

EVOLUTION THERMIQUE DE DERIVES DES
HEXAHYDROBENZAZOCINES-2 ET DES HEXAHYDRO-1H-
-BENZAZONINES-2 N-QUATERNARISES (AMMONIUMS, N-OXYDES)

Abdellatif ELMASMODI, Didier BARBRY, Bruno HASIAK* et Daniel COUTURIER

*Laboratoire de Synthèse Organique,
Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois,
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

Manuscrit reçu le 21 Novembre 1988

Manuscrit accepté le 20 Mars 1989

La thermolyse des hydroxydes d'ammonium dérivés des hexahydrobenzazocines-2 et de la méthyl-2 hexahydro-1H benzazonine-2 conduit à un mélange de composés éthyléniques [butényl-3 (ou pentényl-4) N,N-diméthylbenzylamine et diméthylamino-1 orthotolyl-4 butène-3 (ou pentène-4)]. Les N-oxydes de N-méthyl hexahydrobenzazocines-2 se décomposent thermiquement en dérivés de l'oxa-2 hexahydro-1H-benzazonines-3 souillés de la benzazocine de départ.

Les décompositions d'hydroxydes d'ammonium quaternaires et de N-oxydes d'amines permettent de créer une insaturation dans un motif hydrocarboné; les mécanismes de ces réactions ont déjà été largement développés¹. Nous présentons ici l'étude des décompositions de dérivés de l'hexahydrobenzazocine et de l'hexahydro-1H-benzazonine (hydroxydes d'ammonium et N-oxydes): la nature et la distribution des produits de dégradation dépendent de facteurs stériques liés à la taille du cycle.

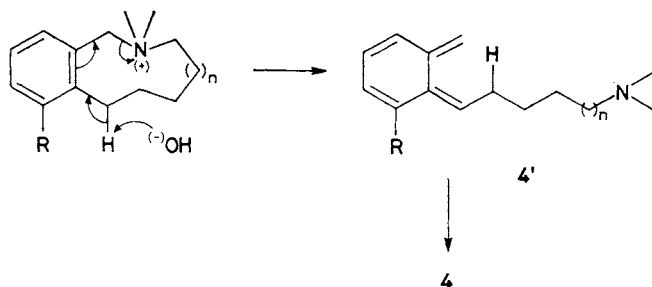
*Décomposition thermique des hydroxydes de diméthyl-2,2
hexahydrobenzazocinium-2 et hexahydro-1H-benzazoninium-2*

Les amines de départ 1a, 1d ont été décrites par Hauser et Coll.^{2,3}; 1b et 1c sont obtenus par la même méthode. Les bases ont été quaternarisées par l'iodure de méthyle; l'échange d'anion est réalisé à l'aide d'oxyde d'argent fraîchement préparé (Schema 1).

Les hydroxydes sont stables en solution aqueuse diluée et se décomposent après concentration de leur solution sous vide partiel. Les résultats des thermolyses sont rassemblés dans le tableau suivant (Tableau I).

Les composés les plus abondants 3 et 4 sont séparés par chromatographie préparative. L'analyse en RMN ¹H et ¹³C permet d'établir les structures proposées. Les composés 4 présentent une géométrie E ($J(\text{H-3, H-4}) = 15.58 \text{ Hz}$); suivant les conditions de thermolyse, ils s'isomérisent partiellement en 5. Cette isomérisation par

déconjugaison procède vraisemblablement par l'intermédiaire du carbanion allylique⁴; elle s'opère dans ce sens (4–5) comme l'indique la décomposition de l'hydroxyde d'ammonium issu de 2c qui fournit 4c, le dérivé 5c (et 3c) ne pouvant se former. Le composé 3 se forme suivant un mécanisme d'élimination classique. La formation de 4 peut s'expliquer par un processus concerté (plus vraisemblable que par l'intermédiaire d'un ylure), qui conduirait à 4' se réarrangeant en 4 par migration d'hydrogène (1, 5) (Schema 2).



SCHEMA 2

La distribution des produits de thermolyse est inversée pour les hydroxydes d'ammonium issus de 2a et 2d. Ceci résulte des contraintes imposées à la formation de 3a: en effet, si l'on suppose que cette réaction est une élimination trans, le processus de formation de 3a est défavorisé car la rigidité relative du cycle insaturé à 8 chaînons s'oppose à une antipériplanéité des liaisons C(3)—N et C(4)—N alors que cette géométrie est moins contrainte dans la formation de 3d.

