

TRANSPOSITION HOMOALLENYLIQUE—X INTERPRETATION DES RESULTATS EN SERIE ACYCLIQUE^a

M. SANTELLI et M. BERTRAND*

Laboratoire associé au CNRS n° 109, Université de Provence, Place V. Hugo, 13331 Marseille, France

(Received in France 10 July 1973; Received in the UK for publication 10 September 1973)

Résumé—L'hydrolyse du chlorure cyclopropylvinylique **6** s'effectue avec agrandissement de cycle, faisant intervenir principalement la liaison la plus substituée. En comparant la répartition des produits d'hydrolyse de **6** et des tosylates β alléniques **9** et **11**, on constate que les cations cyclopropylvinyliques **27** et **28** ne peuvent pas être les seuls cations intervenant dans la transposition homoallénylique et qu'il faut introduire un cation du type méthylènebicyclobutonium pouvant s'hydrolyser en méthylène-cyclobutanol avant son isomérisation en cation cyclopropylvinylique.

Abstract—Hydrolysis of the cyclopropylvinyl chloride **6** occurs with ring enlargement, involving principally the most substituted bond. A comparison of the hydrolysis products of **6** with those from the β -allenic tosylates, **9** and **11**, shows that the cyclopropylvinyl cations, **27** and **28**, cannot be the sole carbonium ions involved in the homoallenic participation, and that it is necessary to postulate a cation of the methylenebicyclobutonium type, which may capture water to give a methylenecyclobutanol before it isomerises to a cyclopropylvinyl cation.

La solvolysse des tosylates β alléniques acycliques donne lieu à une forte participation de l'enchaînement allénique.¹ Ce résultat est confirmé par une étude stéréochimique comportant la solvolysse des tosylates **2** et **11** optiquement actifs² puis complété par la cinétique d'acétylolyse de divers tosylates étudiés.³ A la suite de cet ensemble de résultats l'objet de cette publication est de proposer un mécanisme réactionnel et de définir en particulier quelle est la structure probable des cations intervenant au cours de la transposition homoallénylique.

Facteurs influant sur la participation

L'expérience montre que la participation est favorisée par l'augmentation du pouvoir ionisant du solvant: ainsi dans les mélanges acétone-eau, on peut constater que le taux de participation croît linéairement avec la constante Y de Grunwald-Winstein⁴ relative au solvant puisque la

proportion d'alcool allénique décroît linéairement (voir graphique).[†]

Or l'hydrolyse avec participation intramoléculaire de l'enchaînement allénique (produits cyclisés optiquement actifs) et l'hydrolyse avec assistance externe du solvant (alcool allénique ranémique) impliquent la formation d'espèces chargées. Pour mieux saisir la situation, il est donc utile d'examiner quelle peut être l'influence du solvant pendant la fraction du chemin réactionnel qui conduit à la formation d'espèces dipolaires (ou de paires d'ions) communes aux deux processus en compétition² (Schéma 1).

L'augmentation de la constante Y du solvant a pour effet de stabiliser les intermédiaires dipolaires dont l'évolution continue (élongation de la liaison C - - - OTs) aboutit à la formation des paires d'ions étroitement associés,⁵ d'où une diminution de k_{-1} , un accroissement de k_1 , k_s et k_d . Or la participation intramoléculaire n'est possible que si l'espèce dipolaire A provenant de la conformation la plus peuplée de l'état fondamental adopte une conformation B favorisant la participation de doublet π .

On peut présumer que si l'on stabilise (par une meilleure solvation par exemple) les dipôles les

^aCette publication constitue une partie de la thèse de M. S. enregistrée au CNRS sous le n° 3728. Partie IX, voir article précédent.

[†]Ce résultat a été vérifié pour les tosylates **2**, **9** et **11**.

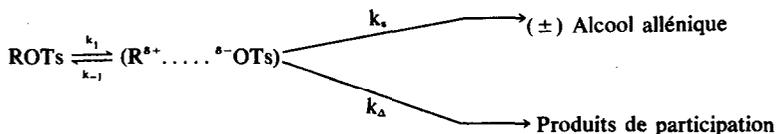
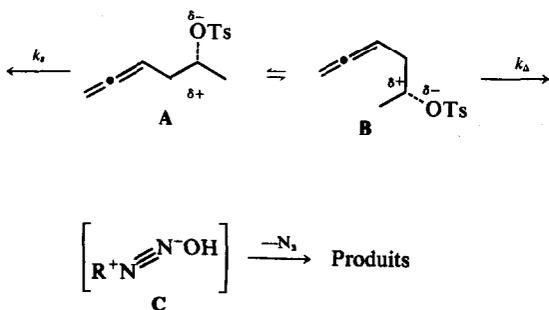


