

## LE LONGIFOLENE—XV<sup>1</sup>

### CYCLISATION TRANSANNULAIRE DU BROMO-3 $\alpha$ LONGIFOLENE

D. HELMLINGER et G. OURISSON

Laboratoire Associé au CNRS  
Institut de Chimie. Esplanade, 67-Strasbourg, France

(Received in the UK 20 June 1969; Accepted for publication 1 July 1969)

**Résumé**—Le bromo-3 $\alpha$  longifolène 1 (X = Br), préparé à partir de l'alcool-15 correspondant 2, donne par chromatographie sur silice ou par solvolysé des dérivés tétracycliques "adamantoïdes", 3 (X = Br, OAc, OH, OtBu, CO<sub>2</sub>H), substitués en tête de pont. L'action du tétracétate de plomb sur l'alcool 3 (X = OH) conduit par coupure du système tétracyclique à la cétone 4 et à l'acétate 5 (X = Ac). Ces réactions illustrent la proximité des atomes C-3 et C-7 dans le longifolène.

**Abstract**—3 $\alpha$ -Bromolongifolene 1 (X = Br) is prepared by dehydration of the 15-alcohol 2, by chromatography over silica gel (but not alumina) or by solvolysis, it gives tetracyclic, bridge-head substituted, derivatives 3 (X = Br, AOc, OH, OtBu, CO<sub>2</sub>H). Lead tetracetate cleaves the alcohol 3 to the unsaturated ketone 4 (no C=C/C=O interaction) and the hemiketal acetate 5 (R = Ac). The cyclization 1  $\rightarrow$  3 provides a chemical proof of the proximity, already postulated, of C-3 and C-7.

LE SQUELETTE tricyclique compact du longifolène 1 (X = H) peut être le siège de réactions transannulaires, tant ioniques que radicalaires, conduisant notamment à des dérivés substitués en 3.<sup>1,2</sup> Ces réactions ont été interprétées comme résultant de la proximité des atomes C-3 et C-7, qui a depuis été directement démontrée par la détermination de la structure radiocristallographique de plusieurs dérivés de cette série, par Thierry et Weiss.<sup>3</sup> Nous décrivons maintenant une autre conséquence chimique de cette proximité: la cyclisation aisée, par un pont à un atome de carbone, entre C-3 et C-7.

Le bromo-3 $\alpha$  (7 $\beta$ H) longifolol 2 (X = Br), traité par le pentachlorure de phosphore dans le benzène, donne le bromo-3 $\alpha$  longifolène 1 (X = Br), F = 85°. La structure de ce dernier découle de son mode d'obtention, calqué sur la déshydratation de l'iso-longifolol 2 (X = H) en longifolène,<sup>4</sup> de son spectre IR (présence de la double-liaison méthylénique) et de son spectre de RMN, hybride entre celui du longifolène d'une part, et celui des dérivés 3 $\alpha$ -bromés d'autre part. La structure du bromo-3 $\alpha$  longifolène a enfin été établie définitivement par radiocristallographie.<sup>3</sup>

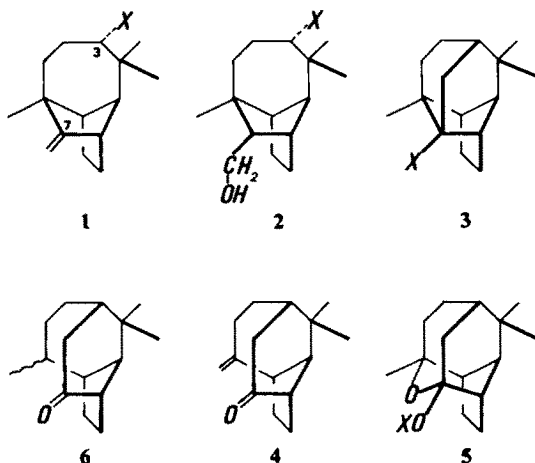
Le bromo-3 $\alpha$  longifolène peut être purifié par chromatographie rapide sur *alumine*. Par chromatographie sur *silice*, par contre, il est complètement transformé en une substance nouvelle, F = 86°, isomère de son précurseur. Les propriétés spectrales de cette substance la caractérisent comme un bromure *tertiaire, saturé*, présentant seulement trois groupes méthyles, tous tertiaires. L'inertie de ce bromure vis-à-vis des réactifs basiques (*vide infra*) suggère une structure substituée en tête de pont, et une hypothèse mécanistique, discutée plus bas, nous a conduits à postuler la structure 3 (X = Br).<sup>5</sup> Cette structure, qui est en accord avec les réactions décrites ci-dessous, a été prouvée par l'étude radiocristallographique de Thierry et Weiss.<sup>3</sup>

