

MONOACETAMIDATION DE QUELQUES HYDROCARBURES POLYCYCLIQUES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE[†]

F. VINCENT, R. TARDIVEL et P. MISON[‡]

Laboratoire de Chimie Organique 3, Université Claude Bernard, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

et

P. VON RAGUÉ SCHLEYER

Institut für Organische Chemie der Universität, Erlangen-Nürnberg, Henkestrasse 42, D-852 Erlangen, West Germany

(Received in France 22 July 1976; Received in the UK for publication 9 August 1976)

Résumé—L'oxydation anodique dans l'acétonitrile de cinq hydrocarbures polycycliques montre une certaine sélectivité dans la fonctionnalisation dérivant d'intermédiaires carbocationiques. Si des carbocations "non-classiques" sont engendrés, ils apparaissent comme issus d'états de transition classiques.

Abstract—Anodic oxidation in acetonitrile of five polycyclic hydrocarbons gives products in ratios related to the relative stabilities of intermediate carbocations. If "non-classical" ions form they arise apparently from "classical" transition states.

La possibilité d'oxyder anodiquement des hydrocarbures saturés en solution dans l'acétonitrile a été montrée par les travaux de Fletcher et Fleischmann.¹ Depuis, quelques études ont été faites en série aliphatique^{2,3} et en série polycyclique.^{4,5} En ce qui concerne cette dernière série, il a été notamment montré que l'adamantane s'oxyde en conduisant exclusivement à l'acétamido-1 adamantanane par substitution d'un hydrogène tertiaire tête de pont.^{4,6} Il a été également montré que la substitution d'un hydrogène tête de pont est encore possible à partir de certains dérivés d'adamantyl-1.⁶

Notre récente étude relative à l'oxydation anodique d'halogéno-2 adamantanes ayant fait apparaître la possibilité de substituer les sites méthyléniques du squelette adamantané, il nous a paru intéressant d'étudier plus en détail le problème de la fonctionnalisation des hydrocarbures polycycliques. Pour ce faire, nous avons choisi cinq hydrocarbures, le norbornane 1, le bicyclo[2.2.2]octane 2, le tétraméthyl-1,3,5,7 adamantane 3, le diamantane 4 et le protoadamantane 5 (Schéma 1).

Notre choix s'est fixé sur ces hydrocarbures car, tout en ayant différents types de liaisons C-H, ils présentent aussi de par leur symétrie intrinsèque, un minimum de sites de fonctionnalisation possibles[‡] (sauf pour 5). Ainsi, nous pourrons aborder pour la première fois la question de la fonctionnalisation compétitive des sites méthylène et méthine (avec 1, 2, 4 et 5) en étudiant les distributions

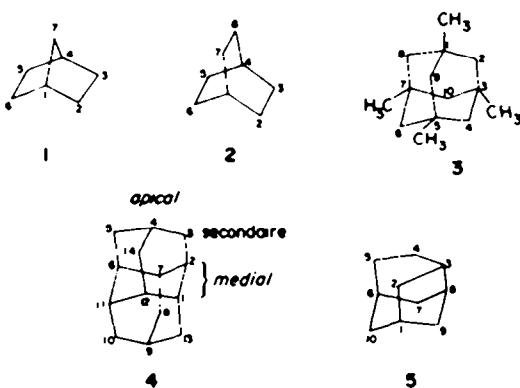


Schéma 1.

d'isomères à partir de mélanges de produits relativement simplifiés et voir aussi s'il est possible de dégager des critères de fonctionnalisation sélective. De plus, à partir des hydrocarbures 4 et 5 une compétition entre plusieurs types d'hydrogène tête de pont est possible. Enfin, 1 et 2 étant des substrats connus pour engendrer des carbocations non classiques dans de nombreuses réactions, nous chercherons à préciser s'il en est de même dans la réaction électrochimique.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'électrolyte support généralement utilisé dans les études d'oxydation anodique des hydrocarbures en solution dans l'acétonitrile est le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium. Les essais effectués avec cet électrolyte support à partir de 1 et 2 ont conduit à des acétamides mais avec des rendements chimique et en courant faibles. De plus, ces acétamides étaient toujours accompagnés de produits secondaires. De telles remarques ont déjà été signalées dans la littérature.^{5,6,7} Par contre, en utilisant le perchlorate de lithium, les rende-

[†]Auteur à qui la correspondance doit être envoyée à Institut de Chimie, Université de Constantine, Route d'Aïn el Bey, Constantine, Algérie.