SCHÉMA 1



plus directement formés les chances que l'on a de voir la réaction s'écouler par des intermédiaires tels que **B** devraient croître: en effet, la faculté qu'a un intermédiaire de faire la discrimination entre deux chemins réactionnels d'énergie différente est d'autant plus grande qu'il est plus stable.⁶

Le fait que la désamination nitreuse des amines β alléniques ne conduise que très exceptionnellement à la formation de produits cyclisés⁷ est en faveur de ce point de vue. L'intermédiaire ionique de la désamination nitreuse des amines est une paire d'ions **C** très instable qui réagit rapidement en expulsant une molécule d'azote.⁸ La réaction évolue si vite que dans la désamination nitreuse de la deutéro-2 cyclohexylamine cis, l'interconversion chaise-chaise n'a pas le temps de se produire puisque l'alcool formé est l'isomère cis obtenu avec un rendement de 94%.⁹

On peut donc présumer qu'en série β allénique la participation n'a pas lieu parce que le carbocation engagé dans la paire d'ions **C** a une durée de vie trop courte pour pouvoir adopter la conformation favorable à la participation.

Bien que ce point n'ait pas fait l'objet d'une véritable étude, il semble que la participation soit d'autant plus marquée que le groupement libérable est meilleur.* C'est ce qui ressort, par exemple, de la comparaison des résultats fournis par l'hydrolyse du tosylate **2** en milieu tamponné (CO_3Ca) et du bromure **3** en présence de NO_3Ag .

Avec un bon groupement libérable, la séparation des charges est très vite importante dans les intermédiaires dipolaires à cause de la stabilisation de la charge négative de l'espèce anionique à l'intérieur du groupe partant. Dans ce cas, la stabilisation des intermédiaires serait liée à la nature même du groupement libérable.

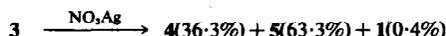
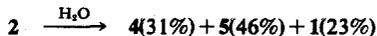
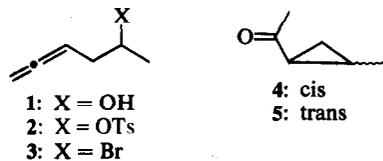
Mécanisme de la participation

La diversité des produits obtenus au cours de la transposition homoallénylique laisse présager que

* Cette constatation est générale voir¹⁰ au sujet de la transposition homopropargylique.

† Le cation cyclopropylvinyle est linéaire, dans une conformation bissectée stabilisée par recouvrement de l'orbitale sp vide avec les liaisons courbes du cycle.¹²

la réaction de solvolyses est complexe et qu'elle doit faire intervenir plusieurs types d'intermédiaires cationiques. Nous allons essayer de les mettre en

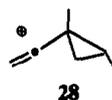
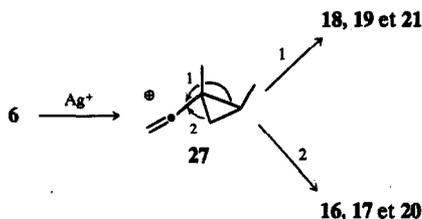
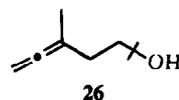
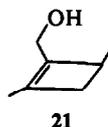
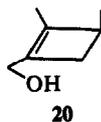
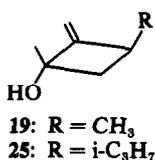
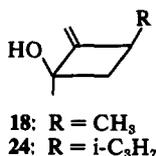
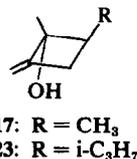
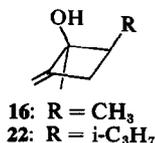
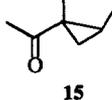
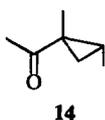
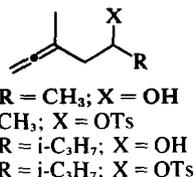
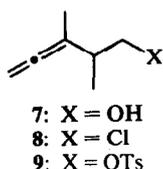
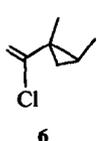


évidence en rapprochant les divers résultats expérimentaux.