Le bromo-7 cyclo-3: 15-longifolane **3** ( $X = \text{Br}$ ) est très résistant vis-à-vis des réactifs basiques. Il peut être hydrolysé dans le t-butanol aqueux, à  $200^\circ$  en 15 heures, en alcool **3** ( $X = \text{OH}$ ), également obtenu par solvolysé ( $100^\circ$ , 2 h) du bromo-3 $\alpha$  longifolène **1** ( $X = \text{Br}$ ) à côté de l'éther t-butylique correspondant **3** ( $X = \text{OtBu}$ ). La solvolysé du bromo-3 $\alpha$  longifolène dans l'acide acétique donne, à côté du dérivé bromé **3** ( $X = \text{Br}$ ), l'acétate correspondant **3** ( $X = \text{OAc}$ ). Enfin, nous avons obtenu l'acide carboxylique **3** ( $X = \text{CO}_2\text{H}$ ) dans les conditions de la réaction de Koch:<sup>6</sup> acide sulfurique et acide formique sur l'alcool **3** ( $X = \text{OH}$ ).

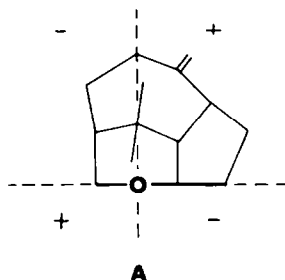
L'alcool **3** ( $X = \text{OH}$ ) devrait, d'après la structure postulée, présenter un carbone complètement substitué en  $\alpha$  du groupe hydroxyle. Ceci ouvrirait une voie possible de dégradation: l'oxydation par le tétracétate de plomb, qui pouvait conduire à une fragmentation. Effectivement, cette réaction conduit à deux produits, une cétone et un acétate, auxquels nous attribuons les structures **4** et **5** ( $X = \text{Ac}$ ).

La cétone **4** présente en IR des bandes (890 et  $1630\text{ cm}^{-1}$ ) attribuables à un groupe méthylénique; une bande  $\nu(\text{C}=\text{O})$  se trouve à une fréquence relativement basse:  $1690\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre de RMN présente les signaux du groupe méthylénique et du groupe *gem*-diméthyle en C-2. L'hydrogénation de cette cétone donne la cétone saturée **6** qui présente, comme son précurseur **4**, un effet Cotton positif faible, en accord avec le diagramme d'octants A. La valeur anormalement basse de la fréquence  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , mentionnée pour **4**, se retrouve sans changement pour **6**; elle n'est donc pas due à une interaction avec la double liaison, comme cela est parfois le cas.<sup>7</sup> D'ailleurs, le spectre UV de la cétone **4** ne révèle lui non plus aucune interaction électronique  $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{C}$ .

L'acétate **5** ( $X = \text{Ac}$ ) est, d'après ses spectres IR et de RMN, saturé; l'absence de signal au-delà de  $\delta = 3$  montre que l'acétate, et l'atome d'oxygène supplémentaire, sont fixés sur des atomes complètement substitués. Des trois groupes méthyles, tous tertiaires, révélés en RMN, un est de la forme  $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-$  ( $\delta = 1.92$ ). Ces éléments structuraux sont en accord avec la structure postulée; il se retrouvent dans l'alcool correspondant **5** ( $X = \text{H}$ ), obtenu par réduction à l'aluminohydruure de lithium.