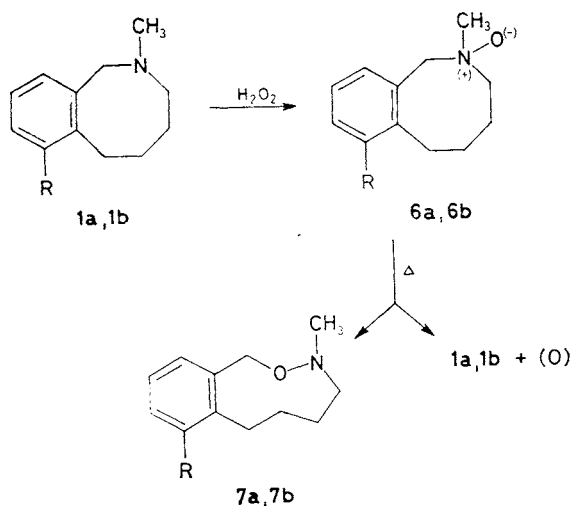
Enfin, signalons que Jones et Hauser³ avaient déjà réalisé la dégradation de l'hydroxyde de diméthyl-2,2 hexahydro-1,2,3,4,5,6-benzazocinium-2: leurs résultats divergent des nôtres puisqu'ils semblent n'obtenir que 3a, identifié par son produit d'hydrogénation. Ils ne signalent pas la présence de 4a, qui est pourtant le produit majoritaire.

Décomposition thermique des N-oxydes de méthyl-2 hexahydrobenzazocines-2

Ces oxydes d'amines sont obtenus par réaction d'une solution d'eau oxygénée avec l'amine correspondante. Par chauffage, ils se décomposent en hydroxylamines cycliques 7 et en amines 1 (Schema 3).

Les composés sont séparés par chromatographie préparative. L'amine 1 obtenue est comparée au produit de départ. L'hydroxylamine 7 est identifiée par spectrométrie de RMN: sur le spectre ¹H, le singulet à 2,66 ppm correspond au N-méthyle tandis que le singulet à 4,79 ppm caractérise le méthylène benzylique lié à l'oxygène; le

spectre RMN ^{13}C montre l'existence d'un benzène disubstitué pour 7a, trisubstitué pour 7b (Tableau II).



SCHEMA 3

Le composé 7 provient d'un réarrangement de type Meisenheimer⁵. Les groupes allyle⁶, benzyle⁶, néopentyle⁷, tétrachloropyridyle⁸ et homoadamantyle⁹ portés par l'azote sont connus pour se prêter à ce type de migration. Quant au composé 1 récupéré au cours de la thermolyse, il provient d'une réaction d'oxydo-réduction que nous avons déjà rencontrée¹⁰, qui réduit l'oxyde d'amine et qui oxyde les produits primaires de thermolyse.

L'absence de syn-élimination conduisant à une hydroxylamine insaturée résulte probablement de facteurs stériques qui entravent la formation de l'état de transition plan, caractéristique d'une syn-élimination.

TABLEAU II
Décomposition thermique des N-oxydes d'amines

Composé	Rendement %	Analyse du pyrolysats, moles %	
		7	1
6a	70	85	15
6b	70	90	10

PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le laboratoire de microanalyse du CNRS. L'analyse chromatographique est réalisée sur un appareil GIRDEL 30 (ou 3000) équipé d'une colonne métallique de 2 m et de 3,17 mm de diamètre, remplie de Chromosorb W 100/120 mesh imprégné de 15% de Carbowax 20 M et de 5% de potasse; la séparation chromatographique est effectuée à l'aide d'une colonne de 2 m et de 9,52 mm de diamètre remplie de la même phase. Les spectres de masse sont obtenus au moyen d'un appareil RIBERMAG R10-10 couplé avec un chromatographe GIRDEL 30. Les spectres IR sont enregistrés à l'aide d'un appareil ACCU-LAB1. Les spectres de RMN ^1H sont enregistrés sur un appareil Bruker AM 400, WP 80 ou WP 60 en tube de 5 mm. Les spectres de RMN ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre AM 400 (100,164 MHz; tube de 5 mm) ou WP 80 (20,15 MHz; tube de 10 mm). Le TMS est la référence interne des spectres. Des séquences classiques d'impulsion ont été utilisées pour enregistrer les signaux.