(a) *Comparaison des solvolyses du chlorure 6 et des dérivés homoallényliques 8 et 9.* Les résultats de Bergman *et al.*¹¹ tendent à montrer que les cations cyclopropylvinyles[†] peuvent être les intermédiaires cationiques recherchés. Ils ont observé en particulier que l'acétylolyse en présence d'ions argent des iodo-1 cyclopropyl-1 propène (*Z*) et (*E*) et de l'iodure d'hexadiène-3,4 yl-1 conduisait à un mélange presque identique de produits. Mais compte tenu de la grande différence de réactivité lorsque le système pentadiène-1,2 yl-5 est substitué en 3, nous avons effectué l'hydrolyse du cis (chloro-1 vinyl)-1 diméthyl-1,2 cyclopropane **6**. Ce chlorure et les dérivés homoallényliques **8**, **9** et **11** sont susceptibles de former au cours d'une solvolyses le même cation cyclopropylvinyle intermédiaire **27**. (**9** et **11** peuvent donner également le cation cyclopropylvinyle trans **28**.)

L'hydrolyse des chlorures **6** et **8** à la concentration 10^{-3} M a été effectuée en présence de nitrate d'argent et d'une quantité massive de CO_3Ca sous agitation vigoureuse afin que la répartition des produits soit aussi proche que possible de la répartition cinétique¹³ (en l'absence de tampon la répartition est fortement perturbée, les produits majeurs étant alors les alcools **16** et **18**). Les résultats sont consignés dans le Tableau 3 dans lequel sont également indiquées les répartitions des produits d'hydrolyse de **9**, **11** et **13** à l'ébullition en présence de CO_3Ca .

La structure et la répartition des produits issus de **6** appellent divers commentaires: (a) les dérivés à squelette cyclobutanique constituent de très loin les produits majeurs (~92%) et parmi ceux-ci les diméthyl-1,3 (**18**, **19** et **21**) sont nettement plus abondants (78%) que les diméthyl-1,4 (**16**, **17** et **20**) (14.6%). La formation, à partir du précurseur **6** d'un cation cyclopropylvinyle **27** susceptible de subir une transposition de Wagner-Meerwein avec agrandissement de cycle permet de rendre compte de ces résultats. En effet, cette transposition implique la migration soit de la liaison 1 soit de la liaison



2 et l'on observe que la liaison courbe la plus apte à migrer est la liaison la plus nucléophile puisqu'elle porte le plus grand nombre de substituants électrodonneurs. (b) les MCB* 17 et 19 dans lesquels les deux groupements méthyle ont la même stéréochimie cis que dans le cation cyclopropylvinyle précurseur constituent environ 68% des MCB. Cette stéréospécificité assez marquée conduit à envisager deux modes préférentiels de formation des alcools à partir de 27; (a) Une ouverture concertée avec attaque de l'eau, la migration de la liaison courbe étant synchrone avec la formation de la liaison carbone-oxygène, et (b) Une expansion conduisant à un cation méthylène-2 cyclobutyle gauche 29 ou 30 avec conservation de la stéréochimie des deux groupements méthyle. Ce cation est peu différent du cation cyclobutyle car la délocalisation par conjugaison est faible. En effet, dans le modèle de cation cyclobutyle gauche ("buckled") décrit par Wibert,¹⁴ l'orbitale vacante pointe vers le carbone 3 et la stabilisation résulte d'une interaction croisée 1.3 correspondant à un

indice de liaison de 0.5. Dans ces deux processus, la migration de la liaison 1 devrait être favorisée.

(c) L'attaque des cations cyclobutyle gauche 29 ou 30 est assez rapide pour qu'ils soient consommés avant de pouvoir adopter une conformation plane 31 ou 32 dans laquelle la charge positive est délocalisée par conjugaison allylique. Ces cations plans une fois formés peuvent réagir avec le solvant: l'attaque en trans par rapport au méthyle plus favorisée stériquement conduit précisément aux alcools cis 17 et 19 qui sont les plus abondants.

(d) L'absence d'acétyl-1 diméthyl-1,2 cyclopropane trans 14 montre qu'il n'y a pas de possibilité d'interconversion entre les deux cations cyclopropylvinyle diastéréoisomères 27 et 28.

Mais, en examinant le Tableau 1 on est frappé de voir à quel point sont importantes les différences qui existent au niveau de la répartition des produits provenant de l'hydrolyse de 6 d'une part, et de 8 et de 9 d'autre part. Or, si tous les produits avaient pour unique précurseur un cation cyclopropylvinyle tel que 27 ou 28, la répartition des produits devraient être approximativement la même (à température identique) puisque la destinée d'un ca-

*Méthylencyclobutanol.

