

Tétraoxo-9,10,15,16-tétrahydro-9,10,15,16-bis-indéno[2.1-a; 1'.2'-c]anthracène (VIII). On dissout 0,384 g (0,001 mole) de VII dans 320 ml d'acide acétique glacial bouillant, ajoute par petites portions 1,8 g (4 à 5 fois la quantité calculée) de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et chauffe encore 3 h à reflux. On refroidit, verse sur la glace et isole par centrifugation le précipité qu'on lave de même avec une solution de NaCl à 1%, puis qu'on sèche à 130° et sublime à 300°/0,05 Torr: 0,342 g (83%), F. 353–355°. On cristallise finalement deux fois dans l'acide acétique glacial (noir animal). Aiguilles orangées, F. 356–358°, solubles en jaune brun dans H_2SO_4 conc., donnant, humectées de diméthylformamide, une cuve verte au dithionite alcalin.

$\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (412,40) Calc. C 81,55 H 2,93% Tr. C 81,64 H 3,01%

Dihydro-9,16-bis-indéno[2.1-a; 1'.2'-c]anthracène (III). On dissout 0,384 g (0,001 mole) de VII dans 25 ml de pyridine bouillante et introduit dans la solution toujours bouillante successivement 4,8 g de poudre de zinc, 1 ml d'acide acétique glacial puis, goutte à goutte dans l'espace de 30 min, 10 ml d'acide acétique à 80%. On filtre à chaud, lave le résidu à la pyridine bouillante et traite les filtrats réunis par HCl 2N jusqu'à pH 1. On essore le précipité, le lave à l'ammoniaque diluée et à l'eau, sèche à 120° et sublime à 250°/0,05 Torr: 0,255 g (72%) d'un produit jaune, F. 265–267°, que l'on cristallise dans le mélange benzène/alcool 1:1 (v/v). Aiguilles jaunes, F. 267–269°, peu solubles dans l'alcool, solubles à chaud dans l'acétone, facilement dans le benzène et le toluène. Les cristaux ont une fluorescence rose en lumière UV., et les solutions, une intense fluorescence bleue. La solution dans H_2SO_4 est violette. Spectre UV. (cyclohexane, $2 \cdot 10^{-5}$ M): maximums: 229 (4,69), 258e (4,51), 265 (4,52), 292e (4,50), 301e (4,58), 310 (4,81), 323 (4,97), 373 (4,04), 401 (3,98), 422 (3,87); minimums: 224 (4,60), 244 (4,43), 276 (4,45), 319 (4,62), 352 (4,93), 390 (3,84), 408 (3,74).

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}$ (354,45) Calc. C 94,88 H 5,12% Tr. C 94,81 H 5,12%

BIBLIOGRAPHIE

- [1] 1^{re} communication: L. Chardonnet, F. Schorderet, L. Salamin & P. Sunder-Plassmann, *Helv.* 53, 2150 (1970).
- [2] Y. Altman & D. Ginsburg, *J. chem. Soc.* 1961, 1498.
- [3] E. Clar, «Polycyclic Hydrocarbons», vol. 1, p. 164, Academic Press, London 1964.

93. C-Glycosides V¹⁾: Données mécanistiques sur l'halogénéation d'hydrazones et d'oximes dérivées de sucres

Communication préliminaire²⁾

par J. M. J. Tronchet, Br. Baehler, N. Le-Hong et P. F. Livio³⁾

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 10, Boulevard d'Yvoy, 1205 Genève

(22 III 71)

Summary. The bromination of *aldehydo*-sugars *p*-nitrophenylhydrazones has been studied and the *gem*-bromo-azo intermediates isolated and characterized in some cases. In the same way, in the chlorination of *aldehydo*-sugars oximes *gem*-chloro-nitroso intermediates have been obtained and in some instances isolated. These observations support a *S_E2'* mechanism for such reactions.