[‡]Ce mémoire fait partie de la thèse de doctorat de Spécialité de F. Vincent, soutenue à Lyon le 11 Juillet 1975 (No. d'ordre 463).

Pour 1, 4 types de sites de fonctionnalisation possibles: carbone tête de pont C₁, et carbones méthyléniques C₂ et C₃, *exo* et *endo*; pour 2, carbone tête de pont et carbones méthyléniques; pour 4, carbones méthyléniques et 2 types de carbones tête de pont, *apical* et *médial*; pour 5, tous les carbones tête de pont sont différents.

ments sont meilleurs et les réactions parasites minimisées, même en travaillant à un potentiel aussi élevé que 2.6 volts.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1. A partir du norbornane 1, nous avons isolé exclusivement l'*exo*-acétamido-2 norbornane 6. Aucune trace des dérivés acétamido-1 norbornane, *endo*-acétamido-2 norbornane ou acétamido-7 norbornane n'a pu être décelée.

Le composé 2 conduit à la formation de trois dérivés acétamidés. L'un deux a pu être séparé et identifié sans ambiguïté comme étant l'acétamido-1 bicyclo[2.2.2]octane 7 (il représente 18% du mélange). Quant à la fraction majoritaire, elle fait apparaître en RMN du ^1H deux signaux caractéristiques de deux H , d'une fonction amide. A partir des spectres RMN du ^1H et ^{13}C et des données de la littérature relatives aux réactions engendrant le carbocation bicyclo[2.2.2]octyl-2,¹⁰ nous pensons que cette fraction majoritaire correspond à un mélange d'acétamido-2 bicyclo[2.2.2]octane 8 et d'*axial*-acétamido-2 bicyclo[3.2.1]octane 9.

Le tétraméthyl-1,3,5,7 acétamido-2 adamantane 10 est le seul produit observé lors de l'oxydation anodique de 3. Dans les conditions expérimentales utilisées, il est à souligner que ce composé ne conduit pas à la formation de l'acétamide de structure réarrangée alors que nous l'observons à partir de l'oxydation anodique des dérivés iodo-2 et bromo-2 du même substrat.¹¹

Par électrolyse du diamantane 4, nous obtenons deux acétamides tête de pont dont le dosage CPV indique que leurs proportions relatives sont de 9/1. Compte tenu des données RMN de la littérature relatives à ce substrat,¹² la structure *médial*-1 (amide 11) a été attribuée au produit majoritaire et la structure *apical*-4 (amide 12) au produit minoritaire.

Comme nous l'avons précisé précédemment, le protoadamantane 5 est le carbure présentant le moins d'élément de symétrie. Par suite, la détermination de la structure des produits de son électrolyse a été plus délicate. L'analyse CPV donne au moins quatre amides formés lors de l'électrolyse de 5 dont un largement majoritaire (~70%). L'attribution d'une structure indiscutable au produit majoritaire a cependant été impossible

à partir des données spectrales puisqu'il n'a pas pu être isolé à l'état pur. Néanmoins, la corroboration des données spectrales et des réactivités relatives des différents sites réactionnels du squelette protoadamantane (voir Discussion) nous permet de penser valablement qu'il s'agit de l'acétamido-6 protoadamantane 13. Quant aux amides minoritaires, leurs structures exactes n'ont pas pu être déterminées. Nous pensons néanmoins qu'une fonctionnalisation sur un carbone méthylénique du squelette a eu lieu puisque nous pouvons déceler en RMN du ^1H la présence d'un signal caractéristique d'un H , d'une fonction amide.

DISCUSSION

Dans le Tableau 2, nous avons réuni les vitesses relatives en solvolysé des différentes liaisons C-X des substrats étudiés afin de les comparer à nos résultats d'oxydation anodique. Ainsi, le Tableau 2 montre que les dérivés norbornane secondaires, qu'ils soient assistés par une liaison σ (*exo*-norbornane-2) ou non (*endo*-norbornane-2 ou norbornane-7), sont de toute façon plus réactifs en solvolysé que le dérivé tête de pont correspondant. Cette différence de réactivités en solvolysé se retrouve dans la réaction électrochimique par l'absence de toute fonctionnalisation en position tête de pont (Tableau 1). De la même façon, l'adamantane qui possède deux types de carbones (tête de pont et secondaire) a été fonctionnalisé spécifiquement sur la position tête de pont,³ position qui est 10³ fois plus réactive que la position secondaire en solvolysé (Tableau 2).