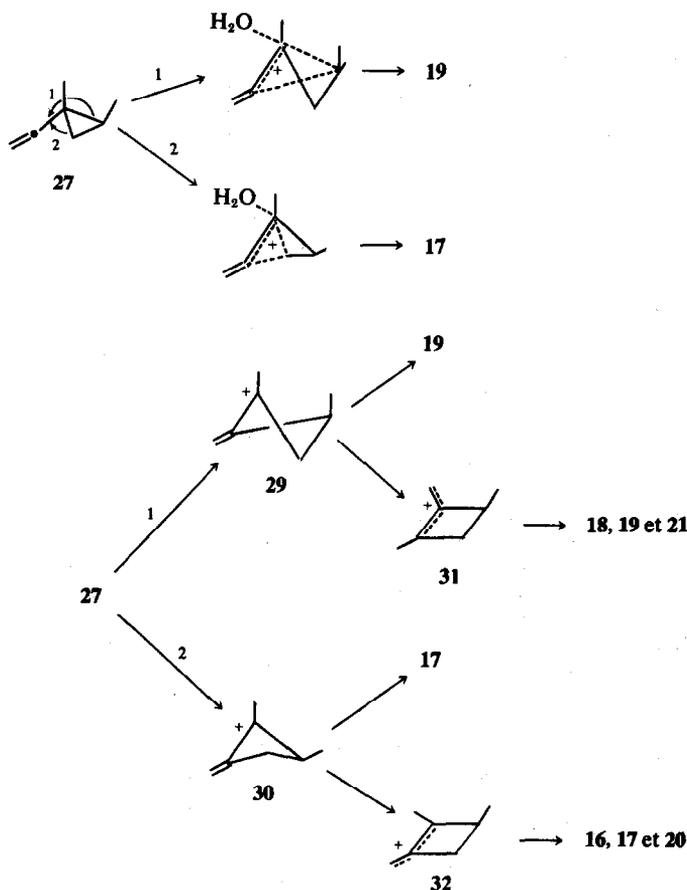
Table 1

	14	15	16	17	18	19	21	20	10
6*	0	7.4	6.5	6.3	18.5	46.9	12.5	1.8	0
8*	3.4	0	30.5	28	8	20.8	3	6.4	0
9†	10	1	36.5	19	4.5	10	2	6.5	3.5‡
11†	3.1	1	16	13.5	15	33	6.3	4.1	8
	22	23	24	25	12	26			
13†	4.5	5	6	12.3	20.5	45.3			

*Conditions opératoires: H₂O, Chlorure 10⁻³ M; NO₃Ag; CO₃Ca; 100°C.

†Conditions opératoires: H₂O, Tosylate 10⁻³ M; CO₃Ca; 100°C.

‡Non identifiés 7%.



tion est à peu près indépendante de son mode de formation.¹⁵

Si la participation homoallénylique donnait directement les cations 27 et 28 on réaliserait mal que les MCB de loin les plus abondants 16 et 17 et le cyclobuténylecarbinol majoritaire 20 dans les produits d'hydrolyse du tosylate 9 ou du chlorure 8,

soient ceux qui résulteraient de la migration de la liaison courbe la moins nucléophile (transposition de Wagner-Meerwein suivant 2).

Il faut considérer qu'entre le tosylate 9 ou le chlorure 8 et les cations cyclopropylvinyliques 27 et 28 apparaissent d'autres espèces cationiques susceptibles de réagir avec le solvant pour donner les

dérivés cyclobutaniques "non transposés" **16**, **17** et **20**. Ces cations peuvent être des méthylènebicyclobutonium.¹⁶

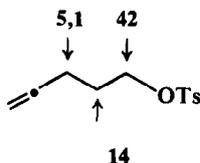
Mécanisme de la participation homoallénique

Il est utile de rappeler ici les conclusions essentielles qui ont été tirées des études stéréochimiques² et cinétiques.³

La solvolysé des tosylates optiquement actifs (–) (**5S**) **2** et (+) (**5R**) **11** a permis de démontrer que la cyclisation s'effectuait avec inversion de configuration du carbone fonctionnel et conservation de l'activité optique. La participation se présente donc comme une véritable substitution nucléophile intramoléculaire dans laquelle le doublet π C₂-C₃ joue le rôle dévolu au réactif nucléophile dans une réaction S_N2 classique.

La participation d'un doublet π est confirmée par les données cinétiques relatives à l'acétolyse. k_A étant la vitesse spécifique de la réaction avec participation de l'enchaînement allénique, k_s la vitesse spécifique de la réaction avec assistance du solvant, on trouve que à 70°C $k_A = 5.06 k_s$ pour **2** et $k_A = 27.6 k_s$ pour **11**.