Nous avons antérieurement décrit la préparation et l'utilisation de nouveaux types d'intermédiaires de synthèse en chimie des sucres: les bromures d'hydrazonoyles [1–5] et les chlorures d'hydroxymoyle [2] [5].

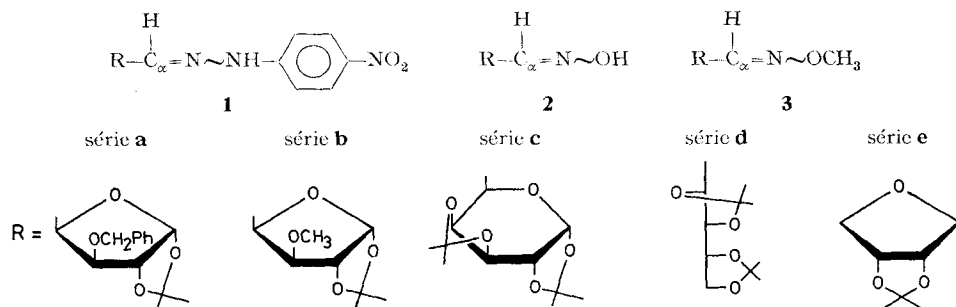
¹⁾ La référence [1] constitue la quatrième communication de cette série.

²⁾ Une communication plus détaillée est destinée à paraître dans cette revue.

³⁾ Etudiant en Pharmacie dont le travail de diplôme a été utilisé pour une partie de cette note.

Nous nous proposons de préciser ci-dessous le mécanisme de l'halogénéation d'un certain nombre de dérivés de sucres à groupement azométhine.

Azométhines utilisées. Nous avons halogéné une série de *p*-nitrophénylhydrazones⁴⁾ (**1a**, **1b**, **1c** [6], **1d** [2] [4], **1e** [3]), d'oximes (**2a** [2], **2b**, **2c** [6], **2d**) et d'O-méthylloximes (**3a**, **3b**, **3c**).



L'étude par RMN.⁵⁾ des substrats utilisés nous a permis de déterminer la position de l'équilibre *syn-anti* (cf. Tableau), l'attribution des configurations au niveau de la double liaison carbone-azote étant faite sur la base des paramètres des spectres de RMN. (protons α et β) compte tenu des observations de Karabatsos [7] et de notre propre expérience de l'analyse conformationnelle des hydrazones de sucres [4].

Quelques paramètres des spectres de RMN. d'oximes et d'hydrazones (*J* en Hz)

Composé	<i>Syn/anti</i>	$J_{\alpha, \beta \text{ syn}}$	$J_{\alpha, \beta \text{ anti}}$	$\tau \text{HC}_{\alpha \text{ syn}}$	$\tau \text{HC}_{\alpha \text{ anti}}$	$\tau \text{HC}_{\beta \text{ syn}}$	$\tau \text{HC}_{\beta \text{ anti}}$
1a	>95:5	6,8		2,78		5,14	
1b	>95:5	6,8		2,81		5,18	
1c^{a)}	>95:5	6,2		2,69			
1d	60:40	5,6	5,0	2,85	3,23	5,38	5,21
1e^{b)}	>95:5	4		2,67		5,39	
2a^{c)}	< 5:95		4,1		3,12		4,73
2b	70:30	7,4	4	2,55	3,11	5,27	4,79
2c	55:45	6	4,5	2,56	3,22		5,00
2d	80:20	6,4	5,6	2,54	3,14	5,47	4,99
3a	50:50	7,5	4	2,51	3,09	5,26	4,87
3b	60:40	7,3	4	2,60	3,18	5,29	4,90
3c	55:45	6,9	4,6	2,51	3,28		