PRÉPARATION DES AMINES 1 ET DES SELS D'AMMONIUM 2

Les amines 1a (cit.³) et 1d (cit.²) comme les iodométhylates 2a, 2b, 2d (cit.¹¹) ont déjà été décrits.

Synthèse de 1b

Iodure de diméthyl-1,1 orthotolyl-2 pyrrolidinium: Préparé par action de l'iodure de méthyle sur la méthyl-1 orthotolyl-2 pyrrolidine¹² (Rdt: 90%); F = 211–212°C. Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{IN}$ (317,2). Calc.: C %, 49,22; H %, 6,36; I %, 40,00; N %, 4,42. Tr.: C %, 49,11; H %, 6,42; I %, 39,72; N %, 4,39.

Diméthyl-2,7 hexahydro-1,2,3,4,5,6 benzazocine-2: 5,84 g de sodium (0,254 atome-gramme) sont ajoutés par petites portions à 200 ml d'ammoniac liquide placés dans un réacteur équipé d'un réfrigérant à alcool refroidi à -70°C par un cryostat; la formation d'amidure de sodium est catalysé par des traces de nitrate ferrique ou un barbotage d'air; 36,7 g de l'iodure de pyrrolidinium précédent (0,127 mole) sont alors additionnés par petites portions; le mélange réactionnel est laissé sous agitation trois heures puis l'excès d'amidure est détruit par 13,6 g (0,254 mole) de chlorure d'ammonium; après évaporation de l'ammoniac, le résidu est traité par 100 ml d'éther et 10 ml d'eau; la phase organique est décantée et la phase aqueuse réextraite à l'éther; les phases étherées sont séchées sur carbonate de potassium puis distillées; 17,3 g d'amine sont ainsi obtenus (Rdt: 72%) ainsi que 6,5 g d'un résidu polymérique. Eb = 89/0,5; $n_D^{20} = 1,5479$. RMN ^1H (CDCl_3): 1,3–1,7: m, 4 H, H-4 et H-5; 2, 3: s, 3 H, NMe; 2,32: s, 3 H, ArMe; 2,35–2,5: m, 2 H, H-3; 2,7–2,9: m, 2 H, H-6; 3,7: s, 2 H, H-1; 7,1: m, 3 H, hydrogènes aromatiques. RMN ^{13}C (CDCl_3): 19,9 (q); 23,4 (t); 27,1 (t); 28,5 (t); 43,4 (q); 54,3 (t); 56,9 (t); 125,2 (d); 125,6 (d); 128,9 (d); 135,1 (s); 135,4 (s); 139,5 (s). Masse: m/z 84 (100%), 189 (ion moléculaire). Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$ (189,3) Calc.: C %, 82,48; H %, 10,12; N %, 7,4. Tr.: C %, 81,83; H %, 10,08; N %, 7,34.

Synthèse de 1c

Iodure de phényl-2 tétraméthyl-1,1,4,4 pyrrolidinium: Obtenu par action de l'iodure de méthyle sur la phényl-2 triméthyl-1,4,4 pyrrolidine¹³ (Rdt = 90%); F = 183–184°C. Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{IN}$ (331,2). Calc.: C %, 50,76; H %, 6,69; I %, 38,31; N %, 4,23. Tr.: C %, 50,60; H %, 6,68; I %, 37,84; N %, 4,23.

Triméthyl-2,4,4 hexahydro-1,2,3,4,5,6 benzazocine-2: Obtenue par réarrangement du sel d'ammonium précédent (Rdt = 83%). Eb = 91/1,2; $n_D^{25} = 1,5285$. RMN ^1H (CDCl_3): 0,96: s, 6 H, méthyles en 4; 1,46--1,85: m, 2 H, H-5; 2,07: s, 2 H, H-3; 2,42: s, 3 H, NMe; 2,82--3,02: m, 2 H, H-6; 3,90: s, 2 H, H-1; 7,1--7,18: m, 4 H, hydrogènes aromatiques. RMN ^{13}C (CDCl_3): 28,3 (q); 30,2 (t); 34,5 (s); 45,1 (t); 46,3 (q); 58,6 (t); 62,9 (t); 125,5 (d); 127,4 (d); 130,1 (d); 130,2 (d); 133,8 (s); 143,8 (s). Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}$ (203,3), Calc.: C %, 82,7; H %, 10,41; N %, 6,89. Tr.: C %, 82,1; H %, 10,21; N %, 6,70.

