

IONS α -CETOCARBENIUM

MODE DE FORMATION, INFLUENCE DE L'ORIENTATION DU GROUPE PARTANT ET DU MILIEU[†]

J. P. BÉGUÉ, M. CHARPENTIER-MORIZE,* C. PARDO* et J. SANSOULET

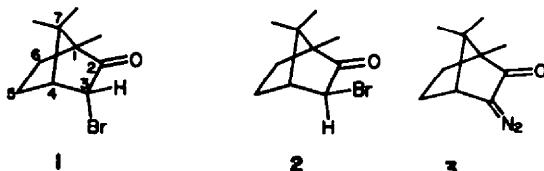
Groupe de Recherches No. 12 CNRS, B.P. No. 28, 94320 THIAIS, France

(Received in the UK for publication 7 July 1977)

Résumé—La déshalogénéation par AgSbF_6 dans CH_2Cl_2 des bromo-3 camphres *endo* et *exo* et la protonation dans différentes conditions de l' α -diazocamphre conduisent à des produits dont la structure est déterminée par l'orientation du groupe partant. Ceci montre que ces deux réactions ne conduisent pas à l'ion α -cétocarbénium correspondant, mais que le départ de Br^- ou de N_2 est assisté de façon anchimérique. Le fait que la protonation du diazocamphre, par un hyperacide (HSbF_6), conduise spécifiquement au même produit que celui résultant de la déshalogénéation, dans le même solvant, par AgSbF_6 , du bromo-3 camphre *endo*, montre que ces deux réactions conduisent à un intermédiaire commun, ce qui va à l'encontre du concept d'"ion chaud". Ce résultat montre également que le diazocamphre est protoné cinétiquement par la face *exo*.

Abstract— $\text{AgSbF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ dehalogenation of *endo* and *exo* 3-bromocamphor, and protonation in different conditions of α -diazocamphor, lead to products determined by the leaving group orientation. This shows that these two reactions do not lead to the corresponding α -ketocarbénium ion, but that the departure of Br^- or N_2 is anchimerically assisted. The fact that the protonation of α -diazocamphor, by a superacid (HSbF_6), leads specifically to the same product as that from AgSbF_6 dehalogenation, in the same solvent, of *endo* 3-bromocamphor, shows that these two reactions involve a common intermediate, contradictory with the "hot carbonium ion" concept. This result also shows that α -diazocamphor is kinetically protonated at the *exo* face.

Ce travail est l'étude comparative de deux réactions susceptibles d'engendrer un même ion α -cétocarbénium: la déshalogénéation par AgSbF_6 dans CH_2Cl_2 ¹⁻⁴ des bromo-camphre *endo* et *exo* 1 et 2 et la protonation du diazocamphre 3⁵⁻⁸ par HSbF_6 dans le même solvant.



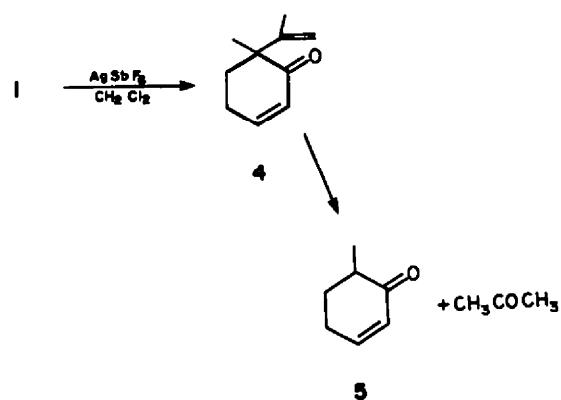
A priori, l'on pouvait espérer répondre à plusieurs questions: (a) l'orientation du groupe partant influence-t-elle le cours de la déshalogénéation? (b) la nature des milieux généralement utilisés (eau, acide acétique⁵⁻⁸) pour la protonation du diazocamphre est-elle responsable de la multiplicité des produits et, si tel est le cas, peut-on rationaliser les résultats? (c) le mode de formation des ions α -cétocarbénium influence-t-il leur devenir? Ce problème s'inscrit dans le cadre général de la différence de réactivité entre les ions carbénium issus de l'ionisation d'une liaison C-halogène d'une part, et leurs analogues résultant de la décomposition d'ions diazonium aliphatiques C-N₂⁺ d'autre part.⁹⁻¹⁴