^{a)} dans CDCl_3 – $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

^{b)} dans $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

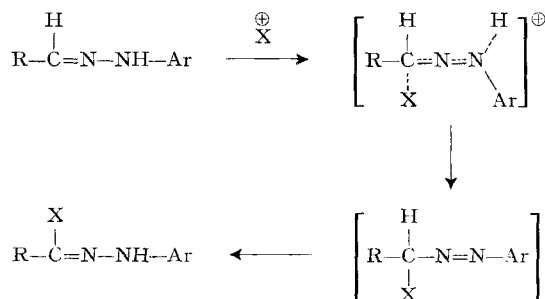
^{c)} dans $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Bromation des hydrazones. Le mécanisme de l'halogénéation des hydrazones est mal connu. Sur la base d'études cinétiques et de comparaison avec d'autres types d'attaques électrophiles Scott et coll. [8] ont proposé que pour les hydrazones portant un hydrogène sur l'azote amino, le mécanisme le plus probable était le mécanisme $\text{S}_{\text{E}}2'$, impliquant la formation d'un intermédiaire *gem*-halogéno-azo. Nous décrivons ci-

⁴⁾ Tous les produits nouveaux isolés présentent des analyses élémentaires et des spectres de masse en accord avec la formule proposée.

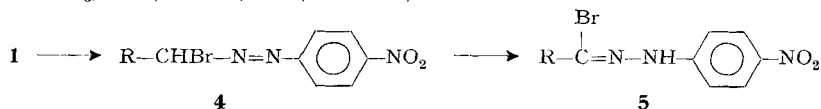
⁵⁾ Sauf indication contraire 60 MHz, solvant CDCl_3 , p. = proton, s = singulet, d = doublet... interprétations du premier ordre. Attributions généralement confirmées par double résonance.

dessous les premiers exemples d'isolement d'intermédiaires de ce type, lors de l'halogénéation d'hydrazones.



Alors que, lors de la bromation des hydrazones **1d** et **1e** nous n'avions isolé que les bromures d'hydrazoneyle correspondants [2] [3] [4], la même opération effectuée sur **1a** nous a conduits au dérivé *gem*-bromo-azo **4a** dont la structure a été établie sur la base de ses propriétés qui sont les suivantes:

4a: F. 109–111,5°. $[\alpha]_D^{24} = -13,4^\circ$ ($c = 1,4$; CHCl_3). UV. (EtOH): 286 (19.300), nm (ϵ). IR.: νNH et $\nu\text{C}=\text{N}$ absents, 6,23, 6,30, 6,68 et 6,91 μ (Ar), 6,62 et 7,45 μ (NO_2), 7,25 et 7,31 μ (isopropylidène). RMN.: système $AA'B'B'$ centré sur τ 1,65 et τ 2,08, 4 p. (*p*-nitrophényle); τ 2,37–2,79, *m*, 5 p. (phényle); $\tau = 3,91$, *d*, 1 p., $J_{4,5} = 9,6$ Hz (H–C5); $\tau = 4,00$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 3,4$ Hz (H–C1); $\tau = 4,95$, *dd*, 1 p., $J_{3,4} = 3,2$ Hz (H–C4); $\tau = 5,29$, *s*, 2 p. (CH_2 benzyle); $\tau = 5,33$, *d*, 1 p., $J_{2,3} < 0,5$ Hz (H–C2); $\tau = 5,63$, *d*, 1 p. (H–C3); $\tau = 8,46$ et 8,66, 2 *s*, 2×3 p. (isopropylidène). SM.: 493 et 491 (M^+), 478 et 476 ($M^+ - \text{CH}_3$), 412 ($M^+ - \text{Br}$), 411 ($M^+ - \text{HBr}$).