Pour le diamantane 4 sur le plan de la solvolysé, les positions secondaires apparaissent au moins aussi "défavorisées" par rapport aux positions tête de pont que dans l'adamantane et aucune fonctionnalisation ne se fait en position secondaire lors de l'oxydation anodique. Par contre, en solvolysé, la position *médial*-1 est seulement 24 fois plus réactive que la position *apical*-4 et ceci se traduit dans la fonctionnalisation électrochimique par une compétition entre ces deux sites. En effet, les acétamides *médial* 11 et *apical* 12 sont obtenus dans une proportion de 9 à 1, ce qui, compte tenu du nombre total de liaisons

Tableau 1. Nature des produits formés au cours de l'électrolyse des hydrocarbures 1-5

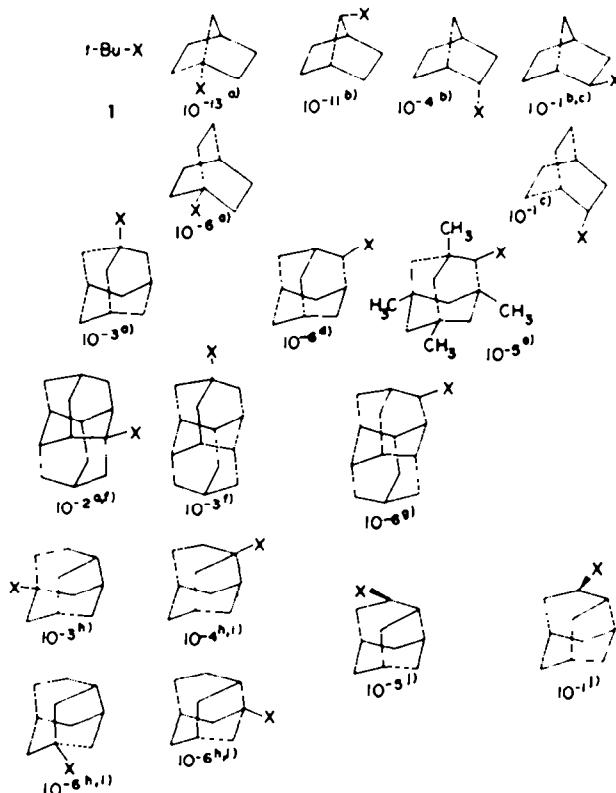
Substrat de départ	Potentiel de travail ^t	Nombre de Faradays/mole	Rdt [‡] chimique (%)	Acétamides formés
1	2.6	1.9	18	<i>exo</i> -acétamido-2 norbornane 6
		2.2	28	acétamido-1 bicyclo[2.2.2]octane 7 18%
2	2.6	2	61	acétamido-2 bicyclo[2.2.2]octane 8
3	2.6	2.5	69	axial-acétamido-2 bicyclo[3.2.1]octane 9 } 82%
4	2.2 [§]	2	85	tétraméthyl-1,3,5,7 acétamido-2 adamantane 10
5	2.6	2.2	33	<i>médial</i> -acétamido-1 diamantane 11 87% <i>apical</i> -acétamido-4 diamantane 12 13% acétamido-6 protoadamantane 13 70% + autres dérivés acétamidés 30%

^tRapporté à l'électrode de Pleskov Ag/AgNO₃, 10⁻² M.

[‡]Les rendements chimiques sont calculés par rapport à la quantité de produit de départ effectivement consommée, excepté pour 1 et 2 où ils sont calculés par rapport à la quantité de substance mise en réaction. En effet, le produit de départ qui n'a pas réagi est perdu au cours du traitement (sublimation), ce qui ne permet pas d'évaluer le taux de transformation réelle de 1 et 2.

[§]En solution dans CH₃CN/LiClO₄, le diamantane présente deux vagues polarographiques dont la première a pour potentiel de demi-vague 2.24 volts. La présence de cette deuxième vague suggère la possibilité de difonctionnaliser le diamantane sous nos conditions. Cette question n'est pas abordée dans la présente étude puisqu'elle est limitée aux problèmes de monofonctionnalisation.

Tableau 2. Estimation des réactivités relatives en solvolysé des divers substrats étudiés



* Voir Ref. 12; ^a voir Ref. 13; ^b voir Ref. 14; ^c voir Ref. 15; ^d voir Ref. 16; ^e voir Ref. 17, le facteur exact entre les produits *médial* et *apical* est 24; ^f voir Ref. 11; ^g voir Ref. 18; ^h calculé; ⁱ voir Ref. 19.