RESULTATS

Déshalogénéation des bromocamphres

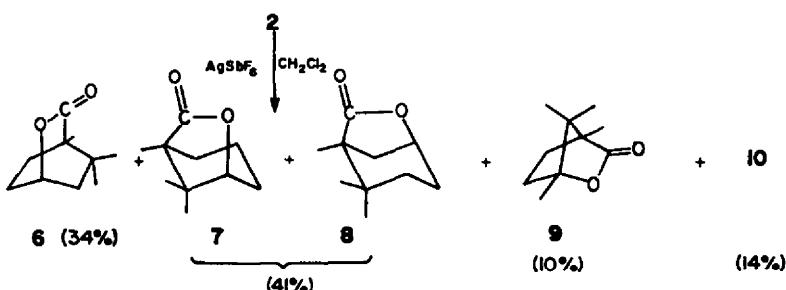
Bromocamphre endo 1. En présence de 1.5 équ. d' AgSbF_6 dans CH_2Cl_2 , dans des conditions définies

(voir Partie Expérimentale), on obtient une déshalogénéation totale. Dans des conditions identiques, une cétone α -bromée linéaire $\text{R}_1\text{-CHBr-CO-R}_2$ n'est généralement pas déshalogénée.¹⁵ Des prélevements au cours du temps montrent que la réaction est sélective puisqu'elle ne conduit cinétiquement qu'à la diénone 4, laquelle évolue dans le milieu en énone 5 et acétone:



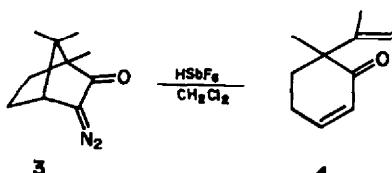
Bromocamphre exo 2. Les expériences ont été effectuées sur des mélanges 1/2 = 55/45 dans CH_2Cl_2 , en présence de 1.5 équ. d' AgSbF_6 , dans des conditions réactionnelles où 1 n'est pas déshalogéné (voir Partie Expérimentale). Le produit réactionnel est principalement constitué (75%) de trois lactones isomères 6, 7 et 8, déjà décrites.⁷ Un quatrième composé présente des propriétés spectrales compatibles avec la structure de la lactone isomère 9. Un cinquième composé n'a pu être isolé et identifié; nous avons vérifié qu'il ne s'agit pas d'une autre lactone isomère: l' α -campholide préparée selon Ref. 25.

[†]Ce travail est inclus dans la thèse de Doctorat d'Etat de C. Pardo enregistrée au CNRS sous le No. A.O. 10579.



Protonation du diazocamphre 3

Le diazocamphre 3, dissous dans CH_2Cl_2 est protoné à -30°C par HSbF_6 en excès. La réaction est instantanée et conduit uniquement à la diénone 4.



liaison C_5-C_4 avec formation de l'ion ponté 12^\ddagger dans le cas du brome *exo*, participation de la liaison antiparallèle C_5-C_4 avec formation de l'ion ponté 13 ; pour cette dernière participation, l'assistance serait plus efficace que dans le cas précédent (2 se déshalogène plus vite que 1). Ceci est en accord avec ce que l'on sait des phénomènes d'assistance à l'ionisation d'une liaison $\text{C}-\text{X}$ dans la série de l'apobornéol.¹⁸

L'ion 12 serait le précurseur de la diénone 4 (Schéma 1)

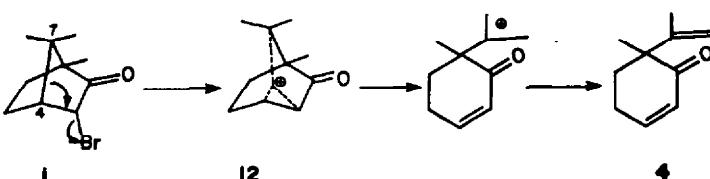
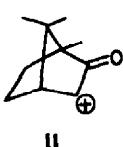


Schéma 1.

