les déplacements chimiques δ ont été mesurés avec une précision de $\pm 0,01$ ppm; l'erreur moyenne des constantes de couplage J est inférieure à $\pm 0,2$ Hz. Abréviations: pr. = proton, s = singulet, d = doublet, dd = double doublet, t = triplet, dt = doublet de triplet, q = quadruplet, qt = quintuplet, mc = multiplet

complexe. Les lettres α et β désignent resp. les protons se trouvant «au-dessus» et «au-dessous» du cycle. Les spectres IR. ont été enregistrés au moyen d'un appareil *Perkin-Elmer* 257.

Cyclopentène-2-one-1 (XVII). Une solution de 10 g de dioxa-1,4-spiro[4,4]nonène-6 (XIII) dans 250 ml d'acétone sèche est traitée par 0,5 ml de HClO_4 à 70%. Après $\frac{1}{2}$ h d'agitation à température ambiante, la solution est neutralisée par 2 g de K_2CO_3 anhydre; le mélange est filtré et la solution est concentrée sous vide. On reprend le résidu par 100 ml de CHCl_3 . Après filtration et évaporation du solvant, on obtient 6 g (rdt. 94%) de cyclopentène-2-one-1 qu'on distille sous vide. Eb. 48–49°/12 Torr.

Isopropylidène-dioxy-2,3-cyclopentanone-1 (VI). Une solution de 4,65 g d'isopropylidène-dioxy-6,7-dioxa-1,4-spiro[4,4]nonane (V) dans 250 ml d'acétone anhydre est traitée par 0,1 ml de HClO_4 à 70%. On maintient à l'ébullition à reflux pendant 12 h, neutralise par 2 g de K_2CO_3 anhydre et filtre. Après évaporation du solvant, on reprend le résidu par 200 ml de benzène. Après filtration, le solvant est évaporé sous vide. On obtient 3,6 g de produit brut dont le spectre RMN. montre que la décétalisation a été complète. Eb. 62–65°/0,28 Torr. Après distillation le produit cristallise; F. 39° après recristallisation dans l'heptane.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ Calc. C 61,52 H 7,75% Tr. C 61,65 H 7,78%

RMN. (C_6D_6): δ 1,2–2,7, 4 pr., *mc*, $\text{H}_2\text{C}(4)\text{—C}(5)\text{H}_2$; δ 1,18, 3 pr., *s*, CH_3 (*endo*); δ 1,34, 3 pr., *s*, CH_3 (*exo*); δ 3,82, 1 pr., *d*, $J_{2\beta,3\beta}$ 4,7, $\text{H}_\beta\text{—C}(2)$; δ 4,28, 1 pr., *t*, $J_{2\beta,3\beta}$ et $J_{3\beta,4\beta}$ 4,7, $\text{H}_\beta\text{—C}(3)$.

IR. (CCl_4): $\nu_{\text{C=O}}$ 1760 cm^{-1} .

cis-Dihydroxy-2,3-cyclopentanone-1 (XI). 110 mg de dérivé isopropylidénique VI sont traités par 5 ml de CF_3COOH 0,1N, par agitation à température ambiante durant 3 h. La solution est ensuite évaporée sous vide à température ordinaire. Le résidu est coévaporé avec 5 ml d'éthanol absolu, puis à 3 reprises avec 5 ml de CHCl_3 . Obtenu 83 mg de produit brut dont le spectre RMN. montre l'absence de groupe isopropylidène. Après sublimation sous vide à 25° (0,13 Torr), F. 53–54°.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ Calc. C 51,72 H 6,94% Tr. C 51,86 H 7,06%

RMN. (CDCl_3): δ 1,7–2,8, 4 pr., *mc*, $\text{H}_2\text{C}(2)\text{—C}(3)\text{H}_2$; δ 3,59, 2 pr., *s*, $\text{HO—C}(2)$ et $\text{HO—C}(3)$; δ 4,18, 1 pr., *d*, $J_{2\beta,3\beta}$ 4,3, $\text{H}_\beta\text{—C}(2)$; δ 4,44, 1 pr., *mc*, $J_{2\beta,3\beta}$ 4,3, $\text{H}_\beta\text{—C}(3)$.

