

## QUELQUES ASPECTS DU MECANISME DE L'OXYDATION ANODIQUE DE QUELQUES HALOGENURES D'ADAMANTYL-2†

F. VINCENT, R. TARDIVEL et P. MISON\*

Laboratoire de Chimie Organique 3, Université Claude Bernard-Lyon 1, 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Received in France 27 November 1975; Received in the UK for publication 2 February 1976)

**Résumé**—Dans l'électrooxydation de quelques halogénures d'adamantyl-2 dans l'acétonitrile, le degré de substitution des positions tête-de-pont et la nature de l'halogène jouent un rôle important dans la distribution des produits formés. Les iodures conduisent exclusivement à des acétamides. Le chloro-2 adamantane mène à des chloroacétamides uniquement. A partir des bromures nous observons à la fois des acétamides et des bromoacétamides. Dans le cas du fluoro-2 adamantane une partie des produits résulte d'une coupure de la liaison C<sub>2</sub>-F; ce résultat est expliqué par comparaison avec le processus de fragmentation en spectrométrie de masse de ce composé. Un mécanisme général pour l'ensemble de nos résultats est proposé.

**Abstract**—For the anodic oxidation in acetonitrile of some 2-adamantyl halides, the distribution of reaction products is dependent upon the halogen and substitution at the bridgehead positions. Iodides gave exclusively 2-adamantyl acetamides. 2-Chloroadamantane yields to chloroadamantyl acetamides. From bromides both 2-adamantyl acetamides and bromoadamantyl acetamides are formed. Part of the reaction products obtained with 2-fluoroadamantane are formed from the cleavage of C<sub>2</sub>-F bond; this result is explained by analogy with the mass spectrometric fragmentation behavior of this compound. A general reaction mechanism covering all our experimental results is proposed.

Jusqu'à maintenant l'électrooxydation du squelette adamantane a été assez peu étudiée. Les quelques données de la littérature<sup>1-3</sup> se rapportent à l'adamantane lui-même et à des dérivés adamantyl-1 (particulièrement les halogéno-1 adamantanes). Nous rapportons ici les résultats de l'oxydation anodique d'iodo-2 et bromo-2 adamantanes diversement substitués en position tête de pont ainsi que des chloro-2 et fluoro-2 adamantanes.

Notre propos en choisissant ce substrat adamantyl-2 était d'essayer de mettre en évidence au cours de la réaction d'électrolyse une compétition entre plusieurs sites réactionnels d'une même molécule. En effet, Miller et coll.<sup>1-3</sup> ont montré que les radicaux-cations engendrés électrochimiquement à partir des halogéno-1 adamantanes évoluent spécifiquement en fonction de la nature de l'halogène, soit vers la coupure de la liaison carbone-halogène, soit vers la coupure d'une liaison carbone-hydrogène tête de pont.

Des études de solvolyses<sup>4</sup> ayant montré que la position 2 du squelette adamantane est environ 1000 fois moins réactive que la position 1, nous pouvions nous attendre à ce que l'évolution des radicaux-cations formés par oxydation anodique d'halogéno-2 adamantanes soit différente de celle observée pour les halogéno-1 adamantanes et supposer notamment l'existence de structures où l'halogène et la partie hydrocarbonée interviendraient compétitivement dans l'évolution du radical-cation. De plus des études antérieures<sup>5</sup> ayant montré un certain parallélisme entre les réactions d'électrolyses et de

solvolyses nous abordons l'étude de l'influence de la substitution qui joue un rôle important dans les solvolyses du substrat adamantyl-2.<sup>6</sup> Enfin le squelette adamantyl-2 présente un intérêt supplémentaire dû à la possibilité de conduire par réarrangement à la structure *exo*-protoadamantyl-4. De tels réarrangements ont été observés<sup>6-10</sup> et sont généralement expliqués par la formation d'un ion non-classique résultant de la participation d'une liaison  $\sigma$ .

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### Etude d'iodures d'adamantyl-2

Nous avons étudié l'iodo-2 adamantane 1, le méthyl-1 iodo-2 adamantane 2 et le tétraméthyl-1,3,5,7 iodo-2 adamantane 3. Les résultats obtenus lors de leur électrolyse sont rassemblés dans le Tableau 1.

Ce tableau montre que l'oxydation anodique des iodures 1 et 2 conduit aux acétamides non réarrangés 4 et 5. Le présence du produit de transposition, s'il existe, ne peut être décelée. Seule l'oxydation de 3 permet d'obtenir un amide réarrangé 7 supposé être de structure protoadamantane.

#### Etude de bromures d'adamantyl-2

Les résultats d'électrolyse des bromures correspondants 8, 9 et 10 sont rassemblés dans le Tableau 2. En plus des acétamides de type A (non réarrangé) et de type B (réarrangé) nous avons vu apparaître des composés halogéno-acétamidés (amides 11, 12 et 13).

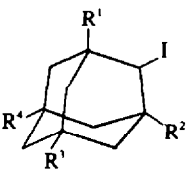
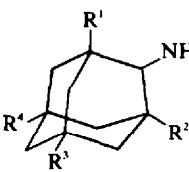
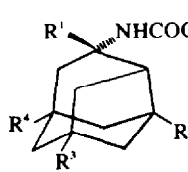
A partir du bromo-2 adamantane 8 et du méthyl-1 bromo-2 adamantane 9, les produits bromo-acétamidés correspondent au remplacement d'un seul atome d'hydrogène tête de pont par une fonction amide.

Compte tenu des trois types d'hydrogène tête de pont existant dans le substrat adamantyl-2, il peut théoriquement se former trois isomères pour chacun de

† Ce mémoire fait partie de la thèse de Doctorat de Spécialité de Melle F. Vincent, soutenue à Lyon le 11 juillet 1975 (No. d'ordre 463).

\* Auteur à qui la correspondance doit-être adressée; adresse actuelle: Institut de Chimie, Université de Constantine, route d'Ain el Bey, Constantine, Algérie.

Tableau 1. Rendements et pourcentages relatifs des produits formés par électrolyse d'iodures d'adamantyl-2 dans l'acétonitrile

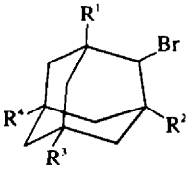
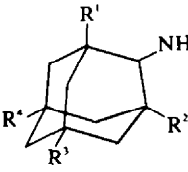
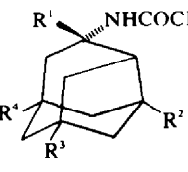
	Produits obtenus (%)		Nombre de Faradays/mole	Voltage (V) ‡	
	Rdt chimique (%)	 type A  type B			
1 R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =H	86	> 98 amide 4	—†	1.1	2.0
2 R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =H	85	> 98 amide 5	—†	1.0	2.0
3 R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =CH <sub>3</sub>	93	90 (± 4) amide 6	10 (± 4) amide 7	1.2	2.0

Nous avons vérifié que nos composés de départ les plus réactifs 2 et 3 ne se solvolytent pas dans les conditions expérimentales de l'électrolyse.