DISCUSSION

Le fait que les deux isomères du bromocamphre conduisent à des composés différents montre que, dans cette série, la nature des produits est déterminée par l'orientation *endo* ou *exo* du groupe partant. Ceci exclut la formation d'un intermédiaire commun qui aurait pu être l'ion α -cétocarbénium 11. Les déshalogénations



La formation des lactones isomères (6-9) à partir de l'ion ponté 13 résulterait d'un processus plus complexe (Schéma 2). Il faut admettre la formation dans le milieu réactionnel de l'acide éthyénique 14 qui proviendrait de l'hydratation de l'ion acylium 15 formé initialement. (AgSbF_6 commercial a été utilisé sans précautions spéciales).³ Cet acide, par protonation de la double liaison suivie de différentes transpositions conduirait aux lactones. Notons en faveur de cette argumentation que les lactones 6, 7 et 8 ont été obtenues par action d'un acide fort sur l'acide 14.⁷

L'obtention spécifique de la diénone 4 lors de la déshalogénéation du bromocamphre *endo* 1 par AgSbF_6 dans CH_2Cl_2 et lors de la protonation, dans le même solvant, du diazocamphre 3 par HSbF_6 ne peut s'interpréter qu'en admettant la même orientation *endo* des groupes partants. Comme dans les conditions utilisées, la protonation de 3 doit être irréversible, cela implique qu'elle s'effectue cinétiquement par la face *exo* pour conduire à l'ion diazonium *endo* 16, précurseur de 4.

Cette conclusion est en accord avec celle formulée par certains auteurs qui ont constaté qu'effectuées en milieu aqueux, la désamination nitreuse de l' α -aminocamphre *endo* et la protonation du diazocamphre conduisent aux mêmes résultats.^{5,6} D'autres auteurs ont postulé, au contraire, que cette protonation ne pouvait avoir lieu, de façon cinétique, par la face *exo* du fait de la présence des groupements méthyle sur le carbone 7.⁷ Cependant, notre conclusion est en accord avec d'autres données de la littérature comme la mono- α - deutérisation du camphre

¹Dans cette discussion, la formulation par carbocations "non classiques" nous a paru plus commode, mais ceci n'est pas une prise de position dans la querelle toujours actuelle entre partisans et adversaires,^{16,17} de l'existence de ces entités. La représentation utilisée ici est celle préconisée par Olah.¹⁶

²Le dosage d'eau dans une solution d' $\text{AgSbF}_6-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ n'est pas possible par la méthode Karl-Fischer.

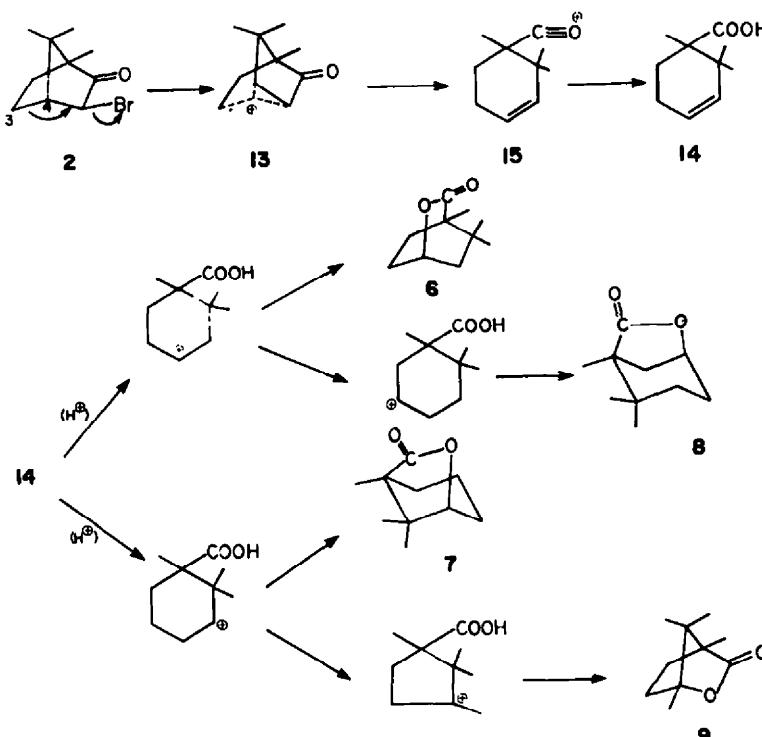
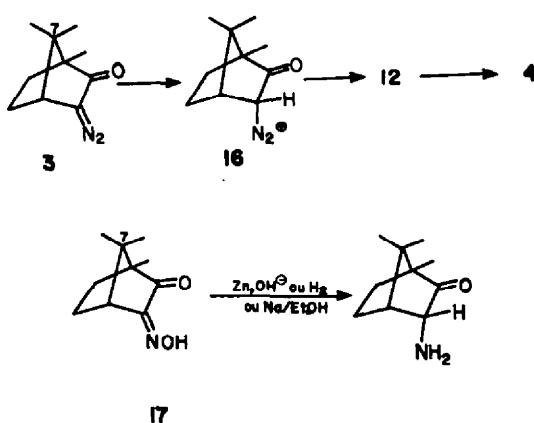
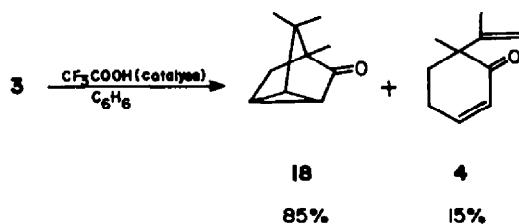