Le spectre de RMN. de **4a** dans le deutériochloroforme évolue lentement au cours du temps, les signaux correspondant à **4a** (en particulier le doublet H–C5 à $\tau = 3,91$) diminuant tandis que se développent les signaux correspondant à **5a**: $[\alpha]_D^{24} = -42,8^\circ$ ($c = 1,1$; CHCl_3). UV. (EtOH): 380 (15.220) nm (ϵ). IR.: 3,04 μ (νNH), 6,25 μ ($\nu\text{C}=\text{N}$), 7,25 et 7,32 μ (isopropylidène). RMN.: $\tau = 1,71$, *s*, 1 p. (NH); système $AA'B'B'$ centré sur $\tau = 1,84$ et 2,90, 4 p. (*p*-nitrophényle); τ 2,54–2,90, *m*, 5 p. (phényle); $\tau = 3,87$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 3,6$ Hz (H–C1); $\tau = 4,92$, *d*, 1 p., $J_{3,4} = 3,8$ Hz (H–C4); $\tau = 5,35$, *d*, 1 p., $J_{2,3} < 0,5$ Hz (H–C2); système AB centré sur $\tau = 5,42$, 2 p., $J = 12,2$ Hz (CH_2 benzyle); $\tau = 5,75$, *d*, 1 p. (H–C3); $\tau = 8,48$ et 8,66, 2 *s*, 2×3 p. (isopropylidène). SM.: 493 et 491 (M^+), 478 et 476 ($M^+ - \text{CH}_3$), 412 ($M^+ - \text{Br}$), 411 ($M^+ - \text{HBr}$).

La cinétique de la transformation de **4a** en **5a** peut être étudiée en UV. La réaction, qui suit une cinétique de premier ordre, est plus rapide dans $\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$ (95:5 *v/v*) ($k_{37^\circ} \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) que dans $\text{CHCl}_3-\text{EtOH}$ (99:1 *v/v*) ($k_{37^\circ} \approx 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$).

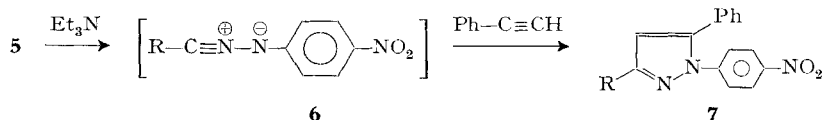
La bromation de **1c** conduit à un mélange de trois composés qui n'ont pas été séparés. L'étude du mélange par RMN. indique qu'il s'agit du bromure d'hydrazoneyle **5c** et de deux corps possédant les caractéristiques de dérivés *gem*-bromo-azo (**4c** et **4c'**), en particulier un doublet H–C6 ($\tau = 3,70$, $J_{5,6} = 9$ Hz et $\tau = 4,07$, $J_{5,6} = 9,5$ Hz).

Cette attribution est confirmée par le fait que ces deux intermédiaires se réarrangent pour donner **5c** (RMN., UV.). La relation stéréochimique entre les deux isomères **4c** et **4c'** n'a pas été établie de façon définitive. Néanmoins comme l'examen des

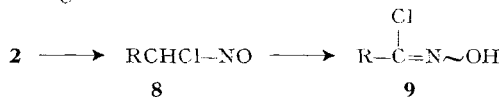
modèles moléculaires permet d'exclure l'existence en quantité notable d'un composé *cis*-azo et que le spectre UV. du mélange **4c** + **4c'** est très voisin de celui de **4a**, l'hypothèse la plus vraisemblable est que **4c** et **4c'** ne sont pas des isomères géométriques mais des épimères en C6.

Par bromation de **1b** nous n'obtenons que le bromure d'hydrazonoyle **5b**.

Traités par de la triéthylamine en présence d'un excès de phénylacétylène les bromures d'hydrazonoyles **5** conduisent aux pyrazoles attendus.



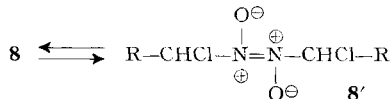
Chloration des oximes. Traitées par le chlore (15 min, -10 à -15° , CH_2Cl_2) les oximes **2a**, **2b**, **2c** et **2d** conduisent quantitativement à des composés dans lesquels un atome d'hydrogène a été remplacé par un atome de chlore. L'examen, aussi précoce que possible, des produits de la réaction par RMN. fait néanmoins apparaître des différences considérables: les oximes **2b** et **2c** conduisent à des dérivés *gem*-chloro-nitroso (**8b** et **8c**) qui se réarrangent lentement en chlorures d'hydroxymoyle (**9b** et **9c**) dans le tube de RMN. Dans le cas de l'oxime **2a**, la RMN. met en évidence la présence exclusive du chlorure d'hydroxymoye **9a** alors que **2d** conduit au chlorure d'hydroxymoye **9d** contaminé par des produits de dégradation. Dans tous les cas, une coloration bleue apparaît au cours de la chloration ce qui indique la formation intermédiaire de dérivés *gem*-chloro-nitroso conformément au schéma admis (cf. [9] et réf. citées) pour cette halogénéation.