†Inférieur à 2%, s'il y en a.

‡Potentiel de travail rapporté à une électrode Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup> M) dans l'acétonitrile. Tous les voltages annoncés dans la suite du texte lui sont rapportés.

Tableau 2. Pourcentages relatifs des acétamides formés par électrolyse de bromures d'adamantyl-2 dans l'acétonitrile

	Pourcentages† relatifs des produits obtenus		Produits bromoacétamidés (difonctionnalisés)	Nombre de Faradays /mole	Voltage (V)
	Rdt chimique (%)	 type A  type B			
8 R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =H	80	amide 4 5%	amides 11 95%	2.2	2.5
9 R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =H	85	amide 5 85%	amides 12 15%	1.1	2.5
10 R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =CH <sub>3</sub>	< 5	—	—	—	3.1
	52‡	75% amide 6	amides 13	2.2	2.6
		25% amide 7	64%		(ELNBF <sub>4</sub> )
		36%			

Les erreurs absolues sur les pourcentages relatifs sont de ±4%, sauf dans le cas de 10 où elles sont de ±8%.

†Quelques pour cent (≤5%) de produits non identifiés sont obtenus dans tous les cas, ce ne sont ni des acétamides, ni des dérivés de l'adamantane.

‡Le mélange des amides 12 n'a pu être séparé de l'amide 5. Les valeurs des pourcentages relatifs découlent d'un dosage RMN. Par suite, il peut se faire que quelques % de produit de type B soient présents sans avoir pu être détectés par RMN.

§Ne sont pas inclus dans ce chiffre 15% de tétraméthyl-1,3,5,7 adamantanone obtenus dans cette électrolyse.

ces substrats de départ. Ces produits correspondent respectivement aux amides 11a, 11b, 11c et 12a, 12b, 12c dont la structure et la stéréochimie sont explicitées dans le Tableau 3.

Pour le bromo-2 adamantane 8, les amides bromés constituent les produits majoritaires de la réaction d'électrolyse (Tableau 2). Dans ce cas, il nous a été possible de séparer par chromatographie les trois amides 11a, 11b et 11c. La détermination de leur structure a été effectuée en exploitant leurs caractéristiques spectrales

en RMN du <sup>1</sup>H. Cette étude sera détaillée dans une publication ultérieure.<sup>23</sup>

Pour l'électrolyse du méthyl-1 bromo-2 adamantane 9, la répartition des amides de type A et des amides bromés est inversée par rapport au cas du bromo-2 adamantane 8 (85%/15% pour 9, 5%/95% pour 8, Tableau 2). Les amides bromés 12 étant devenus minoritaires, il ne nous a pas été possible de les séparer et donc d'étudier en détail les structures et les proportions relatives des amides 12a, 12b et 12c.

Tableau 3. Structures et pourcentages relatifs des bromoacétamides 11 et 12 obtenus par électrolyse de 8 et 9

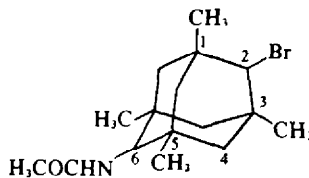
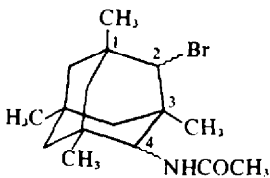
Substrat de départ	dérivé -1.2 isomère a	dérivé -1.4 syn isomère b	dérivé -1.4 anti isomère c
R' = H 8	11a 21%	11b 44%	11c 35%
R' = CH <sub>3</sub> 9	12a †	12b †	12c †

†voir texte.

Dans le cas du bromure 10 la réaction n'a lieu qu'en utilisant un potentiel anodique un peu plus élevé; malgré cela le taux de transformation reste inférieur aux autres cas. (seulement 60% de bromure de départ sont oxydés† alors que 85 à 90% le sont pour 8 et 9).

Ce substrat n'ayant plus de liaison C-H tête de pont, c'est une liaison C-H secondaire qui se trouve être substituée par une fonction amide. En se basant sur les données RMN du <sup>1</sup>H et de spectrométrie de masse, nous pouvons dire que la fraction bromoacétamide 13 est un mélange d'au moins deux isomères des cinq possibles (dérivés -2.4 et dérivé -2.6, Schéma 1).

disparition complète du produit de type A en faveur des produits halogéno-acétamidés. Par contre, la réapparition du produit de type A dans le cas du fluoro-2 adamantane est à remarquer. Dans tous les cas, les produits halogéno-acétamidés sont largement majoritaires; de ce fait, nous avons pu déterminer la composition des mélanges des isomères obtenus pour chacun des halogénures qui est détaillé dans le Tableau 5. Que l'halogène soit le chlore ou le brome, la distribution des isomères a, b et c s'en trouve peu affectée. Par contre, dans le cas du fluorure, on constate un enrichissement de l'isomère a aux dépens des isomères b et c.



amide 13: dérivés-2.4; quatre isomères possibles: e-e, c-a, a-e, a-a

amide 13: dérivé-2.6; un seul isomère possible

Schéma 1.

Etude des chloro-2 et fluoro-2 adamantane

Dans le Tableau 4, nous avons regroupé les proportions relatives des produits obtenus par oxydation anodique du bromo-2 adamantane 8, du chloro-2 adamantane 14 et du fluoro-2 adamantane 15.

La substitution du brome par le chlore a provoqué la

†Bien que nous ayons utilisé 2.2 Faradays par mole comme dans le cas de 8.

DISCUSSION

Comme nous l'avons rapporté dans une communication préliminaire<sup>11</sup> et contrairement aux solvolyses, le degré de substitution des positions tête de pont du squelette adamantane influence peu la distribution des produits d'électrolyse de type A et de type B (Tableau 1 et 2). Par contre il joue un rôle déterminant dans la répartition entre acétamides et halogéno-acétamides (Tableau 2). Par exemple pour le bromure 9 substitué par un méthyl en

Tableau 4. Pourcentages relatifs des divers types d'acétamides obtenus lors de l'électrolyse de 8, 14 et 15

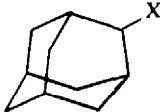
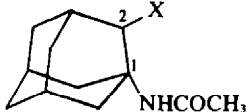
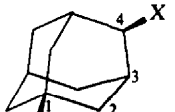
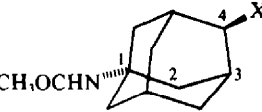
	Rdt chimique (%)	Pourcentages† relatifs des produits obtenus		Produits halogéno-acétamidés (difonctionnalisés)	Nombre de Faradays /mole	Voltage (V)
		type A	type B			
X = Br 8	80	amide 4 5%	—	amides 11a, 11b, 11c 95%	2.2	2.5
X = Cl 14	82	0%	—	amides 16a, 16b, 16c 100%	2.0	2.6
X = F 15	40‡	amide 4 35%§	—	amides 17a, 17b, 17c 65%	2.0	2.6

†Dans tous les cas, quelques pour cent (<5%) de produits non identifiés sont obtenus à côté des amides.