Synthèse de 2c

Obtenue par action de l'iodure de méthyle sur le dérivé 1c (Rdt = 95%). F = 260°C. Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{IN}$ (345,3), Calc.: C %, 52,18; H %, 7,01; I %, 36,76; N %, 4,06. Tr.: C %, 51,74; H %, 6,93; I %, 36,31; N %, 4,02.

DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES HYDROXYDES D'AMMONIUM

Décomposition de l'hydroxyde issu de 2a

Mode Opératoire: 3,17 g (0,01 mole) d'iodure d'ammonium 2a en solution dans 20 ml d'eau sont agités en présence d'hydroxyde d'argent fraîchement préparé à partir de 3,4 g de nitrate d'argent (0,02 mole) et de 0,88 g de soude (0,022 mole), jusqu'à disparition complète des ions halogénures. La solution est filtrée et concentrée sous vide partiel; le résidu est placé dans un ballon équipé d'une colonne à distiller. L'hydroxyde d'ammonium se décompose vers 110°C: la pression est ajustée de façon à distiller les produits dès leur formation. Le distillat est extrait à l'éther, les phases organiques sont séchées sur carbonate de potassium et distillées. Les constituants sont isolés à l'état pur par chromatographie préparative.

(*Butène-3' yl*)-2 N,N-diméthylbenzylamine 3a: RMN ^1H (CDCl_3): 2,2--2,50: m, (avec s à 2,23), 8 H, NMe₂ et H-2; 2,7--2,95: m, 2 H, H-1'; 3,38: s, 2 H, CH₂N; 4,9--5,2: m, 2 H, H-4'; 5,7--6,15: m, 1 H, H-3'; 7,2: m, 4 H, hydrogènes aromatiques. RMN ^{13}C (CDCl_3): 31,9 (t); 35,2 (t); 45,5 (q); 61,7 (t); 114,6 (t); 125,7 (d); 127,1 (d); 129,3 (d); 130,1 (d); 136,8 (s); 138,4 (d); 141,0 (s). Masse: m/z 129 (100%), 189 (ion moléculaire). Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$ (189,3), Calc.: C %, 82,48; H %, 10,12; N %, 7,40. Tr.: C %, 82,07; H %, 10,07; N %, 7,20.

Diméthylamino-1 orthotolyl-4 butène-3-(E) 4a: RMN ^1H (CDCl_3): 2,0--2,4: m (avec s à 2,25 et 2,31), 13 H, H-1, H-2, NMe₂ et ArMe; 5,75--6,41: m, 1 H, H-3; 6-64: d, 1 H, H-4, $J = 15,6$ Hz; 7,05--7,45: m, 4 H, hydrogènes aromatiques. RMN ^{13}C (CDCl_3): 19,8 (q); 31,9 (t); 45,5 (q); 59,6 (t); 125,2 (d); 126,0 (d); 126,8 (d); 128,7 (d); 129,8 (d); 130,1 (d); 134,9 (s); 136,7 (s). Masse: m/z 84 (100%), 189 (ion moléculaire). Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$ (189,3), Calc.: C %, 82,48; H %, 10,12; N %, 7,40. Tr.: C %, 82,13; H %, 10,27; N %, 7,26.

Diméthylamino-1 orthotolyl-4 butène-2 5a: RMN ^1H (CDCl_3): 2,2: s, 6 H, NMe₂; 2,29: s, 3 H, ArMe; 2,8--3,5: m, 4 H, H-1 et H-4; 5,6--5,74: m, 2 H, H-2 et H-3; 7,18: m, 4 H, hydrogènes aromatiques.

Décomposition de l'hydroxyde issu de 2b

(*Butène-3' yl*)-2 méthyl-3 N,N-diméthylbenzylamine 3b: RMN ^1H (CDCl_3): 2,2--2,50: m (avec s à 2,23 et 2,33), 11 H, NMe₂, ArMe et H-2'; 2,7--2,99: m, 2 H, H-1'; 3,38: s, 2 H, CH₂N; 4,9--5,22: m, 2 H, H-4'; 5,7--6,3: m, 1 H, H-3'; 7,1: m, 3 H, hydrogènes aromatiques; RMN ^{13}C (CDCl_3): 19,7 (q); 28,5 (t); 34,0 (t); 45,6 (q); 62,4 (t); 114,4 (t); 125,4 (d); 128,3 (d); 129,4 (d); 136,4 (s); 136,9 (s); 138,7 (d); 139,7 (s). Masse: m/z 143 (100%), 203 (ion moléculaire). Analyse

$C_{14}H_{21}N$ (203,3), Calc.: C %, 82,67; H %, 10,41; N %, 6,88. Tr.: C %, 82,53; H %, 10,13; N %, 6,74.