Par traitement avec une solution de dinitro-2,4-phénylhydrazine dans DMSO [12], en présence de traces d'acide, le composé XI conduit à l'osazone correspondante, de F. 244° après recristallisation dans l'acide acétique.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_9\text{N}_8$ Calc. N 23,62% Tr. N 23,97%

Tribenzoyloxy-1,2,3-cyclopentène-1 (VIII). 15 mg de dihydroxy-2,3-cyclopentanone XI sont benzoylés par traitement avec 0,1 ml de chlorure de benzoyle dans la pyridine, dans les conditions habituelles. Obtenu 58 mg de dérivé benzoylé VIII de F. 101–102° après recristallisation dans l'heptane.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_6$ Calc. C 72,89 H 4,71% Tr. C 72,44 H 4,45%

cis-Isopropylidène-dioxy-4,5-cyclopentène-2-one-1 (XVIII). a) Une solution de 5 g de *cis*-isopropylidène-dioxy-8,9-dioxa-1,4-spiro[4,4]nonène-6 (XV) dans 250 ml d'acétone anhydre est additionnée de 0,1 ml HClO_4 à 70%. Le mélange est agité durant 10 h à température ambiante. Après neutralisation par 5 g de K_2CO_3 anhydre, on filtre et évapore le solvant sous vide. Le résidu est repris par 200 ml de benzène; on chauffe à l'ébullition et filtre sur charbon actif. Après évaporation du solvant sous vide, on obtient 3,8 g de dérivé cétonique XVIII qu'on distille sous vide poussé. Eb. 72°/0,62 Torr. F. 36–38° (heptane).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ Calc. C 62,33 H 6,54% Tr. C 62,57 H 6,55%

RMN. (CDCl_3): δ 1,42, 6 pr., *s*, 2 CH_3 ; δ 4,49, 1 pr., *d*, $J_{4\beta,5\beta}$ 5,3, $\text{H}_\beta\text{—C}(5)$; δ 5,3, 1 pr., *dd*, $J_{4\beta,5\beta}$ 5,3, $J_{3,4\beta}$ 2,3, $\text{H}_\beta\text{—C}(4)$; δ 6,25, 1 pr., *d*, $J_{2,3}$ 6,3, $\text{H—C}(2)$; δ 7,69, 1 pr., *dd*, $J_{2,3}$ 6,3, $J_{3,4\beta}$ 2,3, $\text{H—C}(3)$.

IR. (CCl_4): $\nu_{\text{C=O}}$ 1738 cm^{-1} .

b) 500 mg de *cis*-époxy-7,8-dioxa-1,4-spiro[4,4]nonanol-6 (XIV) dissous dans 150 ml d'acétone anhydre sont additionnés de 0,3 ml de HClO_4 à 70%. On maintient à l'ébullition à reflux durant 12 h. Le produit de réaction est isolé comme décrit sous a). Obtenu 400 mg de dérivé XVIII identique par ses constantes physiques et par ses spectres RMN. et IR. au produit obtenu sous a).

cis-Dihydroxy-4,5-cyclopentène-2-one-1 (XVI). Une solution de 192 mg de composé XVIII dans 10 ml d'eau est additionnée de 0,02 ml de CF_3COOH ; on agite durant 8 h à température ambiante. Après évaporation du solvant sous vide, on traite le résidu à deux reprises avec 20 ml d'éthanol absolu, puis avec 20 ml d'acétate d'éthyle et, finalement, avec 20 ml de chloroforme et évapore chaque fois le solvant. On obtient 141 mg de produit brut de F. 101–102°; après sublimation à 25°/0,1 Torr. F. 102°.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$ Calc. C 52,63 H 5,30% Tr. C 52,73 H 5,45%