‡10% d'adamantanol-2 sont aussi isolés et ne sont pas compris dans ce chiffre.

§Cette valeur est le pourcentage minimum d'amide 4.

Tableau 5. Structure et pourcentages relatifs des halogéno-acétamides **11**, **16** et **17** obtenus lors et l'oxydation anodique de **8**, **14** et **15**

				
		dérivé -1.2 isomère a	dérivé -1.4 syn isomère b	dérivé -1.4 anti isomère c
X = Br	<b>8</b>	<b>11a</b> 21%	<b>11b</b> 44%	<b>11c</b> 35%
X = Cl	<b>14</b>	<b>16a</b> 22%	<b>16b</b> 47%	<b>16c</b> 31%
X = F	<b>15</b>	<b>17a</b> 35%	<b>17b</b> <sup>†</sup>	<b>17c</b> <sup>†</sup>
			65%	

<sup>†</sup>Malgré plusieurs chromatographies successives, nous n'avons pu séparer les amides **17b** et **17c** de l'amide **4**.

position 1, la coupure de la liaison C-Br est préférée à celle de la liaison C-H alors que le processus majoritaire est la coupure de la liaison C-H pour le bromure **8** non substitué. Les données rassemblées dans le Tableau 6 montrent que le pourcentage de coupure de la liaison C-Br (par rapport à la coupure C-H) augmente dans la réaction électrochimique comme la réactivité de la liaison C-X correspondant en solvolysé.

Ces résultats sont apparemment contradictoires avec ceux de répartition entre acétamides réarrangés et non réarrangés. Néanmoins, l'hypothèse d'une équilibration d'ions nitriliums proposée antérieurement<sup>11</sup> nous semble capable d'expliquer cette apparente disparité.

Un autre facteur important qui oriente la distribution des produits d'électrolyse est la nature de l'halogène. L'influence de ce facteur a été précédemment étudiée pour la structure adamantyl-1 par Miller *et al.*<sup>12</sup> Les résultats (tableaux 2 et 4) obtenus avec la structure adamantyl-2 se distinguent par deux points essentiels:

(a) Mise en évidence de substrats (lorsque X = Br) pour

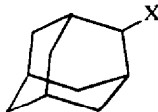
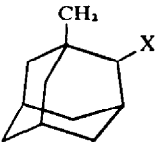
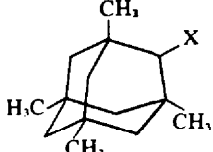
lesquels l'évolution du radical-cation engendré électrochimiquement se fait par 2 voies compétitives (coupure de la liaison C-Br et coupure d'une liaison C-H), alors que Miller *et al.*<sup>12</sup> n'ont toujours observé qu'une seule de ces voies pour un substrat donné.

(b) Formation de l'amide **4**, provenant de la coupure C<sub>2</sub>-F, lors de l'électrolyse du fluoro-2 adamantane alors que Miller ne l'a pas observée avec une liaison C<sub>1</sub>-F tête de pont beaucoup plus réactive qu'une liaison C<sub>2</sub>-F.

Compte tenu des énergies de liaison C-X,<sup>12</sup> l'évolution en faveur de la disparition de l'acétamide **4** (due à la coupure de la liaison C-X) est normale lorsque l'on passe de l'iode au chlore (100% pour C-I, 5% pour C-Br, 0% pour C-Cl); par contre, la réapparition du dérivé **4** provenant de la coupure de la liaison C-F est inexplicable sur ces bases. Un nouveau phénomène est donc à considérer pour expliquer ce cas particulier.

Il est connu que des radicaux-cations de même type peuvent être engendrés en spectrométrie de masse (SM) et en électrochimie, ces radicaux-cations sont même

Tableau 6. Comparaison des vitesses relatives en solvolysé et des pourcentages de coupure de liaison C-Br (par rapport aux liaisons C-H) lors de l'oxydation anodique

Substrats X = Br	k relatif X = OTs	Pourcentage de coupure de liaison C-Br observé	Pourcentage de coupure de la liaison C-Br rapporté à celle d'une liaison C-H
	1 <sup>†</sup>	5	18
	20 <sup>†</sup>	85	95
	15 <sup>†</sup>	36	85

<sup>†</sup>Réf. 6 et 11.

susceptibles d'évoluer de la même manière.<sup>13</sup> Nous avons donc comparé nos propres résultats d'électrooxydation à ceux de la SM des halogéno-2 adamantanes. En SM, les radicaux-cations se couparent de deux façons:<sup>14</sup> perte de X' ou perte de HX à partir de l'ion moléculaire; le pourcentage relatif de ces deux types de fragmentation varie en fonction de la nature de l'halogène (Tableau 7).

Tableau 7. Rapport des pourcentages de perte de HX et de X' pour les halogéno-2 adamantanes en SM (14)

X	HX/X'
F	86
Cl	6.5
Br	0.02
I	0.004

Nous remarquons dans ce Tableau 7 le comportement original du fluoro-2 adamantane. La perte importante de HF proviendrait d'une élimination -1.3 (Schéma 2) avec

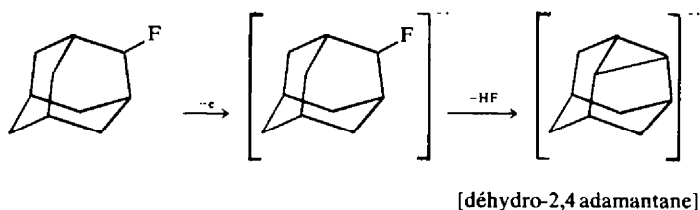


Schéma 2.

obtention d'un radical-cation déhydro-2,4 adamantane.<sup>14</sup> Sur les bases d'un comportement identique des radicaux-cations engendrés en SM et électrochimie, le radical-cation déhydro-2,4 adamantane serait donc le précurseur de l'acétamide 4 dans l'électrooxydation du fluoro-2 adamantane 15. Par contre, dans le cas du fluoro-1 adamantane, un radical-cation de ce type est difficilement envisageable, car la géométrie du système ne permet pas alors d'élimination-1,3.

† Cette dernière hypothèse serait confirmée par le mauvais rendement de la réaction et la formation au cours de cette expérience d'un produit insoluble dans les solvants organiques courants.