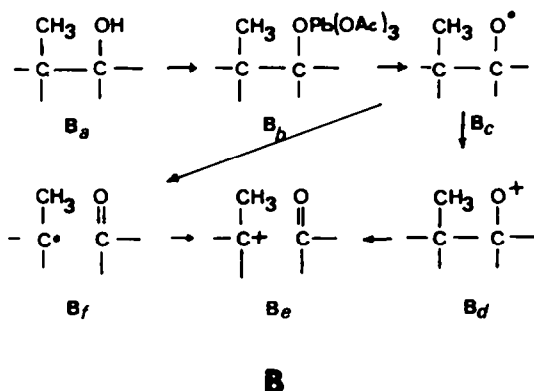
Une fois établie par voie radiocristallographique la structure du bromure 3 ( $X = \text{Br}$ ), les hypothèses ci-dessus ont pu être considérées comme confirmées, et nous n'avons pas poursuivi la dégradation.



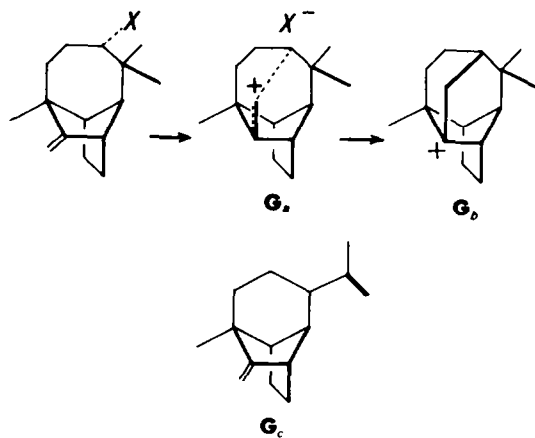
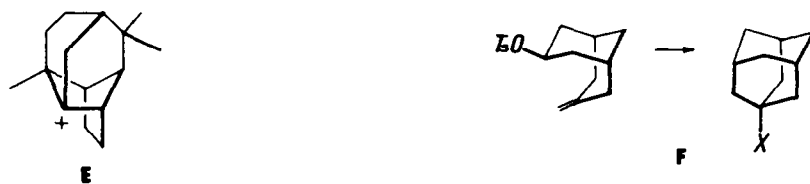
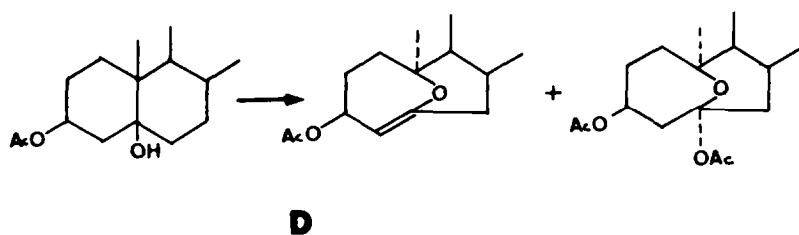
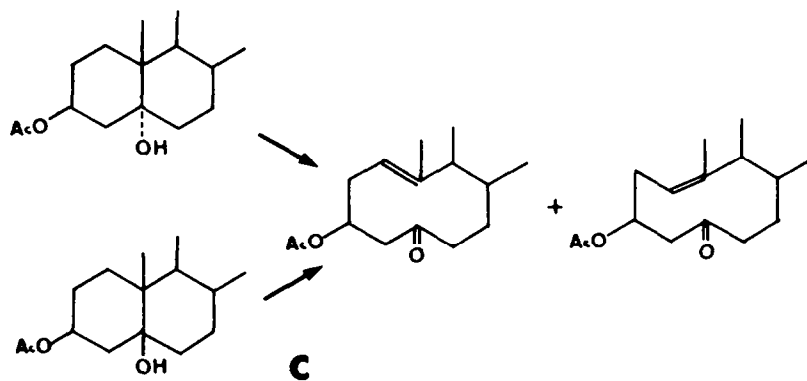
### DISCUSSION

Nous discuterons maintenant les réactions précédentes dans l'ordre inverse de leur présentation, en commençant par l'oxydation de l'alcool 3 ( $X = \text{OH}$ ), et en terminant par la réaction de cyclisation du bromo-3 $\alpha$  longifolène.