C-H concernées (6 *médiales*, 2 *apicales*) correspond à une réactivité 3 fois plus grande de la position *médiale*. Cette différence de réactivité entre les deux sites va bien dans le même sens que celle observée en solvolysé. Ceci est également à rapprocher du fait connu de la littérature¹¹ que le cation *médial*-1 est plus facile à engendrer que le cation *apical*-4 bien que les produits dérivés de ce dernier soient thermodynamiquement les plus stables.

La corrélation qui apparaissait jusqu'à ce point de la discussion entre la sélectivité de la fonctionnalisation électrochimique et la réactivité en solvolysé ne permet pas d'expliquer la compétition entre les sites méthine et méthylène observée lors de l'oxydation anodique du bicyclo[2.2.2]octane 2 puisqu'il existe un facteur 10³ entre les réactivités de ces deux types de liaisons C-X en solvolysé.[†] De même, il peut paraître étonnant que nous observions très peu (ou pas) de substitution par voie électrochimique sur la position-4 du squelette protoadamantane qui est très réactive en solvolysé. Il faut remarquer que les réactivités en solvolysé des substrats bicyclo[2.2.2]octyl-2, *exo*-protoadamantyl-4 et *exo*-norbornyl-2 sont en fait des réactivités "accélérées" par le phénomène de participation du groupement voisin qui est la force directrice des solvolyses de ces substrats. D'après

le Tableau 2, cette accélération due à la participation peut être évaluée à un facteur de 10³-10⁴.[‡] En tenant compte de celui-ci la différence de vitesse de solvolysé entre les positions 1 et 2 du système bicyclo[2.2.2]octane est réduite à un facteur de 10 à 100 et par suite, la compétition entre ces deux sites dans la réaction électrochimique redevient très plausible. Nous nous sommes basés sur un tel argument pour supposer que le produit majoritaire de l'électrolyse du protoadamantane 5 est l'acétamido-6 protoadamantane 13, puisque cette position tête de pont 6 est plus réactive que la position 4 non assistée (*endo*) et la plus réactive de toutes les positions tête de pont.

Il s'avère donc en définitive que les vitesses relatives de solvolysé, éventuellement corrigées des facteurs de participation des groupements voisins, peuvent être, pour la réaction électrochimique, une bonne indication des sites susceptibles d'entrer en compétition dans la fonctionnalisation. Il semble même que la fonctionnalisation électrochimique spécifique d'un centre soit prévisible dès que celui-ci apparaît suffisamment réactif par rapport aux autres en solvolysé. De plus, le fait qu'il soit nécessaire de corriger les vitesses relatives de solvolysé de la participation des groupements voisins qui constitue la force directrice de ces réactions nous semble indiquer que la participation de liaison σ n'est pas opérationnelle dans la formation initiale du carbocation de la voie électrochimique. Par conséquent, l'état de transition initialement formé par oxydation anodique serait classique et non stabilisé par assistance anchimérique. Néanmoins, à la suite de comparaisons avec la littérature,¹⁰ la meilleure interprétation de l'obtention de

[†] Alors qu'un facteur 10³ apparaît suffisant dans l'adamantane et la congressane pour observer la spécificité dans la fonctionnalisation.

[‡] Rapport des vitesses de solvolysé des systèmes *exo* et *endo* norbornyl-2 d'une part, et *exo* et *endo* protoadamantyl-4 d'autre part.

deux amides secondaires lors de l'électrolyse du bicyclo[2.2.2]octane 2 nous semble être une formation de produit à partir d'un carbocation non-classique. De même, l'absence de dérivé *endo*-norbornyl-2 dans l'oxydation anodique du norbornane 1 serait aussi en faveur de la formation des produits d'électrolyse[†] à partir d'un ion ponté.¹¹ Il apparaît ainsi, tout ou moins pour les substrats 1 et 2, que les produits se forment à partir d'un intermédiaire non classique.