Le dérivé *gem*-chloro-nitroso **8b** qui a été le plus facile à obtenir à l'état pur possède les propriétés suivantes:

8b: UV. (EtOH): 326 (~ 90), 648 (3,8), nm (ϵ). IR. (KBr): νOH absent, 7,50 et 7,65 μ (dimère). IR. ($\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$): νOH absent, 6,34 et 6,42 μ (monomère). RMN.: $\tau = 3,26$, d , 1 p., $J_{4,5} = 9,5$ Hz (H—C5); $\tau = 4,09$, d , 1 p., $J_{1,2} = 3,6$ Hz (H—C1); $\tau = 5,08$, dd , 1 p., $J_{3,4} = 3,3$ Hz (H—C4); $\tau = 5,42$, d , 1 p., $J_{2,3} < 0,5$ Hz (H—C2); $\tau = 6,04$, d , 1 p. (H—C3); $\tau = 6,55$, s , 3 p. (OCH_3); $\tau = 8,47$ et 8,67, $2s$, 2×3 p. (isopropylidène). SM.: 238 et 236 ($M^+ - 15$), 200 ($M^+ - \text{HCl} - \text{CH}_3$).

Contrairement aux observations faites dans d'autres séries par *Casnati & Ricca* [10], le spectre de RMN. indique la présence en solution d'une seule espèce chimique et donc que l'équilibre entre le monomère et le dimère est fortement déplacé vers l'un ou



l'autre de ces composés. Les spectres UV. et IR. ainsi que le fait que ce corps est bleu en solution et blanc à l'état solide semblent indiquer que le dimère possède en solution une moindre stabilité que le monomère et ne prédomine qu'à l'état solide. La chloration amène la formation d'un nouveau carbone asymétrique (C5) et la simplicité du

spectre de RMN. peut être expliquée soit par la formation d'un seul des deux diastéréoisomères possibles, soit, ce qui semble moins probable, par l'équivalence inattendue des protons des différentes paires de protons diastéréotopiques.

La transformation **8b** → **9b** a lieu selon une cinétique de premier ordre: $k_{37^\circ} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (THF), $8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$). Elle est précédée par une réaction très rapide (peut-être **8'b** → **8b**) insensible à la polarité du solvant: $k_{37^\circ} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (THF), $1,05 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$). Le chlorure d'hydroxymoyle formé possède les propriétés suivantes:

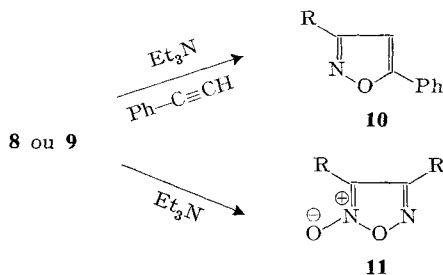
9b: IR.: 3μ ($\nu(\text{OH})$), $6,06 \mu$ ($\nu(\text{C}=\text{N})$), $7,25$ et $7,30 \mu$ (isopropylidène). RMN.: $\tau = 0,48$, s, 1 p. (OH); $\tau = 4,00$, d, 1 p., $J_{1,2} = 3,5 \text{ Hz}$ (H–C1); $\tau = 5,09$, d, 1 p., $J_{3,4} = 3,3 \text{ Hz}$ (H–C4); $\tau = 5,39$, d, 1 p., $J_{2,3} < 0,5 \text{ Hz}$ (H–C2); $\tau = 5,99$, d, 1 p. (H–C3); $\tau = 6,60$, s, 3 p. (OCH_3); $\tau = 8,50$ et $8,66$, 2 s, $2 \times 3 \text{ p.}$ (isopropylidène); SM.: 238 et 236 ($M^+ - 15$), 200 ($M^+ - \text{HCl} - \text{CH}_3$).