Schéma 2.



qui est exclusivement *exo*²⁰ ou l'attaque *exo* lors de la réduction de l'oxime 17.²¹

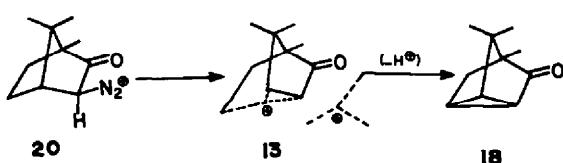
Cependant, l'obtention de la seule diénone 4, lors de la protonation de 3 par HSbF_6 dans CH_2Cl_2 , semblait en contradiction avec les résultats de Wetter.⁷ Cet auteur, en effectuant la protonation de 3 dans des conditions assez voisines, acide fort (CF_3COOH) dans un solvant inerte (benzène), a obtenu majoritairement la cyclocamphanone 18. Toutefois, dans cette expérience, contrairement à la nôtre, l'acide a été utilisé en quantité catalytique.



C'est pourquoi, nous avons repris cette réaction et examiné avec le chlorure de méthylène comme solvant, le rôle de la concentration relative en acide trifluoroacétique sur la nature et la proportion des produits formés (Tableau 1).

En catalyse, nos résultats sont identiques à ceux obtenus par Wetter, mais en présence d'un excès d'acide trifluoroacétique, nous retrouvons le même résultat qu'avec HSbF_6 : absence de cyclocamphanone et formation de la diénone 4 (accompagnée d'une faible proportion du trifluoroacétate correspondant 19). Ainsi, nous avons montré que l'utilisation d'un excès d'acide fort dans le chlorure de méthylène inhibe la formation de cyclocamphanone 18 alors que cette dernière est toujours présente parmi les produits réactionnels résultant des diverses protonations de 3 décrites précédemment.⁵⁻⁷ Il faut préciser que ces protonations ont toujours été effectuées catalytiquement (dans l'eau et le benzène notamment), sauf dans le cas de l'acide acétique pur utilisé comme solvant.

Il est raisonnable de penser que la cyclocamphanone 18, résulte de l'élimination d'un proton à partir de l'ion 13, lequel a vraisemblablement pour précurseur l'ion diazonium *exo* 20.



A ce point de la discussion un premier problème se pose; pourquoi, lors de la protonation de 3, un excès d'acide fort dans un solvant "inerte" comme CH_2Cl_2 , supprime la formation de cyclocamphanone, c'est-à-dire, selon notre point de vue, celle de l'ion diazonium 20?

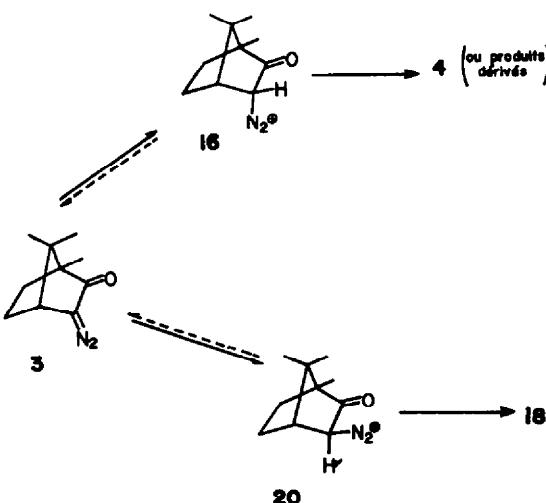
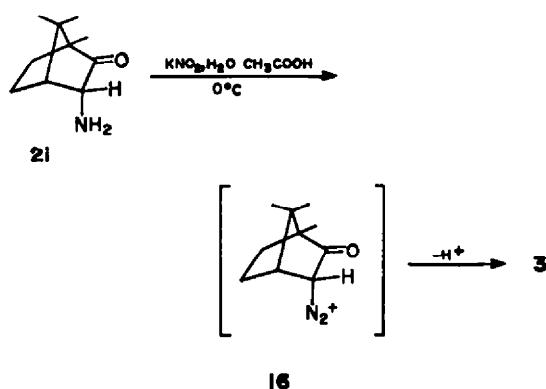
Tableau 1. Protonation de 3 par CF_3COOH dans CH_2Cl_2