Dans le cas de l'adamantane, le mécanisme d'oxydation a déjà été précisé;⁵ il s'agit d'une oxydation directe (Schéma 2, voie a) de l'hydrocarbure rendue possible par une valeur relativement basse de son premier potentiel d'ionisation par rapport aux autres hydrocarbures linéaires et ramifiés. Le diamantane a un potentiel de première ionisation du même ordre de grandeur que celui de l'adamantane.²¹ Compte tenu de cette donnée et du potentiel de travail effectivement utilisé (2.20 V), nous pensons que l'oxydation directe du substrat est aussi le processus opérationnel dans l'oxydation anodique du congressane.

Par contre, dans tous les autres cas, le potentiel de travail est de 2.6 V et par suite, l'oxydation de l'anion de l'électrolyte-support (ClO_4^-) ne peut plus être écartée à *priori*.^{22,23} Dès lors, dans nos conditions expérimentales, l'intermédiaire R^+ précurseur du carbocation R^+ dans le Schéma 2 peut aussi être issu d'une coupure radicalaire d'une liaison C-H de l'hydrocarbure de départ; coupure initiée par le radical ClO_4^{\cdot} provenant de l'oxydation anodique de l'anion ClO_4^- (voie b, Schéma 2). Si les résultats présentement rapportés ne permettent pas encore de préciser (sauf pour le diamantane) si dans notre cas le mécanisme d'oxydation est un processus direct (voie a) ou indirect (voie b), il n'en reste pas moins qu'ils mettent en évidence une possibilité de fonctionnaliser des hydrocarbures de façon plus ou moins sélective. Il apparaît en effet clairement, lorsque positions tête de pont et secondaire sont en compétition que (a) si le carbocation tête de pont est facile à engendrer les acétamides correspondants se forment majoritairement (cas du protoadamantane) ou exclusivement (diamantane); et (b) si le carbocation tête de pont est difficile (voire même impossible) à engendrer, on observe uniquement la formation des produits secondaires (norbornane-tétraméthyl-1,3,5,7 adamantanane).

Lorsque plusieurs sites méthine entrent en compétition (protoadamantane-diamantane), la fonctionnalisation se fait préférentiellement sur le site correspondant au carbocation de plus basse énergie.

Outre les critères de sélectivité que nous venons de

[†]Signalons qu'une interprétation de ce type a été, récemment et de nouveau, mise en doute.²⁰

[‡]Nous remercions le Dr. T. Wirthlin (Société Varian, Zug, Suisse) pour l'enregistrement de ces spectres.

dégager nos résultats soulignent l'intérêt de la fonctionnalisation électrochimique. En effet, la spécificité est obtenue par cette voie pour le norbornane et le tétraméthyl-1,3,5,7 adamantane. Ceci est particulièrement intéressant puisque toutes les autres méthodes de fonctionnalisation appliquées à ces substrats ne sont pas sélectives et donnent des rendements médiocres.^{16,24,25} Par exemple, à partir du norbornane, la photolyse²⁴ et l'insertion de nitrène²⁶ conduisent à des mélanges de dérivés-1, *endo* et *exo*-2 norbornane toujours accompagnés de sous-produits. Par contre, l'oxydation chromique²⁷ montre une attaque sélective du site -2 toutefois, deux types de produits se forment: la norbornanone-2 et l'*exo*-2 acétate.

Pour le bicyclo[2.2.2]octane, nos résultats d'électrolyse se rapprochent de ceux de l'insertion de nitrène²⁶ puisque, dans les deux cas, on obtient les produits d'attaque des sites 1 et 2. L'oxydation chromique conduit à l'obtention de produits provenant du site 2 (cétone et acétate), en cela cette méthode apparaît supérieure aux autres bien que le rendement soit seulement de 45%.²⁵

Nos résultats observés pour le diamantane 4 sont moins intéressants car ils se rapprochent de ceux obtenus par d'autres techniques. La bromation de 4 conduit à des dérivés mono et dibromés.¹⁷ La réaction de Koch et Haaf²⁸ donne un mélange de produits *médiol* et *apical* (rendements médiocres). Toutefois, ces deux techniques peuvent conduire sélectivement au dérivé *médiol* (sous certaines conditions), ce que nous n'avons pas observé.