*Oxydation de l'alcool 3* ( $X = \text{OH}$ ). La fragmentation observée peut aisément être formulée selon le mécanisme **B**.<sup>8</sup> Les deux produits observés correspondent à deux évolutions concurrentes de l'ion **B** e (formé, soit à partir de l'ion **B** d, soit à partir du radical **B** c). La fragmentation en cétone 4 est une réaction d'un type bien connu, analogue par exemple à la réaction **C**.<sup>9</sup> Par contre, la formation de produits analogues à 5 est plus exceptionnelle. La réaction **D**<sup>10</sup> est cependant un analogue très proche conduisant, comme dans notre cas, à un cycle à six centres.



*Réactions des dérivés en tête de pont 3.* Les substances de type 3 sont des analogues sesquiterpéniques très proches des dérivés substitués en tête de pont de l'adamantane. Leurs interconversions mettent nécessairement en jeu l'ion carbonium en tête de pont **E**, difficile à créer et très réactif comme son analogue "adamantanique". Nous avons d'ailleurs choisi des conditions réactionnelles qui avaient fait leurs preuves dans la série de l'adamantane.<sup>12</sup>



**Formation des dérivés en tête de pont 3.** La cyclisation  $1 (X = \text{Br}) \rightarrow 3 (X = \text{Br})$  est l'analogue, du point de vue structural, de la cyclisation, par solvolysé, du tosylate-*exo* du méthylène-7 bicyclo[3.3.1]nonyle-3 en adamantanol-1,<sup>13</sup> F. L'obtention, même par solvolysé dans l'acide acétique, d'un dérivé bromé, donc l'existence d'un retour interne efficace, est souvent interprétée par l'intervention d'un ion non-classique<sup>14</sup> tel que G a. En outre, l'obtention exclusive des produits cyclisés, sans produits de contraction de cycle tels que G c,<sup>2</sup> implique elle-aussi une réaction rapide. Nous avons en cours diverses études cinétiques devant préciser les détails des mécanismes mis en jeu. Quels que soient ces détails, la réaction de cyclisation, conduisant à des composés 3 sans autres tensions que celles, inévitables, du système norbornanique qu'ils renferment, démontre directement la proximité des atomes C-3 et C-7.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Pour les indications générales, cf. p. ex.<sup>2</sup> Sauf indication contraire, les composés décrits ont fourni des résultats analytiques acceptables pour les formules moléculaires indiquées ( $\pm 0.2\%$  sur C et H). Les spectres de masse ont été mesurés par M. G. Teller sur le spectromètre à double focalisation Thomson-Houston TH-208. Tous les composés décrits sont homogènes en chromatographie en couche mince.

### Bromo-3 $\alpha$ longifolène

On dissout 1 g de bromo-3 $\alpha$  (7BH) longifolanol-15 2 ( $X = \text{Br}$ ) dans 100 ml de benzène anhydre, ajoute 0.7 g de pentachlorure de phosphore fraîchement sublimé, et porte à reflux pendant 1 h sous protection contre l'humidité. On dilue avec de l'éther de pétrole, et verse sur de l'eau froide. Après lavage soigné jusqu'à neutralité, on sèche et évapore à sec sous vide. L'huile obtenue (1.09 g) est dissoute dans l'éther de pétrole et filtrée rapidement sur 40 g d'alumine Woelm basique. Les fractions cristallisant spontanément (0.4 g) sont recristallisées dans le méthanol. En opérant rapidement, on minimise les pertes par solvolysé. Le bromo-3 $\alpha$  longifolène 1 ( $X = \text{Br}$ ) ainsi obtenu a les caractéristiques suivantes.  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Br}$ .  $F = 84-85^\circ$ ;  $[\alpha]_D + 14^\circ$  ( $c = 0.2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta$  (CH) 1370, 1380  $\text{cm}^{-1}$  (*gem*-di Me). RMN ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$ -12,  $\text{CH}_3$ -13: 1.12 (6H, s);  $\text{CH}_3$ -14: 1.0 (3H, s); C =  $\text{CH}_2$ : 4.56, 4.81 (2H); H-3 4.45 (1H, d de d,  $J_1 = 9$  Hz,  $J_2 = 4$  Hz).