[3]	$[\text{CF}_3\text{COOH}]$	$\frac{[\text{CF}_3\text{COOH}]}{[3]}$	temps de réaction (min)	4	19	18	
Exp. 1	0.14 M	0.006 M	0.042	30	17%	—	83%
Exp. 2	1.12 M	0.23 M	0.2	15	50%	—	50%
Exp. 3	1.12 M	2.3 M	2	3	80%	20%	(*)

(*) Il a été rentré que, dans ces conditions, 18 est stable et ne constant pas à 4 ou 19.

Dans un milieu donné, le pourcentage relatif de cyclocamphanone 18 et de diénone 4 refléterait le pourcentage relatif des ions diazonium 16 et 20 qui se décomposent. Ce dernier pourcentage est déterminé, soit par le bilan cinétique de la stéréochimie de la protonation (protonation irréversible), soit par le degré de réversibilité de la protonation et les vitesses relatives de décomposition des ions 16 et 20.

stable,[†] par l'intermédiaire du diazocamphre 3. A l'appui de cette interprétation, nous citerons l'obtention de 3 par diazotation de l' α -aminocamphre *endo* 21 qui implique la formation de l'ion diazonium *endo* 16.²²‡



Il est difficile de concevoir que, pour un même acide (CF_3COOH) et pour un même solvant (CH_2Cl_2), le bilan cinétique de la stéréochimie de la protonation subisse une variation aussi spectaculaire en fonction de la concentration en acide: préférentiellement *endo* en milieu dilué (Exp. 1), mais préférentiellement *exo* en milieu concentré (Exp. 3). Par ailleurs, nos résultats montrent que la cyclocamphanone ne se forme pas lorsque la réaction est rapide. Pour ces raisons, il semble raisonnable d'éliminer la première alternative, et d'admettre que, dans certaines conditions (réaction lente ou solvant pouvant avoir un comportement basique comme l'eau) l'ion diazonium *endo* 16, produit cinétique de la protonation, s'isomérise en partie en ion diazonium *exo* 20, plus

Enfin, les résultats obtenus dans le présent travail posent un dernier problème: quel est le facteur responsable de l'évolution différente de l'ion 13, migration de chaînon pour conduire à l'acylium 15, lors de la déshalogénéation de 2 par AgSbF_6 dans CH_2Cl_2 ou élimination d'un proton, lors de la décomposition du diazonium 20 pour mener à la cyclocamphanone 18?

Comme nous l'avons signalé plus haut, la cyclocamphanone est toujours présente lorsque la protonation du diazocamphre est effectuée dans l'eau ou l'acide acétique.^{2,7} On peut penser que ces solvants qui peuvent avoir un comportement basique, favorisent l'élimination d'un proton à partir de 13. Pour appuyer ce point de vue, nous avons effectué la déshalogénéation de 2 par AgSbF_6 dans l'acide acétique: la réaction y est plus lente que dans CH_2Cl_2 mais la cyclocamphanone se trouve parmi les produits de la réaction.

L'ensemble de ces résultats étaye le point de vue selon lequel la décomposition d'ions diazonium aliphatiques n'implique pas la formation d'ions "chauds": la différence de réactivité souvent observée entre les ions carbénium issus de l'ionisation d'une liaison C-halogène (dans des conditions solvolytiques), d'une part, et leurs analogues résultant de l'ionisation d'une liaison C-N₂⁺, d'autre part, est imputable à l'environnement immédiat de l'ion en formation.

[†]On peut penser que 20 est plus stable que 16 grâce à une attraction électrostatique plus favorable entre l'oxygène du carbonyl et la charge positive du diazonium (Suggestion de A. Rassat).