Les composés *gem*-chloro-nitroso de même que les chlorures d'hydroxymoyles traités par la triéthylamine conduisent aux oxydes de nitrile correspondants (non isolés) qui en présence de phénylacétylène fournissent les isoxazoles **10** et en l'absence de dipolarophile, se dimérisent en furoxannes **11**.

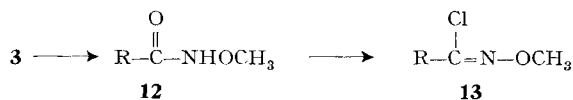
Nous décrivons ci-dessous, à titre d'exemple, les produits obtenus dans la série **b**:

10b: F.: $125\text{--}126^\circ$. $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -3,9^\circ$ ($c = 0,75$; CHCl_3). UV. (EtOH): 265 (2130) nm (ϵ). IR.: $6,26$, $6,33$, $6,42$, $6,86$ et $6,96 \mu$ (phényl-isoxazole), $7,31$ et $7,35 \mu$ (isopropylidène). RMN.: $\tau = 2,04\text{--}2,69$, m, 5 p. (phényle); $\tau = 3,28$, s, 1 p. (H–C4); $\tau = 3,91$, d, 1 p., $J_{1',2'} = 3,7 \text{ Hz}$ (H–C1'); $\tau = 4,06$, d, 1 p., $J_{3',4'} = 3,2 \text{ Hz}$ (H–C4'); $\tau = 5,27$, d, 1 p., $J_{2',3'} < 0,5 \text{ Hz}$ (H–C2'); $\tau = 6,01$, d, 1 p. (H–C3'); $\tau = 6,70$, s, 3 p. (OCH_3); $\tau = 8,43$ et $8,62$, 2 s, $2 \times 3 \text{ p.}$ (isopropylidène). SM.: 317 (M^+), 302 ($M^+ - 15$).

11b: F.: $200\text{--}202^\circ$. $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -9,4^\circ$ ($c = 2$; CHCl_3). UV. (EtOH): 265 (4160) nm (ϵ). IR.: $6,22$, $6,82$ et $8,62 \mu$ (furoxanne [11]). RMN.: $\tau = 3,93$ et $4,2$, 2 d, $2 \times 1 \text{ p.}$ (H–C1); $\tau = 4,45$ et $4,73$, 2 d (H–C4); $\tau = 5,33$, d, 2 p. (H–C2); $\tau = 5,83$ et $6,10$, 2 d, $2 \times 1 \text{ p.}$ (H–C3); $\tau = 6,66$ et $6,71$, 2 s, $2 \times 3 \text{ p.}$ ($2 \times \text{OMe}$); $\tau = 8,48$ et $8,65$, 2 s, $2 \times 6 \text{ p.}$ (isopropylidènes). SM.: 430 (M^+), 415 ($M^+ - 15$).



Halogénéation d'O-méthyl-oximes. Les O-méthyl-oximes préparées (**3a**, **3b**, **3c**) ont été totalement réfractaires à la chloration dans les conditions utilisées pour les oximes. Par contre, la bromation énergique de **3a** a conduit à l'O-méthyl-hydroxamate **12a** (F. $133\text{--}134^\circ$) depuis lequel le chlorure d'O-méthyl-hydroxymoyle **13a** (sirop) a été préparé par chloration selon *Lee et al.* [12] (Ph_3P , CCl_4).



Le composé **13a** est beaucoup moins réactif vis-à-vis des nucléophiles que ses analogues non méthylés. En particulier, il ne réagit pas dans les conditions habituelles avec le bromure d'éthynylmagnésium.