Il en est de même pour le protoadamantane 5 qui semble conduire préférentiellement à l'acétamide 13. Cependant ce type de dérivé est accessible avec de meilleurs rendements et moins d'isomères par bromation de 5.¹¹

Il faut également remarquer que l'électrooxydation de l'adamantane qui donne uniquement une fonctionnalisation en -1¹ est bien plus sélective que les autres techniques.²⁹

En conclusion, la fonctionnalisation des alcanes est accessible par voie électrochimique. Les résultats de cette première étude sont encourageants particulièrement pour les substrats 1 et 3 et à un degré moindre pour 4.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les données expérimentales générales et la technique opératoire des électrolyses ont été précédemment rapportées.⁵ L'électrolyte support est le perchlorate de lithium 0.5 M dans l'acétonitrile anhydre et l'électrode de référence est l'électrode de Pleskov Ag/AgNO₃ 10⁻² M. Nous avons travaillé uniquement à potentiel contrôlé. Les valeurs des potentiels de travail et les quantités de courant transférées (mesurées à l'aide d'un intégrateur Tacussel IG4) sont rapportées dans le Tableau 1. Les spectres RMN du ¹³C ont été enregistrés sur un appareil Varian modèle CFT 20. Le solvant utilisé est du CDCl₃ contenant 1% de TMS (référence interne); les valeurs des δ sont données en ppm par rapport à cette référence.

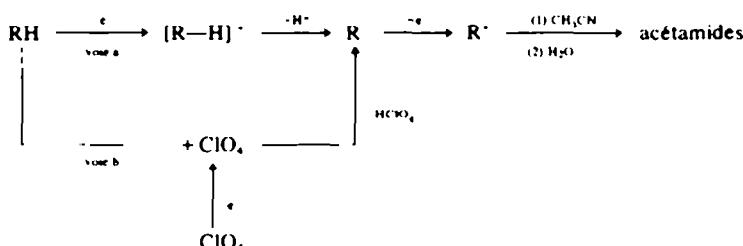
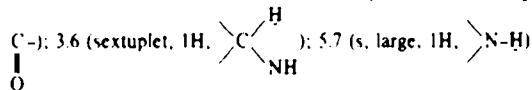


Schéma 2.

Electrolyse du norbornane 1

Réalisée sur 960 mg de 1 (1×10^{-2} mole, origine Aldrich) à potentiel constant $V = 2.6$ volts pour $I \approx 20$ mA, le traitement conduit à 260 mg de brut. Une chromatographie sur 15 g de silice permet d'isoler 127 mg d'amide 6 (0.83×10^{-1} mole) (éther-éther de pétrole 90/10). Les eaux de lavage sont extraites en continu avec du chlorure de méthylène et 137 mg d'amide 6 (0.9×10^{-1} mole) sont ainsi récupérés après chromatographie sur colonne de silice; Rdt 18% par rapport à la quantité d'hydrocarbure mise en réaction.

Une deuxième expérience réalisée sur 1.92 g de 1 (2×10^{-2} mole) à potentiel constant $V = 2.6$ volts pour $I \approx 20$ mA, conduit à 355 mg de brut. Une chromatographie permet d'isoler 300 mg d'amide 6 (1.95×10^{-1} mole). Les eaux de lavage sont extraites en continu par du chlorure de méthylène et 550 mg d'amide 6 (3.6×10^{-1} mole) sont obtenus après chromatographie Rdt 28% par rapport à la quantité d'hydrocarbure mise en réaction. Identification de 6: $F = 143\text{--}144^\circ\text{C}$, litt. pour le dérivé *exo* $F = 143\text{--}145^\circ\text{C}$.²² RMN: massif de 0.9 à 2.3 (10H, H norbornyl); 1.79 (s, 3H, CH_3); 3.6 (sextuplet, 1H, $\text{C}(\text{H})\text{NH}$); 5.7 (s, large, 1H, $\text{N}-\text{H}$).

**Electrolyse du bicyclo[2.2.2]octane 2**

Réalisée sur 1.1 g de 2 (1×10^{-2} mole, origine Chemical Samples) à potentiel constant $V = 2.6$ volts pour $I \approx 30$ mA, le traitement conduit à 1.3 g de brut. Une chromatographie sur 30 g de silice permet de séparer 164 mg d'acétamide 7 (éther-éther de pétrole 70/30) de 862 mg d'un mélange d'acétamides 8 et 9 (éther-éther de pétrole 75/25) (0.61×10^{-2} mole). Rdt 61% par rapport à la quantité de 2 mise en réaction. Identification de 7: $F = 133\text{--}135^\circ\text{C}$, litt. $F = 135\text{--}136^\circ\text{C}$.²³ RMN: massif de 1.4 à 2.1 (13H, H du squelette bicyclique); 1.84 (s, 3H, CH_3); signal large



5.3 (1H, NH).