### Bromo-7 cyclo-3: 15-longifolane 3 ( $X = \text{Br}$ )

(a) *Sans isolement du bromo-3 $\alpha$  longifolène*. On opère comme pour la préparation du bromo-3 $\alpha$  longifolène. L'huile obtenue par évaporation des solvants (2.3 g à partir de 2.24 g de bromo-3 $\alpha$  longifolol) est chromatographiée sur 60 g de silice. L'éther de pétrole élue 914 mg de produit cristallisant au contact du méthanol. Par recristallisation dans ce solvant, on obtient 350 mg de bromo-7 cyclo-3: 15-longifolane 3 ( $X = \text{Br}$ ):  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Br}$ .  $F = 85-86^\circ$ ;  $[\alpha]_D - 66^\circ$  ( $c = 0.2$ ;  $\text{CHCl}_3$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$ -12,  $\text{CH}_3$ -13: 1.04, 1.07 (2  $\times$  3H, 2  $\times$  s);  $\text{CH}_3$ -14: 0.95 (3H, s). SM: M calc. 284. Tr. 282, 284 (M-Br)<sup>+</sup>: 203.

(b) *A partir du bromo-3 $\alpha$  longifolène*. On dissout le bromo-3 $\alpha$  longifolène (30 mg) dans l'éther de pétrole, et l'adsorbe sur une colonne de silice (7.2 g). Après 1 h, on élue à l'éther de pétrole 10 mg de produit cristallisé. Après recristallisation rapide dans le méthanol, on obtient un produit pur identique au précédent 3 ( $X = \text{Br}$ ) (F, IR).

### Hydroxy-7 cyclo-3: 15-longifolane 3 ( $X = \text{OH}$ )

On dissout 125 mg de bromo-7 cyclo-3: 15-longifolane 3 ( $X = \text{Br}$ ) dans 9 ml d'un mélange 1:1 d'eau et de t-butanol. On ajoute 105 mg de  $\text{CaCO}_3$ , et chauffe une nuit à  $200^\circ$  (autoclave). Le produit obtenu par évaporation sous vide (90 mg) est sublimé sous  $5 \times 10^{-3}$  T, à  $60^\circ$ . Il s'agit de l'alcool 3 ( $X = \text{OH}$ ):  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ ;  $F = 102-107^\circ$ ;  $[\alpha]_D - 108^\circ$  ( $c = 0.4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). IR ( $\text{CHCl}_3$ ) 3600, 1070, 1050  $\text{cm}^{-1}$  (OH). RMN ( $\text{CCl}_4$ )  $\text{CH}_3$ -12,  $\text{CH}_3$ -13: 0.95, 1.02 (2  $\times$  3H, 2  $\times$  s);  $\text{CH}_3$ -14: 0.83 (3H, s).

### t-Butoxy-7 cyclo-3: 15-longifolane 3 ( $X = \text{OtBu}$ )

On dissout 410 mg de bromo-3 $\alpha$  longifolène dans 12 ml de t-butanol et 6 ml d'eau, ajoute 150 mg de  $\text{CaCO}_3$ , et chauffe à reflux pendant 2 h. Le produit obtenu (294 mg) est chromatographié sur alumine

(10 g). L'éther de pétrole élue 64 mg d'une huile constituée en majeure partie de l'éther t-butylique 3 ( $X = \text{OtBu}$ ), qui est purifié par chromatographie gazeuse et microdistillation. L'éther élue 190 mg de l'alcool 3 ( $X = \text{OH}$ ) (F, IR).

Le t-butoxy-7 cyclo-3:15-longifolane 3 ( $X = \text{OtBu}$ ) présente les caractéristiques suivantes: Huile non analysée.  $[\alpha]_D -84^\circ$  ( $c = 0.3$ ;  $\text{CHCl}_3$ ). RMN:  $\text{CH}_3$ -12,  $\text{CH}_3$ -13: 0.97, 1.03 ( $2 \times 3\text{H}$ ,  $2 \times \text{s}$ );  $\text{CH}_3$ -14: 0.83 ( $3\text{H}$ , s);  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}$ : 1.25 ( $9\text{H}$ , s). SM: M calc. 276. Tr:  $[\text{M}-(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]^+ = 220$ .