La comparaison des constantes de vitesse d'acétolyse k_{obs} correspondant aux divers tosylates β alléniques acycliques étudiés montre que l'introduction d'un méthyle sur les différentes positions du squelette fondamental a pour effet de multiplier la constante de vitesse k_{obs} par les facteurs suivants:



Ce résultat est en faveur d'un état de transition dans lequel la charge positive de l'espèce cationique formée est dispersée sur les atomes 3-4 et 5.

Un état de transition assimilable à une paire d'ions étroitement associés dont le partenaire cationique serait un cation "méthylènebicyclobutonium" et dont la formation serait éventuellement réversible et stéréospécifique, constitue l'hypothèse la plus vraisemblable. Cette hypothèse est compatible avec le postulate de Hammond.¹⁷ L'ionisation d'une liaison covalente étant généralement un processus très endothermique, l'état de transition doit ressembler au premier

*En accord avec le principe de microréversibilité, le processus de fermeture d'un cation homoallylique devrait être disrotatoire.²⁰

†Le fait que le MCB **17** soit dans ce cas le plus stable thermodynamiquement est fortuit. Un raisonnement analogue concernant la stabilité des cations méthylènebicyclobutonium dans le cas de tosylates **11** et **13** montre que les produits les plus abondants doivent être les isomères **19** et **25** (ce qui l'expérience confirme).

intermédiaire de la réaction (d'autre part, les interactions avec le solvant devraient être relativement fortes).¹⁸ Un état de transition "voisin des produits" entraîne également une élaboration du cycle déjà relativement avancée à ce stade, c'est pourquoi les tensions stériques ou autres qui se manifestent dans les produits doivent exister au moins en partie dans l'état de transition.

L'attaque directe des cations **33** et **34** par le solvant nucléophile peut, a priori, porter sur les carbones 2, 3 et 5 déficitaires en électrons. Le poids de l'attaque en 2 ne doit pas être important puisque les pourcentages de **14** et **15** obtenus à partir de **6** et de **8** ne sont pas très différents.

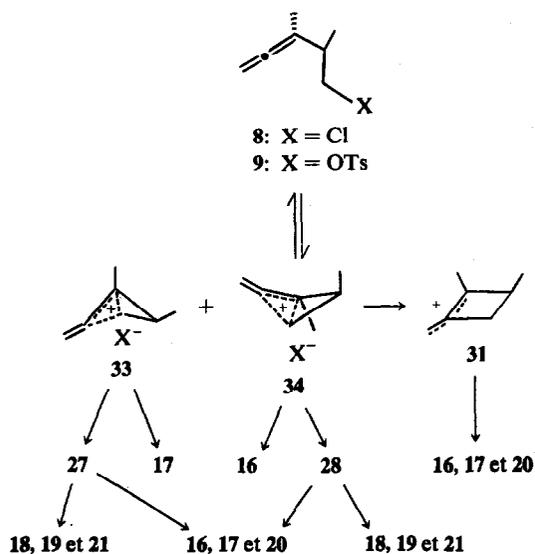
L'attaque du carbone 5 ne peut se faire que du côté opposé à la liaison C₂-C₃ et donne un produit β allénique avec rétention de configuration au niveau du carbone 5. Une telle réaction ne peut avoir lieu que si la paire d'ions étroitement associés (R⁺...OTs) initialement formée a une durée de vie suffisante pour qu'une substitution d'anion soit possible à l'intérieur de la paire d'ions. C'est pourquoi on l'observe dans l'acétolyse et non dans l'hydrolyse¹⁹ et plus particulièrement pour les tosylates secondaires (voir exemple du tosylate **11**).

La réaction au niveau du carbone 3 conduit aux MCB "non transposés" ou à leurs acétates. Le solvant ne peut effectuer son approche que du côté opposé à la liaison C₄-C₅ en conservant la stéréochimie des substituants méthyle.