Mélange de 8 et 9, $F = 132\text{--}134^\circ\text{C}$, IR: $\nu_{\text{NH}} = 3440, 3320 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}} = 1660 \text{ cm}^{-1}$. RMN: massif entre 1.1 et 2.4 (12H, H squelettes bicycliques) avec un pic très intense à 1.5; 1.90 et 1.93 (s, 3H, CH_3); 3.80 et 4.05 (d larges, 1H, $\text{C}(\text{H})\text{NH}$, $J \approx 6 \text{ Hz}$); 6.1 (s large, 1H, NH). RMN ^{13}C : 19.8; 23.4; 23.5; 23.6; 23.8; 24.5; 24.6; 25.6; 27.0; 27.9; 28.8 (double intensité); 33.4; 34.2; 35.2; 38.9; 47.3; 49.9; 169.2; 169.5.

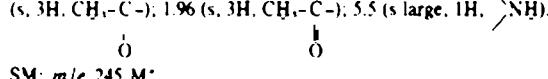
Electrolyse du tétraméthyl-1,3,5,7 adamantane 3

Réalisée sur 576 mg de 3 (3×10^{-2} mole, synthèse selon (Ref. 29)) à potentiel constant $V = 2.6$ volts pour $I \approx 30$ mA, le traitement conduit à 678 mg de brut. 19 mg de 3 (0.1×10^{-1} mole) sont séparés de 500 mg d'amide 10 (2.01×10^{-2} mole) élus avec un mélange éther-éther de pétrole 60/40. Rdt 69% par rapport à la quantité d'hydrocarbure effectivement électrolyté. Les caractéristiques spectrales de l'amide 10 sont identiques à celles de la littérature.¹

Electrolyse du diamantane 4

Réalisée sur 168 mg de 4 (0.9×10^{-2} mole) à potentiel constant $V = 2.2$ volts pour $I \approx 15$ mA, le traitement conduit à 250 mg de brut dont la CPV (SE 30.8%) montre 3 pics dont un correspond à 4.

Une chromatographie permet de récupérer 20 mg de 4 (0.1×10^{-2} mole) et 168 mg du mélange d'acétamides 11 et 12 (0.68×10^{-2} mole) (éther pur). Rdt 85% par rapport à la quantité de 4 effectivement électrolyté. Mélange de 11 et 12: IR: $\nu_{\text{NH}} = 3430, 3320 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}} = 1660 \text{ cm}^{-1}$. RMN: massif de 1.5 à 2.3 (19H, H du squelette) avec signaux intenses à 1.41; 1.71; 1.75; 2.05; 2.24; 1.91 (s, 3H, CH_3); 1.96 (s, 3H, CH_3); 5.5 (s large, 1H, NH).



SM: *m/e* 245 M^+ .

Electrolyse du protoadamantane 5

Réalisée sur 544 mg de 5 (4×10^{-2} mole) à potentiel constant $V = 2.6$ volts pour $I \approx 20$ mA et hydrolyse après le passage de 2.2 Faradays/mole (842 coulombs, durée 12 h), le traitement conduit à 355 mg de brut dont l'analyse CPV montre un pic prépondérant et au moins 3 autres pics. Les eaux de lavage sont extraites en continu à l'éther. Le produit ainsi récupéré est joint au brut puis chromatographié. 255 mg d'un mélange d'acétamides sont obtenus (éther-éther de pétrole 70/30) (1.32×10^{-1} mole, Rdt 33%) répartis en 3 fractions distinctes: (a) 203 mg dont la CPV indique un pic prépondérant et un pic faible; (b) 34 mg dont la CPV indique des mêmes pics plus un ou deux autres moins intenses; (c) 18 mg dont la CPV montre au moins quatre pics.

Analyse de la première fraction (a): $F = 95\text{--}100^\circ\text{C}$ (devient plateaux vers 80°C); l'acétamido-5 protoadamantane a un point de fusion $F = 99\text{--}100^\circ\text{C}$. IR: $\nu_{\text{NH}} = 3430, 3220 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}} = 1665 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H : massif de 1.2 à 2.3 (15H, H protoadamantyl); 1.84 et 1.86 (s, 3H, CH_3); 5.8 (s large, 1H, $\text{N}-\text{H}$). SM: *m/e* 193

O

M^+ . RMN ^{13}C : deux ensembles de signaux qui se distinguent par leur intensité (80/20). Pour l'isomère prépondérant: 169.0; 53.9; 44.7; 41.1; 37.3; 36.4; 35.1; 34.9; 33.8; 33.2; 24.4; 23.4; pour l'isomère minoritaire: 169.7; 59.8; 45.9; 40.3; 39.0; 37.6; 36.9; 35.3; 28.4; 27.2; 24.3; 22.4. La RMN du ^1H de la dernière fraction montre un signal vers 4.1 ppm caractéristique d'un H en a d'une fonction acétamide.