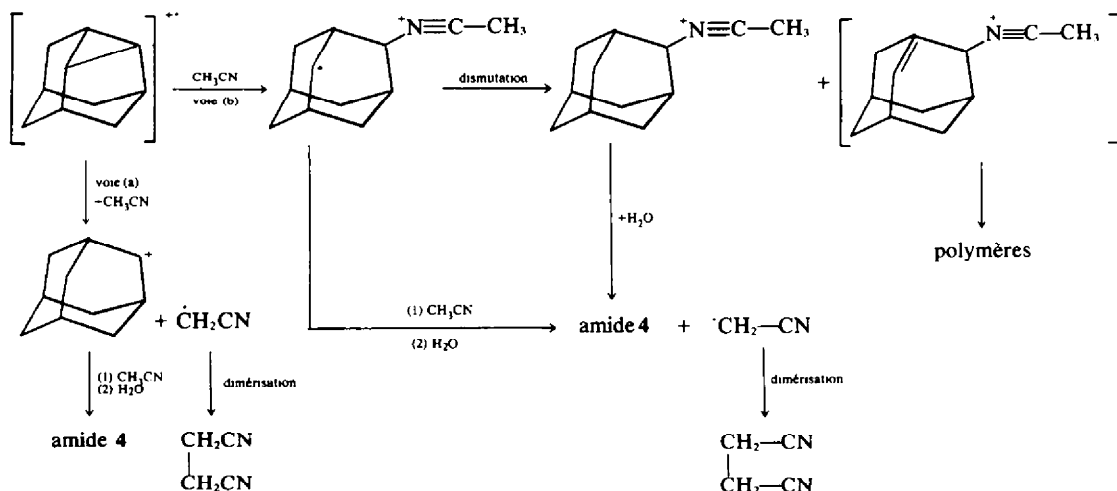


Schéma 3.

L'ontention de 4 à partir de ce précurseur déhydro-2,4 adamantane peut être expliquée d'au moins deux façons différentes. Dans la première (Schéma 3, voie a) un hydrogène de l'acétonitrile serait capté par le radical-cation<sup>15</sup> pour donner un carbocation (dont la substitution par CH<sub>3</sub>CN conduirait à 4) et le radical <sup>•</sup>CH<sub>2</sub>CN.

La seconde (Schéma 3, voie b) serait la substitution directe du radical-cation par l'acétonitrile. Cet adduit peut évoluer soit par une réaction de dismutation, soit par la capture d'un hydrogène de CH<sub>3</sub>CN; la dismutation conduirait à l'amide 4 (après hydrolyse) et à des polymères† (résultants d'un intermédiaire contenant une double liaison tête de pont).

En examinant le Tableau 5 nous remarquons que la répartition des isomères a, b, et c lors de l'électrolyse des halogéno-2 adamantanes n'est pas une répartition statistique. En effet, le dérivé-1.2 (isomère a) représente seulement de 20 à 35% des produits alors qu'une distribution statistique aurait conduit à une équirépartition des isomères 1.2 et 1.4 (50% d'isomère 1.2 et 50% d'isomères 1.4 *syn* et *anti*). L'effet inductif dû à l'atome d'halogène ne semble pas être le facteur qui

oriente la formation des produits. En effet, un tel effet devrait déstabiliser le carbocation le plus proche de l'halogène (en position 2) et ce d'autant plus que ce dernier est plus électronégatif. Or la répartition des produits 1.2 et 1.4 est la même quand on passe du brome au chlore et varie même en sens inverse quand on arrive au fluor, la quantité de produit 1.2 devenant plus importante dans ce cas. D'autres données sont nécessaires pour préciser ce point.

On peut envisager toutefois que les produits halogéno-acétylés peuvent provenir non seulement de la fragmentation du radical-cation (voie 2, Schéma 4) mais encore de l'arrachement d'un hydrogène de l'halogénure par le radical ClO<sub>2</sub><sup>•</sup> engendré par l'oxydation de l'anion

perchlorate<sup>†</sup> (voie 2', Schéma 4). Le radical perchlorate étant "volumineux", le facteur encombrement stérique peut alors être invoqué pour expliquer l'orientation de la coupure des liaisons C-H. Les positions conduisant au dérivé-1.2 sont plus encombrées que celles conduisant aux dérivés-1.4 du fait de l'halogène voisin. Le brome et le chlore ont pratiquement le même rayon de van der Waals et des longueurs de liaisons voisines,<sup>16</sup> on observe donc des répartitions de produits similaires. Par contre, dans le cas du fluor, les positions 1.2 deviennent relativement moins encombrées qu'avec le brome et le chlore (rayon plus petit et liaison C-X plus courte) et on observe une augmentation du dérivé-1.2.

En conclusion l'étude du "comportement électrochimique" des halogénures d'adamantyl-2 dans l'acétonitrile nous conduit à proposer le schéma réactionnel général suivant (Schéma 4):

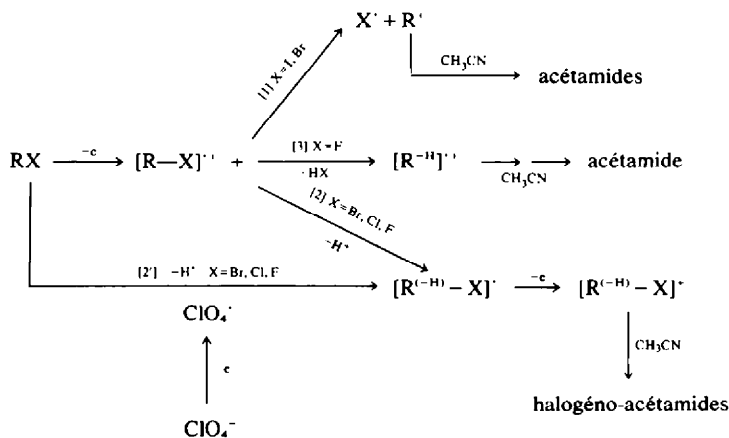


Schéma 4.

La voie 1, déjà proposée pour les iodures<sup>17,18</sup> est aussi impliquée lors de l'oxydation des bromures, en particulier celle de **9**; les voies 2 et/ou 2' conduisent à des dérivés difonctionnalisés: halogéno-acétamidés. La voie 3 permet d'interpréter les résultats obtenus avec le fluoro-2 adamantane **15**.

Il est à remarquer que le Schéma élaboré en prenant en considération les produits formés en fonction du substrat de départ est aussi en bon accord avec les bilans électroniques de nos réactions. En effet, il y apparaît que les acétamides sont issus d'un processus à un électron tandis que les halogénoacétamides proviennent d'un processus à deux électrons. Expérimentalement, nous constatons (Tableaux 1-3) qu'un seul Faraday/mole est suffisant pour les substrats qui conduisent exclusivement (ou majoritairement) à des acétamides et deux Faradays/mole pour les substrats qui conduisent exclusivement (ou majoritairement) aux halogéno-acétamides.