#### Acétoxy-7 cyclo-3: 15-longifolane 3 ( $X = \text{OAc}$ )

On dissout 100 mg de bromo-3 $\alpha$  longifolène dans 4 ml d'acide acétique à 99%, et chauffe à reflux pendant 3 h 45. Le produit obtenu (80 mg) est chromatographié sur 8 g d'alumine basique Woelm. A l'éther de pétrole, on élue 24 mg de cristaux, recristallisés dans le méthanol et identifiés (F, IR) au bromo-7 cyclo-3: 15-longifolane 3 ( $X = \text{Br}$ ). Le mélange éther de pétrole-éther 95:5 élue ensuite 18 mg d'une huile qui a été distillée au tube à boules, mais n'a pas été analysée. C'est l'acétoxy-7 cyclo-3: 15-longifolane 3 ( $X = \text{OAc}$ ):  $[\alpha]_D -72^\circ$  ( $c = 0.3$ ;  $\text{CHCl}_3$ ). RMN:  $\text{CH}_3$ -12,  $\text{CH}_3$ -13: 0.97, 1.08 ( $2 \times 3\text{H}$ , 2s);  $\text{CH}_3$ -14: 0.88 ( $3\text{H}$ , s);  $\text{CH}_3-\text{CO}_2$ : 1.93 ( $3\text{H}$ , s). SM: M calc. 262. Tr:  $\text{M}^+ = 262$ ,  $[\text{M}-\text{CH}_2=\text{CO}]^+ = 220$ ,  $\text{M}^+-\text{AcOH} = 202$ .

#### Acide cyclo-3: 15-longifolane carboxylique-7 3 ( $X = \text{CO}_2\text{H}$ )

A 4.5 ml d'acide sulfurique refroidi à  $0^\circ$ , on ajoute lentement 0.3 ml d'acide formique et 144 mg d'alcool 3 ( $X = \text{OH}$ ) dissous dans 1.8 ml de n-hexane. Après 2 h d'agitation, on verse sur de la glace et isole 135 mg de produit brut de réaction, qui est sublimé ( $100^\circ$ ,  $10^{-3}$  T). On obtient ainsi 46 mg d'acide 3 ( $X = \text{CO}_2\text{H}$ ) qui est recristallisé dans l'éther de pétrole.  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . F =  $165-170^\circ$ ;  $[\alpha]_D -83^\circ$  ( $c = 0.3$ ;  $\text{CHCl}_3$ ). IR: ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1690\text{ cm}^{-1}$ . RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$ -12, 13, 14: 0.99 ( $6\text{H}$ , s), 0.97 ( $3\text{H}$ , s).

#### Oxydation de l'hydroxy-7 cyclo-3: 15-longifolane 3 ( $X = \text{OH}$ )

On chauffe à reflux (1 h) un mélange de benzène anhydre (4 ml), de tétracétate de plomb (270 mg) et de carbonate de calcium (71 mg), puis on ajoute 90 mg de l'alcool 3 ( $X = \text{OH}$ ), et chauffe à reflux pendant 15 mn. Le produit de réaction (86 mg) est chromatographié sur plaque épaisse. On isole 8 mg de cétone insaturée 4, et 20 mg d'acétate 5 ( $X = \text{Ac}$ ), qui sont purifiés par distillation.

Cétone insaturée 4:  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ ;  $[\alpha]_D -77^\circ$  ( $c = 0.3$ ;  $\text{CHCl}_3$ ); IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1690\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$   $1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{C}=\text{CH}_2)$   $890\text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta(\text{CH})$  1350, 1370  $\text{cm}^{-1}$  (*gem-di Me*). UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  275 nm ( $\epsilon = 44$ ).  $\epsilon_{220} = 353$ . RMN ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$ -12,  $\text{CH}_3$ -13: 1.15, 1.35 ( $2 \times 3\text{H}$ , 2s);  $\text{C}=\text{CH}_2$ : 4.55 ( $2\text{H}$ , s).