[‡]Cette hypothèse de la réversibilité de la protonation du diazocamphre, à première vue, pourrait être en contradiction avec des travaux cinétiques concernant la protonation dans H_2O et D_2O d' α -diazocétones secondaires.^{2,22} Cependant dans la cas particulier du diazocamphre, selon la Ref. 8 la valeur observée de l'effet isotopique cinétique du solvant n'est pas significative.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Sauf indications contraires, les spectres de RMN ont été enregistrés dans CCl_4 sur un appareil Varian T 60 et sont exprimés en ppm (TMS étalon interne). Les spectres IR l'ont été dans CCl_4 sur un appareil Perkin-Elmer 157. Les analyses de

CPG ont été effectuées sur un appareil Girdel "75-FS" à ionisation de flamme en utilisant une colonne SE 30 de 2 m à 10% sur Chromosorb WAW 60-80 mesh, gaz vecteur: azote. Les spectres de masse (70 eV) ont été enregistrés sur un appareil AEI-MS 30 à double faisceau par le Service Central de Microanalyse du CNRS à Thiais.

Bromo-3 camphre endo 1 (Produit FLUKA). RMN: $\delta = 1.12$ (s, 6 H, Me); 1.25 (s, 3 H, Me); 4.56 (d, d, J = 5 Hz, 1 H, H-C=C=O).

Bromo-3 camphre exo 2. Préparé selon Ref. 24. Obtention d'un mélange 1/2 = 55/45 (RMN). RMN: $\delta = 1.12$ (s, 6 H, Me); 1.30 (s, 3 H, Me); 3.97 (s, H-C=C=O).

Diazo-3' camphre 3. Préparé selon Ref. 25.

Déshalogénations

1. Dans un tube surmonté d'une garde desséchante, on dissout 462 mg (2.10⁻³ mole) de bromo-camphre endo 1 et 1 g (1.5 équ.) d'AgSbF₆ dans 3 ml de CH₂Cl₂. Ce mélange est concentré par chauffage au bain d'eau (90°C environ). Après 10 min, on ajoute 5 ml de solution saturée de NaHCO₃, puis 10 ml de CH₂Cl₂ au mélange réactionnel afin de séparer la fraction organique acide (<10 mg). La fraction organique est neutralisée (H₂SO₄ 10% puis H₂O), séchée (Na₂SO₄) et concentrée. Le résidu est analysé par RMN et CPG (100°C): absence de 1 et de 18, présence de 4 et de 5 dans des proportions variables selon les expériences. Dans le milieu réactionnel 4 disparaît au cours du temps au profit de 5 et d'acétone (RMN). 4 et 5 ont été séparés par chromatographie sur colonne de Florisil (éluant: pentane puis pentane-ether 90-10). **Méthyl-6 isopropenyl-6-cyclohexène-2 one 4'** IR: 1680 cm⁻¹ (ν C=O); RMN: $\delta = 1.10$ (s, Me); 1.73 (s, Me); 4.67 et 4.87 (2H, =CH₂); 5.89 (d, J = 10 Hz, 1 H, H-C=C-H); 6.83 (m, 1 H, H-C=C-H). Masse: 150 (M)⁺; 135 (M-15)⁺; 106 (M-44)⁺; 94 (M-56)⁺; 76 (M-74)⁺. **Méthyl-6 cyclohexène-2 one 5'** IR: 1680 cm⁻¹ (ν C=O); RMN: $\delta = 1.09$ (d, J = 7 Hz, 3 H, Me); 5.89 (d, J = 10 Hz, 1 H, H-C=C-H); 6.83 (m, 1 H, H-C=C-H). Masse: 110 (M)⁺; 95 (M-15)⁺; 68 (M-42)⁺; 28 (M-82)⁺.