Diméthylamino-1 (diméthyl-2',6' phényl)-4 butène-3-(E) 4b: RMN 1H ($CDCl_3$) 2,16–2,55: m (avec s à 2,28 et 2,41), 16 H, NMe_2 , $ArMe_2$, H-1 et H-2; 5,47–5,86: m, 1 H, H-3; 6,38: d, 1 H, H-4, $J = 15,9$ Hz; 7,02: s, 3 H, hydrogènes aromatiques; RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 20,9 (q); 32,1 (t); 45,4 (q); 59,7 (t); 126,2 (d); 127,5 (d); 128,4 (d); 133,2 (d); 135,8 (s + d); 137,4 (s). Masse: m/z 58 (100%), 203 (ion moléculaire). Analyse $C_{14}H_{21}N$ (203,3), Calc.: C %, 82,67; H %, 10,41; N %, 6,88. Tr.: C %, 82,73; H %, 10,27; N %, 6,92.

Décomposition de l'hydroxyde issu de 2c

Diméthylamino-1 diméthyl-2,2 orthotolyl-4 butène-3-(E) 4c: $E_b = 87/3$; $n_D^{23.4} = 1,5308$. RMN 1H ($CDCl_3$): 1,13: s, 6 H, méthyles en 2; 2,28: s, 8 H, NMe_2 et H-1; 2,34: s, 3 H, $ArMe$; 6,09: d, 1 H, H-3; 6,52: d, 1 H, H-4, $J = 16,1$ Hz; 7,01–7,38: m, 4 H, hydrogènes aromatiques. RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 19,8 (q); 26,1 (q); 38,3 (s); 48,3 (q); 71,8 (t); 123,7 (d); 125,4 (d); 126,0 (d); 126,7 (d); 130,1 (d); 135,0 (s); 137,3 (s); 141,5 (d). Masse: m/z 58 (100%), 217 (ion moléculaire). Analyse $C_{15}H_{23}N$ (217,3), Calc.: C %, 82,89; H %, 10,67; N %, 6,45. Tr.: C %, 82,76; H %, 10,51; N %, 6,32.

Décomposition de l'hydroxyde issu de 2d

(Pentène-4' yl)-2 N,N-diméthylbenzylamine 3d: $n_D^{21} = 1,5069$. RMN 1H ($CDCl_3$): 1,6–2,30: m (avec s à 2,23), 10 H, NMe_2 , H-3' et H-2'; 2,59–2,65: m, 2 H, H-1'; 3,38: s, 2 H, CH_2N ; 4,86–6,15: m, 2 H, H-5'; 5,57–6,2: m, 1 H, H-4'; 7,2: m, 4 H, hydrogènes aromatiques. RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 30,5 (t); 32,0 (t); 33,8 (t); 45,6 (q); 61,7 (t); 114,7 (t); 125,6 (d); 127,1 (d); 129,3 (d); 130,2 (d); 136,8 (s); 138,8 (d); 141,7 (s). Masse m/z : 117 (100%), 203 (ion moléculaire). Analyse $C_{14}H_{21}N$ (203,3), Calc.: C %, 82,67; H %, 10,41; N %, 6,88. Tr.: C %, 82,39; H %, 10,29; N %, 6,81.

Diméthylamino-1 orthotolyl-5 pentène-4-(E) 4d: RMN 1H ($CDCl_3$): 1,57–2,38: m (avec s à 2,23 et 2,32), 15 H, NMe_2 , $ArMe$, H-1, H-2 et H-3; 6,01–6,35: m, 1 H, H-4; 6,62: d, 1 H, H-5, $J = 15,8$ Hz; 7,05–7,45: m, 4 H, hydrogènes aromatiques. RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 19,75 (q); 27,6 (t); 31,1 (t); 45,5 (q); 59,3 (t); 125,5 (d); 125,9 (d); 126,7 (d); 128,0 (d); 130,1 (d); 131,8 (d); 134,8 (s); 137,0 (s). Masse: m/z 58 (100%), 203 (ion moléculaire). Analyse $C_{14}H_{21}N$ (203,3), Calc.: C %, 82,67; H %, 10,41; N %, 6,88. Tr.: C %, 82,13; H %, 10,37; N %, 6,80.

DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES N-OXYDES D'AMINES

Décomposition de 6a

Mode opératoire: 4 ml d'eau oxygénée à 110 volumes (0,04 mole) sont additionnés goutte à goutte à 0°C à une solution de 1,75 g de 1a (0,01 mole) en solution dans son volume d'eau; le mélange réactionnel est agité durant cinq jours à température ambiante puis l'excès d'eau oxygénée est détruit par addition progressive de 0,1 g de charbon palladié à 5%. Après filtration et extraction éventuelle à l'éther de l'amine n'ayant pas réagi, la phase aqueuse est concentrée sous vide partiel; le résidu est placé dans un ballon équipé d'une colonne à distiller. L'oxyde d'amine se décompose vers 110°C; la pression est ajustée de façon à distiller les produits dès leur formation. Le distillat est extrait à l'éther, les phases organiques sont séchées sur carbonate de potassium et distillées. Les constituants sont isolés à l'état pur par chromatographie préparative.

Méthyl-3 oxa-2 hexahydro-2,3,4,5,6,7-1H-benzazonine-3 7a: RMN ^1H (CDCl_3): 1—1,2: m, 4 H, H-5 et H-6; 2,35—3,66: m (avec s à 2,66), 7 H, NMe, H-4 et H-7; 4,79: s, 2 H, H-1; 7—7,2: m, 4 H, hydrogènes aromatiques. RMN ^{13}C (CDCl_3): 22,7 (t); 31,1 (t); 32,3 (t); 47,7 (q); 62,0 (t); 75,9 (t); 125,6 (d); 128,4 (d); 129,8 (d); 130,3 (d); 138,7 (s); 142,3 (s). Masse: m/z 191 (ion moléculaire). Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$ (191,3), Calc.: C %, 75,35; H %, 8,96; N %, 7,32. Tr.: C %, 75,61; H %, 8,90; N %, 7,35.

Décomposition de 6b

Diméthyl-3,8 oxa-2 hexahydro-2,3,4,5,6,7-1H-benzazonine-3 7b: RMN ^1H (CDCl_3): 1—1,2: m, 4 H, H-5 et H-6; 2,35—3,65: m (avec s à 2,36 et 2,66), 10 H, ArMe, NMe, H-4 et H-7; 4,79: s, 2 H, H-1; 7,1: m, 3 H, hydrogènes aromatiques. RMN ^{13}C (CDCl_3): 19,3 (q); 23,5 (t); 27,3 (t); 29,1 (t); 47,6 (q); 62,4 (t); 76,2 (t); 125,6 (d); 128,3 (d); 130,6 (d); 136,9 (s); 139,0 (s); 139,9 (s). Masse: m/z 86 (100%) et 205 (ion moléculaire). Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}$ (205,3), Calc.: C %, 76,05; H %, 9,33; N %, 6,82. Tr.: C %, 76,13; H %, 9,29; N %, 6,75.

BIBLIOGRAPHIE

1. Cope A., Trumbull E.: *Org. React.* 11, 317 (1959).
2. Lednicer D., Hauser C.: *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4449 (1957).
3. Jones G., Hauser C.: *J. Org. Chem.* 27, 3572 (1962).
4. Dumas C.: *Thèse*. Université de Lille, Lille 1977.
5. Meisenheimer J.: *Chem. Ber.* 52, 1667 (1919); 55, 513 (1922).
6. Cope A., Towle P.: *J. Am. Chem. Soc.* 71, 3423 (1949).
7. Brauman J., Sanderson W.: *Tetrahedron* 23, 37 (1967).
8. Roberts S., Suschitzky H.: *J. Chem. Soc. C*, 1968, 1537.
9. Adams B., Kovacic P.: *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7014 (1974).
10. Barbry D., Hasiak B.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 49, 2410 (1984).
11. Elmasmodi A., Barbry D., Hasiak B., Couturier D.: *Synthesis* 1987, 727.
12. Ferry L., Van Hove L.: *Bull. Soc. Chim. Belg.* 69, 63 (1960).
13. Anderson A., Wils M.: *J. Org. Chem.* 33, 3046 (1968).