RMN. (CDCl_3): δ 4,19, 1 pr., *d*, $J_{4\beta,5\beta}$ 5,3, $\text{H}_\beta\text{-C}(5)$; δ 4,92, 1 pr., *dd*, $J_{4\beta,5\beta}$ 5,3, $J_{3,4\beta}$ 2,7, $\text{H}_\beta\text{-C}(4)$; δ 5,5, 2 pr., *s*, $\text{HO-C}(4)$ et $\text{HO-C}(5)$; δ 6,25, 1 pr., *d*, $J_{2,3}$ 6,3, $\text{H-C}(2)$; δ 7,75, 1 pr., *dd*, $J_{2,3}$ 6,3, $J_{3,4\beta}$ 2,7, $\text{H-C}(3)$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Th. Posternak*, «The Cyclitols», p. 151, Editeur Hermann, Paris, 1965.
- [2] *F. G. Cocu & Th. Posternak*, *Helv.* 55, 2828 (1972).
- [3] *J. A. Zderic & D. C. Limon*, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4570 (1959).
- [4] *J. Schmidlin & A. Wettstein*, *Helv.* 46, 2799 (1963).
- [5] *H. M. Wallborsky, R. H. Davis & D. R. Howton*, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 2590 (1951).
- [6] *E. W. Garbisch, Jr.*, *J. org. Chemistry* 30, 2109 (1965).
- [7] *C. H. De Puy, B. W. Ponder & J. D. Fitzpatrick*, *J. org. Chemistry* 29, 3508 (1964).
- [8] *L. F. Fieser & S. Rajagopalan*, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 3938 (1949).
- [9] *C. H. De Puy, C. E. Lyons & L. B. Rodewald*, *J. chem. Eng. Data* 11, 102 (1965).
- [10] *E. W. Garbisch, Jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 5561 (1964).
- [11] *F. G. Cocu, G. Wolczunowicz, L. Bors & Th. Posternak*, *Helv.* 53, 739 (1970).
- [12] *J. Parrick & J. W. Rasburn*, *Canad. J. Chem.* 43, 3453 (1965).
- [13] *M. Avram & G. D. Mateescu*, «Spectroscopia in infrarosu, Aplicatu in chimia organica», p. 422, Editeur Tehnice, Bucarest (1966).
- [14] *C. A. Buehler*, *Chem. Rev.* 64, 7 (1964).
- [15] *H. Sterk*, *Mh. Chem.* 99, 2107 (1968).
- [16] *C. A. Buehler, L. A. Walker & P. Garcia*, *J. org. Chemistry* 26, 1410 (1961).
- [17] *N. K. Kocethov, A. F. Bovicov, B. A. Dimitriev, A. I. Ussov, O. S. Cijov & B. N. Sibaeu*, «Himia Uglevodov», p. 301, Editeur Hirnia, Moscou (1967).
- [18] *D. Lenoir & R. Tschesche*, *Antimicrob. Agr. Chemother.* 1969, 144.

287. Benzo[a]spiro[2,5]octa-1,4-dien-3-on und Derivate I. Synthese von Benzo[a]spiro[2,5]octa-1,4-dien-3-on und seiner 4-Arylazo-Derivate¹⁾

5. Mitteilung über reaktionsmechanistische Untersuchungen an Reaktivfarbstoffen²⁾

von **P. Rys** und **R. Vogelsanger**

(4. IX. 72)

1. Einleitung und Problemstellung. – Im Rahmen unserer Untersuchungen über den Chemismus des Reaktivfärbens interessieren wir uns für Zusammenhänge zwischen der chemischen Struktur und den Applikationseigenschaften von Reaktivfarbstoffen. Nachdem der Beweis für das Zustandekommen einer homöopolaren Bindung zwischen Reaktivfarbstoff und Substrat erbracht [2] und die komplexe Hydro-

¹⁾ Auszug aus der Dissertation *R. Vogelsanger*, ETH Zürich, 1970.

²⁾ 4. Mitt. s. [1].