La proportion des voies 1 et 2 (ou 2') dépend de la réactivité de l'halogène mais aussi de la réactivité du substrat pour un même halogène.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion (F), non corrigés, ont été pris en tube capillaire au moyen de l'appareil du Dr. Tottoli (Büchi). Les

<sup>†</sup>Nous travaillons en effet à un potentiel suffisant pour réaliser partiellement cette oxydation. Cette hypothèse serait corroborée par le fait que l'électrolyse du bromure **10** à 3.1 V avec Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> n'a pratiquement pas altéré le produit de départ, tandis que l'oxydation s'est produite avec LiClO<sub>4</sub> (Tableau 2).

spectres infra-rouges (IR) ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à réseaux Perkin-Elmer 337. Le solvant utilisé est CHCl<sub>3</sub> (sauf indication contraire). Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ont été réalisés avec un appareil Varian modèle A 60. Le solvant utilisé est CDCl<sub>3</sub> (sauf indication contraire). Les déplacements chimiques des signaux décrits sont exprimés en ppm (échelle  $\delta$ ) par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne. Les lettres m, s, d, t, q, qui suivent la valeur du déplacement chimique signifient respectivement: multiplet, singulet, doublet, triplet, quadruplet. Les spectres de masse (SM) ont été déterminés au moyen d'un spectrophotomètre Varian MAT CH5 avec une énergie d'ionisation de 70 eV. Les études de chromatographie en phase vapeur (CPV) ont été effectuées sur un appareil Perkin-Elmer type F11; le gaz vecteur est l'azote R. Nous avons utilisé deux colonnes analytiques différentes: 10% Carbowax 20M sur Chromosorb W 80/100 (lavé à l'acide et traité DMCS), longueur de la colonne 5'  $\times$  1/8 (inox), température colonne de 130 à 190°C et 8% SE 30 sur chromosorb W 80/100 (lavé à l'acide et traité DMCS), longueur

de la colonne 5'  $\times$  1/8 (inox), température de la colonne de 190 à 240°C.

#### Synthèse de l'iodo-2 adamantane **1**

250 mg d'un mélange *endo/exo* protoadamantanol-4<sup>9</sup> sont dissous dans l'éther anhydre. 3 ml de HI aqueux 57% (Merck) sont ajoutés goutte-à-goutte. Après l'ajout, le mélange réactionnel est maintenu à 60°C pendant 24 h. Après traitement (extraction à l'éther, lavage de l'éther au thiosulfate 10%, à l'eau au bicarbonate 5%, puis à l'eau) et chromatographie colonne (rapport silice/produit: 30:1), on isole 357 mg d'iodure **1** (Rdt: 96%). Toutes les caractéristiques de l'échantillon obtenu sont conformes à la littérature.<sup>19</sup>

#### Synthèse du méthyl-1 iodo-2 adamantane **2**

Synthèse identique à celle de **1**: 3.5 g d'un mélange *endo/exo* méthyl-4 protoadamantanol-4<sup>20</sup> et 35 ml de HI 57% chauffage à 60° pendant 24 h (Rdt: 95%). F = 43-44°C (tube scellé). IR (CCL<sub>4</sub>): 715 cm<sup>-1</sup>. RMN (CCL<sub>4</sub>): 0.90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); massif entre 1.1 et 2.6 (13H adamantyl); 4.69 (q, 1H, CHI) J ~ 1 Hz. SM m/e (%): 276 (1) M<sup>+</sup>; 149 (100). Analyse C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>I. Calc. C, 47.82; H, 6.15; Tr. C, 47.88; H, 6.08%.

#### Synthèse du tétraméthyl-1,3,5,7 iodo-2 adamantane **3**

Mode opératoire identique aux précédents: 500 mg de tétraméthyl-1,3,5,7 adamantanol-2<sup>10</sup> et 20 ml de HI 57%. Mélange réactionnel maintenu à 110°C pendant 24 h (Rdt: 96%) (0.73 g). F = 30-32°C (tube scellé). IR (CCL<sub>4</sub>) 700 cm<sup>-1</sup>. RMN (CCL<sub>4</sub>): 0.80 et 0.87 (2s, 6H, méthyl-5 et -7); 0.95 (s, 6H, méthyl-1 et -3); 0.7 à 1.8 (massif, 10H adamantyl); 4.18 (t, 1H, CHI) J ~ 1 Hz. SM m/e (%): M<sup>+</sup> non visible; 191 (100); 190 (6). Analyse C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>I. Calc. C, 52.83; H, 7.23; Tr. C, 52.19; H, 7.28%.

**Synthèse du tétraméthyl-1,3,5,7 bromo-2 adamantane 10**

Comparable à celle de l'iode correspondant: 500 mg de tétraméthyl-1,3,5,7 adamantanol-2<sup>10</sup> et 50 ml d'HBr aqueux 48%. Mélange réactionnel maintenu 24 h à 110°C. (Rdt: 90% après chromatographie colonne 15 g SiO<sub>2</sub> et sublimation). L'échantillon ainsi obtenu contient une trace d'impureté (probablement du dérivé dibromé). F = 39–41°C. IR (CCL<sub>4</sub>): 900 cm<sup>-1</sup>. RMN (CCL<sub>4</sub>): 0.7 à 2.0 (massif, 10H adamantyl); 0.80 et 0.87 (2s, 6H, méthyl-5 et -7); 0.97 (s, 6H, méthyl-1 et -3); 3.98 (t, 1H, CHBr) J ~ 1 Hz. SM *m/e* (%): M<sup>+</sup> invisible; 191 (100); 190 (7). Analyse C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>Br: Calc. C, 61.99; H, 8.48; Br, 29.52; Tr. C, 60.78; H, 8.49; Br, 30.35%.

**Électrolyses. Technique opératoire générale.** En ce qui concerne la conduite des électrolyses, la technique opératoire utilisée est dérivée de celle qui a été précédemment décrite.<sup>19a</sup> Les points nouveaux sont: anode = disque de platine poli φ 35 mm, électrolyses réalisées soit à l'intensité constante, soit à potentiel constant, le degré d'avancement de la réaction est déterminé par la quantité de courant ayant traversé la solution (cette quantité de courant est mesurée au moyen d'un intégrateur Tacussel IG4—pour les valeurs expérimentales, se reporter aux Tableaux 1, 2 et 4). Le potentiel de travail utilisé pour chaque halogénure est également rapporté dans les Tableaux 1, 2 et 4.