2. On chauffe 10 min à reflux 512 mg de mélange 55/45 des bromocamphres 1 et 2 (1.48.10⁻³ mole), 770 mg (1.5 équ.) d'AgSbF₆ et 10 ml de CH₂Cl₂. On hydrolyse avec 10 ml d'une solution saturée de NaCl, extrait (CH₂Cl₂), lave, séche (Na₂SO₄) et concentre. Le résidu (461 mg) est analysé par CPG (120°C): outre le pic correspondant à 1+2, 4 autres pics sont obtenus: A: 10%; B: 41%; C: 14% et D: 34%.[†] Ce chromatogramme n'est pas altéré à la suite d'une méthylation au diazométhane du résidu, ce qui montre l'absence d'acide dans le milieu réactionnel. Une première chromatographie sur Florisil permet d'élier successivement (pentane): 327 mg de bromocamphre (1 > 2; RMN), 80% de 2 initial ont donc été déshalogénés; (pentane-ether 80/20): 114 mg de produits non bromés correspondant aux pics A, B, C et D. Ceci correspond à un rendement de 95% en produits de déshalogénéation. Des chromatographies successives sur Florisil ont permis d'obtenir des mélanges très enrichis en chacun des produits 6-10. 9 (pic A): IR: 1785 cm⁻¹ (ν C=O) d'une γ lactone; 1120 cm⁻¹ (ν O-C d'une lactone); RMN: $\delta = 1.03$ (s large, 6 H, Me), 1.35 (s large, 6 H, Me), 1.57 (m, 4 H, CH₂). Masse: 169 (M+1)⁺; 168 (M⁺); 124 (M-CO₂)⁺; 109 (M-59)⁺; 87 (pic B); IR: 1785 cm⁻¹ (ν C=O d'une γ lactone) 1075 cm⁻¹ (ν O-C); RMN:

$\delta = 0.93$ (s, 3 H, Me), 1.02 (s, 6 H, Me), 4.12 (m, 1 H, H-C-O).

Masse: 169 (M+1)⁺; 168 (M)⁺; 124 (M-CO₂)⁺; 109 (M-59)⁺; 77 (pic B); RMN: $\delta = 1.02$ (s, 6 H, Me), 1.07 (s, 3 H, Me), 4.58 (m, 1 H, H-C-O). 67 (pic D); IR: 1755 cm⁻¹ (ν C=O), 1105 cm⁻¹ (ν O-C); RMN: $\delta = 0.95$ (s, 3 H, Me), 1.02 (s, 3 H, Me), 1.07 (s, 3 H, Me), 4.52 (m, 1 H, H-C-O). Masse: 169 (M+1)⁺; 168 (M)⁺; 124 (M-CO₂)⁺; 109 (M-59)⁺; 10 (pic C); RMN: $\delta = 1.23$ (s, 4.11 (d).

Déshalogénéation de 2 dans CH₃COOH

On chauffe 1 h au bain-marie 274 mg d'un mélange 55/45 de 1 et 2, 520 mg d'AgSbF₆ et 3 ml de CH₃COOH. Le mélange réactionnel est hydrolysé par une solution saturée de NaCl, et traité de façon usuelle. L'analyse du résidu organique (210 mg) en CPG (120°C) montre la présence des bromocamphres (RMN: 1 > 2): 70%, et de quatre produits: 30%. Parmi ceux-ci, seule la cyclocamphanone 18 (20%) a été identifiée (CPG) par comparaison avec un échantillon authentique aimablement fourni par A. Marquet.²⁶

α -Campholide

En opérant selon Ref. 25, à partir de 3 g de camphre, on obtient 760 mg d' α -campholide. F₁: 206-210°C. litt.²⁵: 209.5-211.5°C. RMN: $\delta = 0.95$ (s, 3 H, Me); 1.08 (s, 6 H, Me); 3.87 à 4.57 (m, 2 H, CH₂-O).

Protonation du diazocamphre 3

On ajoute 200 mg de diazocamphre 3 à une solution de x mg d'acide dans y ml de solvant. On agite jusqu'à cessation de dégagement de N₂. Le mélange réactionnel est versé sur une solution saturée de NaHCO₃, afin d'isoler une éventuelle fraction acide (<10 mg). La fraction organique est extraite (CH₂Cl₂), neutralisée (H₂SO₄ 10%), lavée, séchée (Na₂SO₄) et concentrée. Le résidu est analysé par CPG (100°C) et RMN. Les produits réactionnels ont été isolés par chromatographie sur colonne de Florisil (éluant: pentane).

Trifluoroacétate 19

RMN: $\delta = 1.21$ (s, 3 H, Me); 1.73 (s, 3 H, Me); 1.85 (s, 3 H, Me) (5.90 (d, J = 10 Hz, 1 H, H-C=C, C₂); 6.80 (m, 1 H, H-C=C, C₃) (constantes déduites du spectre d'un mélange 19 + 4). Masse: 264 (M)⁺; 150 (M-14)⁺; 110 (M-154)⁺; 83 (M-181)⁺; 68 (M-196)⁺. Ces données ont été obtenues par couplage CPG-masse à partir d'un mélange 19 + 4.