Cétone saturée 6. Hydrogénation de la cétone 4 (38 mg) dans l'acide acétique (1 ml) en présence d'oxyde de platine (6 mg). Le produit a été distillé au tube à boules ( $100^\circ$ ,  $10^{-3}$  T). Il s'agit de la cétone saturée 4:  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ ;  $[\alpha]_D +6^\circ$  ( $c = 0.2$ ;  $\text{CHCl}_3$ ). IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1690\text{ cm}^{-1}$ . UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  280 nm ( $\epsilon = 26$ ).

Hémicétal 5 ( $X = \text{H}$ ). Réduction de l'acétate 5 ( $X = \text{Ac}$ ) (63 mg) par  $\text{LiAlH}_4$  (20 mg) dans l'éther (5 ml). On obtient 46 mg de l'hémicétal 5 ( $X = \text{H}$ ) qui est purifié par sublimation. F =  $94-95^\circ$ ;  $[\alpha]_D +27^\circ$  ( $c = 0.2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu(\text{OH})$   $3580\text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta(\text{CO})$   $1060\text{ cm}^{-1}$ . RMN ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$ -12,  $\text{CH}_3$ -13,  $\text{CH}_3$ -14, 1.13 ( $6\text{H}$ , s), 1.08 ( $3\text{H}$ , s). (Analyse:  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2$ . Calc. C, 76.22; H, 10.24. Tr: C, 77.2; H, 10.2%).

**Remerciements**—Nous remercions pour d'utiles discussions MM. E. Wenkert et J. Lhomme, et pour leur efficace collaboration MM. J. Cl. Thierry et R. Weiss. Ce travail a été aidé par des subventions des Sociétés Hoffman-La Roche (Bâle) et Roure-Bertrand (Grasse).

#### REFERENCES

- <sup>1</sup> Le Longifolène (XIV): J. Lhomme et G. Ourisson, *Tetrahedron* **24**, 3177 (1968).
- <sup>2</sup> D. Helmlinger et G. Ourisson, *Liebigs Ann.* **686**, 19 (1965).
- <sup>3</sup> J. Cl. Thierry et R. Weiss, *Tetrahedron Letters* 2663, in the press (1969).
- <sup>4</sup> H. H. Zeiss et Arakawa, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1653 (1954).
- <sup>5</sup> La discussion qui a conduit à cette structure a eu lieu avec le Prof. E. Wenkert le 13 Mai 1968, au milieu de discussions d'un autre genre.
- <sup>6</sup> H. Koch et W. Haaf, *Liebigs Ann.* **628**, 252 (1958); H. Koch et J. Franken, *Chem. Ber.* **96**, 213 (1963).
- <sup>7</sup> cf. p. ex. H. Labhardt et G. Wagnière, *Helv. Chem. Acta* **42**, 2219 (1959); S. Winstein, L. de Vries, R. Orlaski *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2020 (1961).

- <sup>8</sup> M. Lj. Mihailović, Z. Čeković, Z. Maksimović, D. Jeremić, Lj. Lorenć et R. I. Mamuzić, *Tetrahedron* **21**, 2799 (1965).
- <sup>9</sup> M. Lj. Mihailović, M. Stefanović, Lj. Lorenć et M. Gasić, *Tetrahedron Letters* 1867 (1964).
- <sup>10</sup> D. Rosenthal, C. F. Lefler et M. E. Wall, *Tetrahedron Letters* 3203 (1965).
- <sup>11</sup> R. C. Fort, Jr. et P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **64**, 277 (1964).
- <sup>12</sup> cf. p. ex. R. C. Fort, Jr. et P. von R. Schleyer, *Adv. Alicyclic Chem.* **1**, 283 (1964).
- <sup>13</sup> M. Eakin, J. Martin et W. Parker, *Chem. Comm.* 206 (1965).
- <sup>14</sup> cf. p. ex. S. Winstein et R. L. Hansen, *Tetrahedron Letters* **25**, 4 (1960).