Après coupure du courant, 5 ou 10 ml d'eau sont ajoutés au bain électrolytique et l'acétonitrile est chassé sous vide.‡ Le résidu en résultant est repris à l'eau (10 ml) et la phase aqueuse est extraite trois fois à l'éther. Les phases étherées mélangées sont lavées avec une solution de NaCl saturée, puis au bicarbonate 5% et enfin une nouvelle fois avec une solution saturée en NaCl. Après séchage (sur MgSO<sub>4</sub>) et évaporation de la phase organique, on obtient le brut d'électrolyse. Ce brut est testé en CPV, puis chromatographié sur colonne de silice 0.063 à 0.20 mm (rapport silice/produit = 30). L'halogénure de départ qui n'a pas été électrolysé est élué à l'éther de pétrole tandis que les acétamides sont élués par des mélanges éther—éther de pétrole et même parfois éther—acétate d'éthyle. Les identifications et les dosages des différents acétamides obtenus sont effectués par RMN <sup>1</sup>H (précision du dosage ±4%).§ Les rendements d'électrolyse sont définis par le rapport du nombre total de moles d'amides isolés au nombre de moles de substrat effectivement électrolysé.

**Électrolyse de 1**

L'électrolyse de 512 mg de 1 à potentiel constant (I<sub>min</sub> = 25 mA) fournit après traitement 358 mg de brut. D'après l'analyse CPV (SE 30), ce brut contient de l'iodeure 1 et de l'amide 4 qui sont ultérieurement séparés après chromatographie colonne (38 mg de 1 et 299 mg de 4).

Amide 4: F = 193–195°C. IR: 3440, 3300, 1670 cm<sup>-1</sup>. RMN: 1.6 à 2.3 (massif, 14H adamantyl); 2.03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO); 4.10 (d, 1H, CH-NH) J ~ 10 Hz; 6.20 (d large, 1H, NH). SM *m/e* (%): 193 (100) M<sup>+</sup>. Analyse C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NO: Calc. C, 74.57; H, 9.91; N, 7.25; Tr. C, 74.53; H, 9.71; N, 7.15%.

**Électrolyse de 2**

690 mg de l'iodeure 2 sont électrolysés à intensité constante (30 mA). Après traitement, on obtient 478 mg de brut présentant un seul pic en CPV (Carbowax 20M). La chromatographie permet d'isoler 442 mg de produit identifié par RMN à l'amide 5 à partir des données de la littérature.<sup>20</sup>

†L'électrolyte support utilisé est le perchlorate de lithium (sauf indication contraire).

‡Dans le cas des iodures, 5 ml d'une solution de thiosulfate de Na 10% sont ajoutés au bain électrolytique avant de chasser l'acétonitrile afin d'éliminer l'iode libéré au cours de la réaction d'électrolyse.

§La nature 1.2 et 1.4 des dérivés halogénoacétamidés est déterminée en utilisant la méthode de Schleyer<sup>21</sup> c'est-à-dire en introduisant l'incrément du groupement acétamido-1 à partir des valeurs de δ des protons des bromo-2 et chloro-2 adamantanes données par Deursen.<sup>22</sup> Pour distinguer les isomères 1.4 *syn* et *anti*, nous avons étendu la méthode de calcul à tous les protons du squelette puisque les positions relatives des protons et du NHCOCH<sub>3</sub> sont différentes d'un isomère à l'autre. Ceci fera ultérieurement l'objet d'une publication détaillée.<sup>23</sup>

**Électrolyse de 3**

L'électrolyse de 400 mg de 3 à intensité constante (25 mA) conduit à 333 mg de brut. D'après la CPV (SE 30), ce brut contient trois produits et la chromatographie colonne permet de séparer 42 mg d'iodeure 3 et 259 mg d'un mélange de 6 et 7. Un échantillon pur de 6 a pu être isolé et présente les caractéristiques suivantes: Amide 6: F = 195–196°C. IR: 3440, 3320, 1670 cm<sup>-1</sup>. RMN: 0.7 à 2.1 (massif, 11H adamantyl); 0.78 (s, 6H, CH<sub>3</sub> sur C<sub>1</sub> et C<sub>7</sub>); 0.82 et 0.85 (2s, 6H, CH<sub>3</sub> sur C<sub>1</sub> et C<sub>7</sub>); 2.03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO); 3.60 (d, 1H, CH-NH); 5.35 (d large, 1H, NH) J = 10 Hz. SM *m/e* (%): 249 (100) M<sup>+</sup>. Analyse C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO: Calc. C, 77.06; H, 10.91; N, 5.62; Tr. C, 77.28; H, 10.80; N, 5.63%.

Amide 7: déduit du spectre RMN du mélange 6 + 7: 0.8 à 1.4 (massif avec pic intense à 1.09, 11H adamantyl); 0.84 (s, 9H, 3 CH<sub>3</sub> tête de pont); 1.58 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C-NH); 1.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO); 5.35 (massif, 1H, NH). SM *m/e* (%): 249 (7) M<sup>+</sup>; 164 (100).

**Électrolyse de 8**

Elle est réalisée à potentiel constant (I<sub>min</sub> = 20 mA) sur 800 mg de 8.<sup>24</sup> On obtient 1.026 g de brut dont la chromatographie donne 234 mg de bromure 8, 14 mg de produits non identifiés, 118 mg de 11a, 249 mg de 11b et 195 mg d'un mélange 4 et 11c. Les amides 4 et 11c n'ont pu être séparés. Amide 11a: F = 123–124°C. IR: 3430, 3320, 1670 cm<sup>-1</sup>. RMN: 1.5 à 2.9 (massif avec signaux intenses à 1.5; 1.7; 1.8; 2.0; 2.2; 2.3; 2.6 et 2.8; 13H adamantyl); 1.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO); 5.35 (massif, 2H, CHBr + NH). SM *m/e* (%): 273 (20) M<sup>+</sup>; 271 (19). Analyse C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NOBr: Calc. C, 52.95; H, 6.66; N, 5.15; Br, 29.36; Tr. C, 52.88; H, 6.58; N, 5.18; Br, 29.11%.

Amide 11b: F = 172–174°C. IR: 3340, 3320 et 1665 cm<sup>-1</sup>. RMN: 1.7 à 2.6 (massif avec signaux intenses à 1.8; 2.0; 2.1; 2.3 et 2.5; 13H adamantyl); 1.90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO); 4.55 (massif, 1H, CHBr); 5.5 (massif, 1H, NH). SM *m/e* (%): 273 (50) M<sup>+</sup>; 271 (45); 136 (100). Analyse C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NOBr: Calc. C, 52.95; H, 6.66; N, 5.15; Br, 29.36; Tr. C, 53.14; H, 6.70; N, 4.82; Br, 29.36%.

Amide 11c: déduit du spectre RMN du mélange 4 + 11c: 1.4 à 2.5 (massif avec signaux intenses à 1.4; 1.6; 2.0; 2.2; 2.4; 13H adamantyl); 1.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO); 4.60 (massif, 1H, CHBr); 5.40 (massif, 1H, NH). SM *m/e* (%): 273 (49) M<sup>+</sup>; 271 (52); 192 (100).