Remerciements—Ces recherches ont été réalisées dans le laboratoire de Monsieur le Professeur A. Laurent. Nous le remercions vivement ainsi que Mme Laurent pour les discussions fructueuses et les encouragements prodigués à propos de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- M. Fleischmann et D. Pletcher, *Tetrahedron Letters* 6255 (1968).
- D. K. Clark, M. Fleischmann et D. Pletcher, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1578 (1973); et références citées.
- T. M. Siegel, L. L. Miller et J. Y. Becker, *Chem. Comm.* 341 (1974).
- L. Eberson, *Organic Electrochemistry, an Introduction and a Guide* (M. M. Baizer, éditeur), p. 455. Dekker, New York (1973).
- V. R. Koch et L. L. Miller, *Tetrahedron Letters*, 693 (1973); *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8631 (1973); *L. L. Miller, V. R. Koch, T. Koenig et M. Tuttle, *Ibid.* 95, 5075 (1973).
- G. J. Edwards, S. R. Jones et J. M. Mellor, *Chem. Comm.* 816 (1975).
- F. Vincent, R. Tardivel et P. Mison, *Tetrahedron*, 32, 1681 (1976).
- V. R. Koch, L. L. Miller, D. B. Clark, M. Fleischmann, T. Joslin et D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 43, 318 (1973).
- L. L. Miller et V. Ramachandran, *J. Org. Chem.* 39, 369 (1974).
- B. Harlan, L. Goering et M. F. Sloan, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1397 (1961).
- T. M. Gund, N. Nomura et P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 39, 2987 (1974).
- R. C. Fort, *Carbonium ions* (G. A. Olah et P. v. R. Schleyer, éds), Vol. 4, p. 1791. Wiley-Interscience, New York (1973).
- P. S. Story et B. C. Clark, *Ibid.* Vol. 3, pp. 1025, 1037.
- H. L. Goering et M. F. Sloan, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1992 (1961).
- J. L. Fry, J. M. Harris, R. C. Bingham et P. v. R. Schleyer, *Ibid.* 92, 2540 (1970).
- D. Lenoir, P. Mison, E. Hyson, P. v. R. Schleyer, M. Saunders, P. Vogel et L. A. Telkowski, *Ibid.* 96, 2157 (1974).
- T. M. Gund, P. v. R. Schleyer, G. D. Unruh et G. J. Gleicher, *J. Org. Chem.* 39, 2995 (1974).
- A. Karim, M. A. McKervey, E. M. Engler et P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Letters* 3987 (1971).
- D. Lenoir, R. E. Hall et P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2138 (1974).
- H. C. Brown et K. T. Liu, *Ibid.* 97, 2469 (1975).

- ²¹S. D. Worley, G. D. Mateescu, C. W. McFarland, R. C. Fort et C. F. Sheley, *Ibid.* **95**, 7580 (1973).
- ²²J. P. Billon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 863 (1962).
- ²³G. Cauquis, *Ibid.* 459 (1966).
- ²⁴C. V. Smith et W. E. Billups, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4307 (1974).
- ²⁵R. C. Bingham et P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **36**, 1198 (1971).
- ²⁶D. S. Breslow, E. I. Edwards, R. Leone et P. v. R. Schleyer, *Ibid.* **90**, 7097 (1968); T. M. Gund, N. Nomura, V. Z. Williams, Jr., P. v. R. Schleyer et C. Hoogzand, *Tetrahedron Letters* 4875 (1970).
- ²⁷J. A. Berson et D. A. Ben-Efraim, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4094 (1959).
- ²⁸H. P. Fischer et C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* **47**, 564 (1964).
- ²⁹A. Schneider, R. W. Warren et E. J. Janoski, *J. Org. Chem.* **31**, 1617 (1966).
- ³⁰T. M. Gund, E. Osawa, V. Z. Williams et P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **36**, 2979 (1974); et références citées.
- ³¹A. Karim et M. A. McKervey, *J. Chem. Soc. Perkin I* 2475 (1974).