Pour les dérivés **8** et **9**, on peut observer la formation de deux cations méthylènebicyclobutonium diastéréoisomères.* Par exemple, à partir de l'énantiomère **4R** du tosylate **9** ou du chlorure **8**, le cation **33** aura une énergie plus grande (interaction méthyle - méthyle - 1,2) que le cation **34** (interaction méthylène - méthyle - 1,3). Comme la répartition est contrôlée par la cinétique, la vitesse de formation de chaque produit est déterminée par l'énergie de l'intermédiaire précurseur. On doit donc s'attendre à ce que MCB **17** qui résulte de l'attaque du cation **33** soit moins abondant que le MCB **16** provenant de **34**. C'est ce que l'expérience confirme: **16/17** = 1.92 pour le tosylate **9** et 1.09 pour le chlorure **8**.†

L'obtention des produits transposés **18** et **19** à partir de **8** ou **9** ne peut se concevoir qu'à travers l'existence de cations vinylocyclopropaniques **27** et **28** provenant de l'isomérisation des méthylènebicyclobutonium **33** et **34**. Ces cations **27** et **28** évolueront de façon analogue au modèle expérimental obtenu au cours de l'hydrolyse de **6**. On remarque à nouveau que la migration de la liaison la plus substituée conduit au MCB transposés **18**, **19** et **21**.

Si on effectue l'hydrolyse de **9** à différentes températures (30°, 45°, 55° et 80°C) en maintenant constants tous les autres facteurs (solvant, concentration, tampon), on observe que les proportions relatives de **18**, **19** et **21** augmentent avec la température. Or ces produits sont issus exclusive-



ment de réactions impliquant les cations cyclopropylvinyle 27 et 28 comme intermédiaires. Si l'on porte sur un graphique les valeurs de $\log(18, + 19, + 21/16, + 17 + 20)$ en fonction de $1/T$, on constate que les divers points sont assez bien alignés compte-tenu de l'imprécision des mesures (erreurs 10% environ).

On peut donc conclure que la processus faisant intervenir les cations 27 et 28 est activé par rapport au processus d'hydrolyse directe des cations 33 et 34.

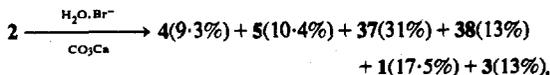
L'hydrolyse de 2 et de 3 (ou l'acétylolyse de 2) montre que les produits de participation sont surtout des cyclopropylcétones 4 et 5. Il en résulte que parmi les différentes espèces cationiques qui peuvent intervenir, les plus stables seront les cations cyclopropylvinyle 35 et 36.

La répartition relative des cations 35 et 36 est



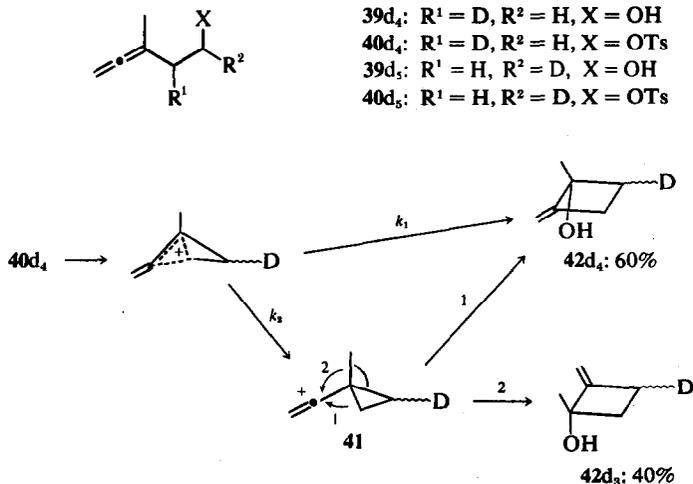
indépendante du groupement libérable et du nucléophile.

En effet, les cétones 4 et 5 sont dans les mêmes proportions relatives au cours de l'hydrolyse du bromure 2 en présence d'ion argent ($5/4 = 1.77$) qu'au cours de l'hydrolyse du tosylate 2 ($5/4 = 1.75$). D'autre part au cours de l'hydrolyse du tosylate 2 en présence d'ion brome, on observe que le rapport des produits cyclopropaniques trans (5 + 37) à leurs isomères cis (4 + 38) est égal à 1.85, valeur voisine de celle du rapport $5/4$ dans l'eau pure (1.75), alors que les bromures vinyliques 37 et 38 sont dans les proportions $37/38 = 2.38$ et les cétones dans les proportions $5/4 = 1.11$. Ainsi, l'ion brome fait une discrimination plus marquée que l'eau et attaque de préférence le cation 35 trans moins encombré.



L'hydrolyse des tosylates deutériés 40 d₄ et 40 d₅ est intéressante en ce qu'elle implique un cation cyclopropylvinyle 41 dont la seule dissymétrie provient du deutérium.