Amide 4: précédemment décrit (électrolyse de 1).

**Électrolyse de 9**

L'électrolyse de 570 mg de 9<sup>20</sup> à intensité constante (25 mA) conduit à 472 mg de brut. Après chromatographie, on obtient 94 mg de 9 et 386 mg d'un mélange d'amide de substitution 5 et d'amides bromés 12 (a, b et c). La présence des amides bromés (minoritaires) a été déduite du spectre RMN du mélange et de la SM. RMN: signal à 4.32 (CHBr) et signal à 0.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub> en position 1) SM *m/e* (%): 287 (7) M<sup>+</sup>; 285 (6).

**Électrolyse de 10**

540 mg de 10 sont électrolysés à potentiel constant (I<sub>min</sub> = 25 mA). Après traitement, on obtient 493 mg de brut dont l'IR montre les bandes caractéristiques des acétamides et la CPV (SE 30) la présence de nombreux produits. La chromatographie colonne permet d'isoler du bromure 10 de départ (200 mg) et divers acétamides et bromoacétamides: successivement 24 mg d'un amide bromé que nous appellerons 13x, 15 mg d'un mélange d'amides 6 et 7, 55 mg d'un mélange de 6 et 7 et d'un autre acétamide bromé que nous appellerons 13y et enfin, 82 mg d'un mélange de 6 (en minorité) et d'un ou plusieurs acétamides bromés que nous désignerons 13z. L'identification de 6 et 7 a été faite par RMN et confirmée par la CPV (SE 30) du brut d'électrolyse qui présente des pics ayant des temps de rétention identiques à ceux des amides 6 et 7 obtenus au cours des expériences précédentes. Les structures exactes des bromoacétamides 13x, 13y et 13z n'ont pu être précisées mais leur nature bromoacétamidée a été mise en évidence par la SM (amas isotopique du Br) et confirmée par la RMN (présence d'un Ha du Br et d'un Ha NH-Ac).

13x: IR: 3410, 3300, 1660 cm<sup>-1</sup>. RMN: 0.7 à 2.2 (massif, 8H adamantyl); 0.78 et 0.80 (pic double, 6H, 2 CH<sub>3</sub> tête de pont); 1.00 et 1.03 (pic double, 6H, 2 CH<sub>3</sub> tête de pont); 1.97 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO);

3.70 (d, 1H,  $\underline{\text{CHNH}}$ )  $J = 10$  Hz; 4.00 (t, 1H,  $\underline{\text{CHBr}}$ )  $J \sim 1$  Hz; 6.7 (d large, 1H,  $\underline{\text{NH}}$ )  $J = 10$  Hz. SM *m/e* (%): 329 (21)  $M^+$ ; 327 (20); 248 (100).

13y: RMN: 0.7 à 2.1 (massif, 8H adamantyl); 0.77 et 0.80 (pic double, 6H, 2  $\underline{\text{CH}}$ , tête de pont); 0.98 (s, 6H, 2  $\underline{\text{CH}}$ , tête de pont); 2.00 (s, 3H,  $\underline{\text{CH}_2\text{CO}}$ ); 3.64 (d, 1H,  $\underline{\text{CH-NH}}$ )  $J = 10$  Hz; 3.97 (d large, 1H,  $\underline{\text{CHBr}}$ )  $J = 4$  Hz; 5.4 (m large, 1H,  $\underline{\text{NH}}$ ).

13z: RMN: 0.7 à 2.1 (massif, 8H adamantyl); 0.74 et 0.78 (pic double, 6H, 2  $\underline{\text{CH}}$ , tête de pont); 0.93 et 0.95 (pic double, 6H, 2  $\underline{\text{CH}}$ , tête de pont); 1.99 (s, 3H,  $\underline{\text{CH}_2\text{CO}}$ ); 3.60 (d, 1H,  $\underline{\text{CH-NH}}$ )  $J = 10$  Hz; 3.90 (t, 1H,  $\underline{\text{CHBr}}$ )  $J \sim 1$  Hz; 5.5 (d large, 1H,  $\underline{\text{NH}}$ )  $J = 10$  Hz. SM *m/e* (%): 329 (33)  $M^+$ ; 327 (33); 248 (100).

#### Électrolyse de 10 avec $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ 0.1M comme électrolyte support

Dans ce cas, 250 mg de 10 sont électrolysés sous une intensité constante de 30 mA. Après avoir transféré 1.2 Faraday/mole on traite et on obtient 180 mg de bromure 10 inchangé et 30 mg d'alcool de même structure.

#### Électrolyse de 14

L'électrolyse de 852 mg de 14<sup>+</sup> à potentiel constant ( $I_{\text{lim}} = 15$  mA) conduit à 1.115 g de brut. Après chromatographie, on obtient 112 mg de 14, 20 mg de produit non identifié, 188 mg d'amide chloré 16a, 400 mg d'amide chloré 16b et enfin, 263 mg d'amide chloré 16c.

Amide 16a: F = 139–141°C. RMN: 1.4 à 2.8 (massif avec signaux intenses à 1.4; 1.7; 1.8; 2.0; 2.2; 2.5 et 2.7; 13H adamantyl); 1.94 (s, 3H,  $\underline{\text{CH}_2\text{CO}}$ ); 5.10 (massif 1H,  $\underline{\text{CHCl}}$ ); 5.55 (massif, 1H,  $\underline{\text{NH}}$ ). SM *m/e* (%): 229 (20)  $M^+$ ; 227 (62); 136 (100). Analyse  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NOCl}$ : Calc. C, 63.29; H, 7.97; N, 6.15; Cl, 15.57; Tr. C, 63.32; H, 7.91; N, 6.34; Cl, 15.66%.

Amide 16b: F = 138–139°C. RMN: 1.7 à 2.5 (massif avec signaux intenses à 1.8; 2.0; 2.1; 2.2 et 2.4; 13H adamantyl); 1.92 (s, 3H,  $\underline{\text{CH}_2\text{CO}}$ ); 4.30 (massif, 1H,  $\underline{\text{CHCl}}$ ); 5.30 (massif, 1H,  $\underline{\text{NH}}$ ). SM *m/e* (%): 229 (21)  $M^+$ ; 227 (60); 136 (100). Analyse  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NOCl}$ : Calc. C, 63.29; H, 7.97; N, 6.15; Cl, 15.57; Tr. C, 63.42; H, 8.06; N, 6.32; Cl, 15.69%.