Le Tableau 2 indique les conditions expérimentales (pour 200 mg de 3) et la proportion des produits réactionnels:

Stabilité de 18 dans les conditions de l'Exp. 3

A température ordinaire, on agite pendant 3 min, 23 mg de 20, 68 mg de CF₃COOH et 2.2 ml de CH₂Cl₂. Après hydrolyse et traitements usuels, le résidu est analysé par CPG (120°C): présence de la seule cyclocamphanone 18.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹M. Charpentier-Morize, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 343 (1974).
- ²J. P. Bégué, M. Charpentier-Morize et C. Pardo, *Tetrahedron* 31, 1919 (1975).
- ³J. P. Bégué, D. Bonnet, M. Charpentier-Morize et C. Pardo, *Tetrahedron* 31, 2505 (1975).
- ⁴D. Baudry et M. Charpentier-Morize, *Tetrahedron Letters* 2561 (1972).
- ⁵O. E. Edwards et M. Leavage, *Can. J. Chem.* 41, 1592 (1963).

Tableau 2.

Acide	x	solvant	n	T°	t (min)	4	19	18
HF ₃ SbF ₆	0.1 ml	CH ₂ Cl ₂	1 ml	-30°C	1	100	—	—
CF ₃ COOH	5.4 mg	CH ₂ Cl ₂	8 ml	+20°C	20	17	—	83
CF ₃ COOH	26 mg	CH ₂ Cl ₂	1 ml	+20°C	10	50	—	50
CF ₃ COOH	260 mg	CH ₂ Cl ₂	1 ml	+20°C	3	80	20	—

- ⁶R. A. Blattel et P. Yates, *Tetrahedron Letters* 1069 et 1073 (1972).
- ⁷W. P. Wetter, Ph. D., Case Western Reserve University (U.S.A.), 1969, résumé dans "Diss. Abstr. Int. part B, 4071 (1970). ^bL. Friedman, *Carbonium Ions*, Vol II (G. A. Olah et P. v. R. Schleyer, Ed.), p. 695. Wiley-Interscience, New York (1970).
- ⁸H. Dahn et M. Ballenegger, *Helv. Chim. Acta* 52, 2417 (1969).
- ⁹D. Semenow, C. H. Shih et W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 5472 (1958).
- ¹⁰J. D. Roberts, C. C. Lee et W. W. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4501 (1954).
- ¹¹J. T. Keating et P. S. Skell, *Carbonium Ions*, Vol II (Ed. G. A. Olah et P. v. R. Schleyer), p. 573. Wiley-Interscience, New York (1970).
- ¹²W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* 15, 251 (1976).
- ¹³W. H. Saunders et A. F. Cockerill, *Mechanisms of Elimination Reactions*, p. 289. Wiley Interscience, New York (1973).
- ¹⁴C. J. Collins, *Accounts Chem. Res.* 4, 315 (1971).
- ¹⁵C. Pardo, résultats non publiés.
- ¹⁶G. A. Olah, *Accounts Chem. Res.* 9, 41 (1976).
- ¹⁷H. C. Brown, *Tetrahedron* 32, 179 (1976).
- ¹⁸A. Colter, E. C. Friedrich, N. J. Holmes et S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 378 (1965).
- ¹⁹G. Dann Sargent, *Carbonium Ions*, Vol. III (Ed. by G. A. Olah et P. v. R. Schleyer), p. 1099. Wiley-Interscience, New York (1972).
- ²⁰a A. F. Thomas et B. Wilham, *Tetrahedron Letters* 1309 (1965);
^bA. F. Thomas, R. A. Schneider et J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 68 (1967).
- ²¹a P. Duden et W. Pritzkow, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 32, 1538 (1899); ^bJ. Bredt, *J. prakt. Chem.* 95, 63 (1917); ^cR. A. Chittenden et G. H. Cooper, *J. Chem. Soc. (C)*, 49 (1970).
- ²²W. Jugeit et L. Berseck, *Tetrahedron Letters* 2659 (1968).
- ²³R. Schiff, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 14, 1375 (1881).
- ²⁴T. W. Lowry, V. Steele et H. Burgess, *J. Chem. Soc.* 21, 633 (1922).
- ²⁵R. R. Sauers, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 927 (1959).
- ²⁶A. Marquet, M. Dvořá茨ky et D. Arigoni, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2956 (1966).