Dans ce cas particulier la transposition de Wagner-Meerwein, avec ouverture du cycle est également probable suivant 1 ou 2 (à condition de négliger l'effet isotopique). Il se formera donc autant de MCB 42 d₄ par ouverture suivant la voie¹ que de MCB 42 d₅ par ouverture suivant la voie², c'est-à-dire 40%.



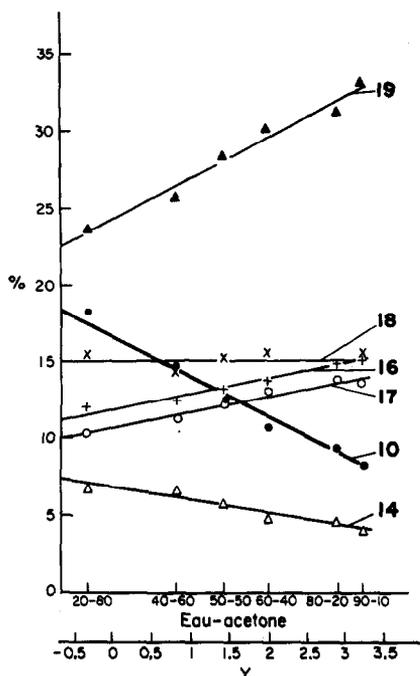


Fig 1. Variations des pourcentages des produits d'hydrolyse de 11 en fonction de la valeur γ du solvant.

Les 20% supplémentaires de 42 d, proviennent donc de l'attaque directe du cation méthylènebicyclobutonium et on peut estimer que $k_2 = 4k_1$.

Un raisonnement analogue portant sur le cas du tosylate 40 d, confirme ce résultat.

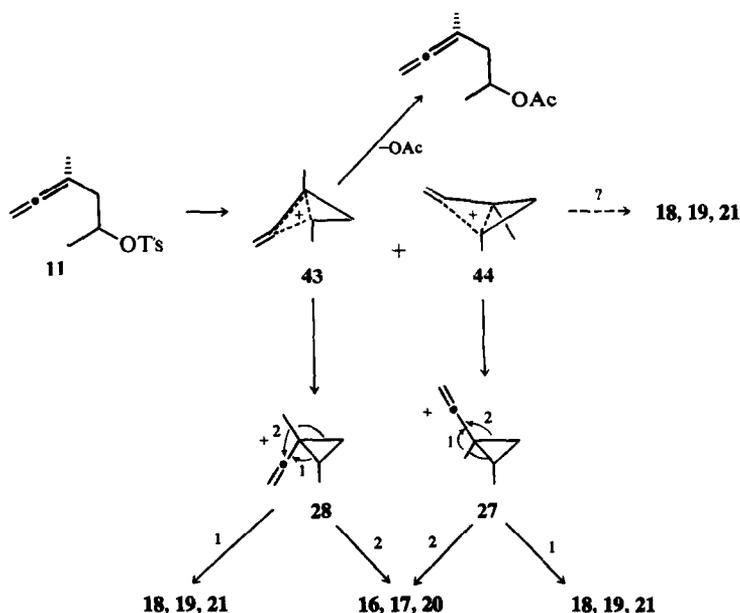
Pour le tosylate secondaire 11 (et pour son homologue 13) on constate que les MCB transposés 16 et 17 (ou 22 et 23) bien que minoritaires sont relative-

ment abondants: or ils proviennent de la transposition de la liaison la moins substituée des cations cyclopropylvinyle 27 et 28. Il faut en conclure que les cations 27 et 28 ont un poids important dans le processus global et que l'hydrolyse directe des cations 43 et 44 est un processus mineur.

Ce résultat met en évidence une différence de réactivité entre les cations méthylènebicyclobutonium issus d'un tosylate primaire (9 par exemple) qui peuvent s'hydrolyser directement et les cations issus d'un tosylate secondaire qui s'isomérisent à peu près totalement en cations cyclopropylvinyle avant la neutralisation par le solvant. Cette différence de comportement est à rapprocher d'observations faites lors de l'étude en RMN des cations cyclopropylcarbinyle: on note que le cation primaire a une structure non classique beaucoup plus marquée que son homologue secondaire ou tertiaire.²¹

Dans la réaction d'hydrolyse, le tosylate 13 conduit à beaucoup moins de produits cyclisés (27.5%) que le tosylate 11 (92%). Cette différence est imputable à la présence du groupement isopropyle qui augmente considérablement les interactions stériques lors de la cyclisation. Il en résulte que la réaction d'hydrolyse du tosylate 13 se fait avec assistance et migration d'hydrure, la neutralisation du cation tertiaire ainsi formé conduisant à l'alcool γ allénique 26 qui est le principal produit de l'hydrolyse de 13 (45%).