Amide 16c: F = 190–192°C. RMN: 1.4 à 2.4 (massif avec signaux intenses à 1.4; 1.6; 2.0; 2.1 et 2.3; 13H adamantyl); 1.90 (s, 3H,  $\underline{\text{CH}_2\text{CO}}$ ); 4.30 (massif, 1H,  $\underline{\text{CHCl}}$ ); 5.30 (massif, 1H,  $\underline{\text{NH}}$ ). SM *m/e* (%): 229 (19)  $M^+$ ; 227 (50); 136 (100). Analyse  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NOCl}$ : Calc. C, 63.29; H, 7.97; N, 6.15; Cl, 15.57; Tr. C, 63.52; H, 8.01; N, 6.28; Cl, 15.80%.

#### Électrolyse de 15

770 mg de 15<sup>+</sup> sont électrolysés à potentiel constant ( $I_{\text{lim}} = 10$  mA). Après traitement, on obtient 493 mg de produit brut cristallisé. La chromatographie permet d'isoler 109 mg de fluorure de départ 15, 94 mg d'amide -1.2 17a, 324 mg d'un mélange d'amides -1.4 syn 17b - 1.4 anti 17c et d'acétamido-2 adamantane 4 duquel 116 mg d'amide 17b pur ont pu être isolés.

Amide 17a: F = 124–125°C. RMN: 1.5 à 2.4 (massif, 13H adamantyl); 1.96 (s, 3H,  $\underline{\text{CH}_2\text{CO}}$ ); 5.12 (d dédoublé, 1H,  $\underline{\text{CHF}}$ )  $^2J_{\text{F-C-H}} = 51$  Hz,  $^3J = 4$  Hz; 5.5 (massif, 1H,  $\underline{\text{NH}}$ ). SM *m/e* (%): 211 (32)  $M^+$ ; 191 (100). Analyse  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NOF}$ : Calc. C, 68.20; H, 8.60; N, 6.63; F, 8.99; Tr. C, 68.09; H, 8.70; N, 6.61; F, 8.42%.

Amide 17b: F = 141–143°C. RMN: 1.3 à 2.5 (massif, 13H adamantyl); 1.90 (s, 3H,  $\underline{\text{CH}_2\text{CO}}$ ); 4.62 (t dédoublé, 1H,  $\underline{\text{CHF}}$ )  $^2J_{\text{F-C-H}} = 51$  Hz,  $^3J = 4$  Hz; 5.4 (massif, 1H,  $\underline{\text{NH}}$ ). SM *m/e* (%): 211 (46)  $M^+$ ; 191 (100). Analyse  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NOF}$ : Calc. C, 68.20; H, 8.60; N, 6.63; F, 8.99; Tr. C, 68.09; H, 8.39; N, 6.59; F, 8.52%.

Amide 17c: Ce composé n'a pu être isolé à l'état pur. Sa nature fluorée a été déterminée par RMN: présence d'un signal à 4.66 (t dédoublé 1H,  $\underline{\text{CH-F}}$ )  $^2J_{\text{F-C-H}} \sim 50$  Hz,  $^3J \sim 3.5$  Hz.

**Remerciements**—Ces recherches ont été réalisées dans le laboratoire de Monsieur le Professeur A. Laurent. Nous le remercions vivement ainsi que Mme E. Laurent et M. le Professeur P. v. R. Schleyer (Université de Princeton, USA) pour les discussions fructueuses et les encouragements prodigués à propos de ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>V. R. Koch et L. L. Miller, *Tetrahedron Letters* 693 (1973).
- <sup>2</sup>V. R. Koch et L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8631 (1973).
- <sup>3</sup>L. L. Miller, V. R. Koch, T. Koenig et M. Tuttle, *Ibid.* **95**, 5075 (1973).
- <sup>4</sup>R. C. Bingham et P. v. R. Schleyer, *Fortschr. Chem. Forsch.* **18**, 71 (1971) et références citées.
- <sup>5</sup>A. Laurent, E. Laurent et R. Tardivel, *Tetrahedron Letters* 4861 (1973).
- <sup>6</sup>D. Lenoir, D. J. Raber et P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2149 (1974).
- <sup>7</sup>M. L. Sinnott, M. J. Storesond et M. C. Whiting, *Chem. Comm.* 1000 (1969).
- <sup>8</sup>D. Lenoir, R. E. Hall et P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2138 (1974).
- <sup>9</sup>J. A. Bone et M. C. Whiting, *Chem. Comm.* 115 (1970).
- <sup>10</sup>D. Lenoir, P. Mison, E. Hyson, P. v. R. Schleyer, H. Saunders, P. Vogel et L. A. Telkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2157 (1974).
- <sup>11</sup>F. Vincent, R. Tardivel et P. Mison, *Tetrahedron Letters* 603 (1975).
- <sup>12</sup>J. E. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structures*, p. 62. McGraw-Hill, New York (1968).
- <sup>13</sup>J. Y. Becker, L. R. Byrd, L. L. Miller et Y. H. So, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 853 (1975) et références citées.
- <sup>14</sup>R. L. Greene, W. A. Kleschich et G. H. Wahl, Jr., *Tetrahedron Letters* 4577 (1971).
- <sup>15</sup>M. Genies, *Bull. Soc. chim. France* 389 (1975).
- <sup>16</sup>R. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co, 4ème édition, section D, p. 107 (1968); <sup>17</sup>J. Trotter, *The Chemistry of Carbon-Halogen Bond*, S. Patai, ed. Part I, p. 50. Wiley, New York (1973).
- <sup>18</sup>L. L. Miller et A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 598 (1967).
- <sup>19</sup>A. Laurent, E. Laurent et R. Tardivel, *Tetrahedron* **30**, 3423 (1974); <sup>20</sup>A. Laurent, E. Laurent et R. Tardivel, *ibid.* **30**, 3431 (1974).
- <sup>21</sup>A. C. Udding, J. Strating et H. Wynberg, *Tetrahedron Letters* 1345 (1968); <sup>22</sup>J. Gore, P. Place et M. L. Roumestant, *Chem. Comm.* 821 (1973).
- <sup>23</sup>D. Lenoir, R. Glaser, P. Mison et P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **36**, 1821 (1971).
- <sup>24</sup>R. C. Fort et P. v. R. Schleyer, *Ibid.* **30**, 789 (1965).
- <sup>25</sup>F. W. Deursen et P. K. Korver, *Tetrahedron Letters* 3923 (1967).
- <sup>26</sup>F. Vincent, R. Tardivel et P. Mison, *Org. Magn. Res.*, à paraître.
- <sup>27</sup>W. Hoek, J. Strating et H. Wynberg, *Rec. Trav. chim. Pays Bas* **85**, 1045 (1966).
- <sup>28</sup>G. E. Maciel, H. C. Dorn, R. L. Greene, W. A. Kleschick, M. R. Peterson Jr. et G. H. Wahl, Jr., *Org. Magn. Res.* **6**, 178 (1974).