Conclusions. – Les réactions décrites ont lieu sans inversion au niveau du carbone voisin du groupement azométhine, ce qui exclut le passage par des intermédiaires du type ène-hydrazine ou ène-hydroxylamine.

L'isolement d'intermédiaires *gem*-bromo-azo et *gem*-chloro-nitroso vient confirmer le mécanisme SE_2' proposé pour ces réactions. Il en est de même de la résistance à la chloration des O-méthyl-oximes, l'absence d'hydrogène sur l'oxygène oximino interdisant dans ce cas ce mécanisme et rendant sans doute nécessaire le passage de la réaction par un intermédiaire très énergétique ayant un caractère d'ion nitrénium.

Nos premiers essais – négatifs – d'éthynylation de **13a** semblent indiquer que la grande réactivité des chlorures d'hydroxymoyles est due à la présence d'un hydrogène sur l'oxygène oximino, ce qui rend possibles les réactions d'élimination-addition nucléophile par l'intermédiaire d'oxydes de nitrile, mécanisme beaucoup plus favorable que les mécanismes de substitution nucléophile concurrents.

Les facteurs qui déterminent les différences de comportement de ces azométhines à l'halogénéation, suivant la nature du reste glycosyle, sont à l'étude.

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* d'un subside (n° 2123-69), le Pr. *A. Buchs* (Ecole de Chimie, Genève) de l'enregistrement des spectres de masse, et Mes^{lles} *M. Charbon* et *J. Poncet*, de leur assistance technique. Nous remercions Mme *M. Boymond* d'avoir exécuté quelques essais préliminaires dans la série **b**.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. M. J. Tronchet & F. Perret*, *Helv.* **54**, 683 (1971).
- [2] *J. M. J. Tronchet, A. Jotterand & N. Le-Hong*, *Helv.* **52**, 2569 (1969).
- [3] *J. M. J. Tronchet & F. Perret*, *Helv.* **53**, 648 (1970).
- [4] *J. M. J. Tronchet & A. Jotterand*, en préparation; *A. Jotterand*, Thèse de Doctorat es Sciences, Université de Genève, n° 1549 (1971).
- [5] *J. M. J. Tronchet, A. Jotterand, N. Le-Hong, F. Perret, S. Thorndahl-Jaccard, J. Tronchet, J.-M. Chalet, L. Faivre, C. Hausser & C. Sebastian*, *Helv.* **53**, 1484 (1970).
- [6] *D. Horton, M. Nakadate & J. M. J. Tronchet*, *Carbohydrate Research* **7**, 56 (1968).
- [7] *G. J. Karabatsos & R. A. Taller*, *Tetrahedron* **24**, 3347 (1968), et travaux antérieurs.
- [8] *A. F. Hegarty & F. L. Scott*, *Tetrahedron Letters* **1965**, 3801; *F. L. Scott & J. B. Aylward*, *ibid.* **1965**, 841; *A. F. Hegarty & F. L. Scott*, *J. chem. Soc. (B)* **1966**, 672, 1031; *J. B. Aylward & F. L. Scott*, *ibid.* **1969**, 1080; *A. F. Hegarty & F. L. Scott*, *Chem. Commun.* **1967**, 521; *A. F. Hegarty & F. L. Scott*, *J. org. Chemistry* **33**, 753 (1968).
- [9] *P. A. S. Smith*, «Open-chain nitrogen compounds», vol. II, Benjamin **1966**; *H. Feuer* (ed.), «The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups», part I, Interscience Publishers, **1969**; *J. Patai* (ed.), «The Chemistry of the carbon-nitrogen double bond», Interscience Publishers **1970**.
- [10] *G. Casnati & A. Ricca*, *Tetrahedron Letters* **1967**, 327.
- [11] *N. E. Boyer, G. M. Czerniak, H. S. Gutowsky & H. R. Snyder*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4238 (1955).
- [12] *J. B. Lee & J. M. Downie*, *Tetrahedron* **23**, 359 (1967).