L'exemple de l'hydrolyse de 13 met en évidence un des facteurs de limitation de la transposition homoallénylique, l'encombrement stérique autour du carbone fonctionnel. Nous retrouverons ce problème à propos de l'hydrolyse de tosylates cycliques.²²



MODE OPÉRATOIRE

La solvolysé des tosylates alléniques a fait l'objet de publications antérieures.¹ Le chlorure vinylique **6** a été préparé selon.²³

Préparation du chlorure allénique **8**

On dissout 42 g de ClLi anhydre en poudre, et 26 g de tosylate **9** (0.1 mole) dans 400 cm³ d'acétone anhydre, chauffé à reflux pendant 100 h environ. On traite alors par l'eau et termine par les traitements habituels. Le chlorure **8** brut est isolé par distillation Eb₆₀ = 66°C. Une fraction est purifiée par CPV, elle est ensuite soumise à l'hydrolyse.

Hydrolyse de **6**

Dans une ampoule on introduit 120 mg de chlorure **6**, 100 cm³ d'eau distillée, 250 mg de NO₃Ag et 300 mg de CO₂Ca et on y place un barreau d'agitateur magnétique. L'ampoule est scellée sous vide à basse température, puis plongée dans un bain-marie placé sur un agitateur magnétique chauffant. Après 12 h de chauffage fage sous agitation vigoureuse, l'ampoule est ouverte et les produits de la réaction sont extraits à l'éther. Ils sont analysés par CPV sur colonne "Carbowax 20 M" et sur colonne TCEP.

Hydrolyse du chlorure allénique **8**

On opère de la même façon que pour l'hydrolyse de **6** mais en ne chauffant le mélange réactionnel que 4 h.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹M. Santelli et M. Bertrand, *Tetrahedron* **30**, 227 (1974)
²M. Santelli et M. Bertrand, *Ibid.* **30**, 235 (1974)
³M. Santelli et M. Bertrand, *Tetrahedron Letters* 3699 (1969)
⁴E. Grunwald et S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 846 (1948)
⁵J. L. Fry, C. J. Lancelot, L. K. M. Lam, J. M. Harris, R. C. Bingham, D. J. Raber, R. E. Hall et P. v. R. Schleyer, *Ibid.* **92**, 2538 (1970)
⁶D. J. Raber, J. M. Harris et P. v. R. Schleyer, *Ibid.* **93**, 4829 (1971)
⁷J. P. Dulcere, M. Santelli et M. Bertrand, *C. R. Acad. Sci.* **274**, 1087 (1972)
⁸E. H. White et D. J. Woodcock dans *The Chemistry of Amino Group* ed S. Patai, Interscience, p. 464 (1968)
⁹A. Streitwieser et C. E. Coverdale, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4275 (1959)
¹⁰M. Hanack, *Accounts Chem. Res.* **3**, 209 (1970)
¹¹S. A. Sherrod et R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1925 (1971); D. R. Kelsey et R. G. Bergmann, *Ibid.* **93**, 1941 (1971)
¹²D. R. Kelsey et R. G. Bergmann, *Ibid.* **93**, 1953 (1971)
¹³K. B. Wiberg, J. E. Hiatt et K. Hsieh, *Ibid.* **92**, 544 (1970)
¹⁴K. B. Wiberg et G. Szeimies, *Ibid.* **92**, 571 (1970)
¹⁵E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston, New York, p. 263 (1959)
¹⁶J. E. Baldwin et W. D. Foglesong, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4311 (1968)
¹⁷G. S. Hammond, *Ibid.* **77**, 334 (1953)
¹⁸E. H. White et D. J. Woodcock, dans *The Chemistry of Amino group*, ed. S. Patai, Interscience, p. 464 (1968)
¹⁹S. Winstein et G. S. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 169 (1958); S. Winstein et P. E. Klinedinst et E. Clippinger, *Ibid.* **83**, 4896 (1968)
²⁰K. B. Wiberg et G. Szeimies, *Ibid.* **92**, 571 (1970)
²¹G. A. Olah, D. P. Kelly, C. L. Jeuell et R. D. Porter, *Ibid.* **92**, 2544 (1970), et **94**, 146 (1972)
²²M. Santelli et M. Bertrand, *Tetrahedron* **30**, 257 (1974)
²³C. Santelli-Rouvier, M. Santelli et M. Bertrand, *C. R. Acad. Sci.* **273**, 386 (1971)