

CONFORMATION ET RÉACTIVITÉ DE DÉRIVÉS [4.n.0] BICYCLIQUES À JONCTION TRANS—XXVI

MÉTHANOLYSE DU TOSYLATE DE PHÉNYL-4a BICYCLO[4.2.0]-OCTYLE-3a TRANS ET DU TOSYLATE DE PHÉNYL-4c BICYCLO[4.2.0]OCTYLE-3c TRANS EN L'ABSENCE ET EN PRÉSENCE DE MeONa. MISE EN ÉVIDENCE D'UN INTÉRMEDIAIRE ION PHÉNONTIUM

(Received in France 12 July 1978)

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire de Chimie Organique Physique, E.R.A. CNRS 685, 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cédex 05, France

(Received in France 12 July 1978; Received in the UK for publication 18 December 1978)

Résumé—La nature des produits formés et une étude cinétique ont permis de montrer que la méthanolyse des tosylates de phényl-4a bicyclo[4.2.0]octyle-3a trans 1 et de phényl-4c bicyclo[4.2.0]octyle-3c trans 2, en l'absence et en présence de MeONa, ne s'effectue pas avec assistance du phényle, mais fait intervenir un mécanisme par paires d'ions. L'ion phénontium est formé par migration du phényle à partir des ions secondaires. Il semble que pour le composé 1, trop encombré pour permettre l'attaque du solvant dans l'étape lente de la réaction, un changement de solvant entraîne une modification du mécanisme: l'assistance du phényle qui a été antérieurement caractérisée dans CF_3CH_2OH , solvant favorable à ce genre de mécanisme, disparaît dans MeOH au profit d'une réaction par paires d'ions. Ainsi, lorsque le pouvoir nucléophile du solvant croît et que l'assistance du solvant est stériquement gênée, contrairement aux dérivés β phénylalkyle primaires, un dérivé secondaire du même type peut ne pas réagir par assistance du phényle. La réaction s'effectue alors selon un processus ionique ne comportant pas d'assistance.

Abstract—The structure of the reaction products and the rate constants for methanolysis of 4a-phenyl 3a-tosyloxy bicyclo[4.2.0]octane trans 1 and 4c-phenyl 3c-tosyloxy bicyclo[4.2.0]octane trans 2 in different MeO⁻/MeOH systems, suggest that these reactions do not involve a phenyl-assisted, but an ion-pairing process. The secondary cation formed in a first slow step leads to the phenyl-bridged ion by a phenyl shift. Owing to steric hindrance, solvent attack is not observed on the covalent compound 1, and a solvent change causes the mechanism to change: phenyl participation which has been previously established in CF_3CH_2OH , a convenient solvent for this assisted process, is not observed in MeOH. So in a more nucleophilic medium when solvent assistance is inhibited, unlike β phenylalkyl primary derivatives, a secondary β phenyl substrate may not react by phenyl participation but may present a nearly limiting behavior.

Cram¹ postula le premier l'existence d'intermédiaires "ions phénontium" dans les solvolyses d'arylsulfonates secondaires de β phénylalkyle. Selon la théorie initiale, il y aurait compétition entre deux processus d'ionisation distincts, l'un assisté par le phényle, l'autre non assisté, conduisant respectivement à des ions phényl-pontés et à des ions ouverts.

Cette théorie a vivement été controversée par Brown² en raison surtout de l'impossibilité d'expliquer ainsi les très faibles accélérations associées à l'assistance du phényle.

De son côté, Winstein³ envisageait depuis longtemps pour les solvolyses des composés β arylalkyle, une compétition entre deux mécanismes assistés: un mécanisme d'assistance par le solvant (k_a) et un mécanisme d'assistance par le groupe aryle voisin (k_A): $k_t = k_a + k_A$. Ces deux chemins réactionnels seraient

¹Nous appelons ionisation spontanée du substrat l'hétérolyse de la liaison C-groupe partant qui s'effectue sans assistance nucléophile d'aucune sorte. Cependant, il persiste une assistance électrophile du solvant qui consiste en une liaison hydrogène avec le groupe partant et qui est fonction du pouvoir ionisant du solvant.

²Il convient de citer le cas, sans doute exceptionnel, du tosylate de cyclooctyle⁷ qui permet une approche facile du solvant du côté opposé à celui du groupe partant et se solvolysait cependant selon k_a , même dans des solvants nucléophiles.

simultanés, mais indépendants, chacun présentant ses propres caractéristiques thermodynamiques.

Plus récemment plusieurs auteurs et en particulier Schleyer⁴ ont repris cette interprétation pour justifier les vitesses supposées anormalement faibles de certaines réactions anchimériquement assistées. Lorsque l'assistance disparaît (S et Δ), ces processus tendent vers un mécanisme k_a , non assisté ou mécanisme limite.

Schleyer envisage ainsi⁵ toutes les gradations possibles dans l'intervention du solvant, depuis le mécanisme de type bimoléculaire jusqu'au mécanisme résolument monomoléculaire avec ionisation spontanée⁶ du substrat.

L'importance de l'assistance du solvant dépend bien évidemment de son pouvoir nucléophile propre, mais aussi de la structure du substrat étudié, c'est-à-dire de l'accessibilité plus ou moins grande du nucléophile au site réactionnel,^{3b,6} le tosylate de méthyle et le tosylate de 2-adamantyle constituant les deux extrêmes d'une gamme représentative de cette accessibilité.⁶

Pour les substrats β phénylés primaires, lorsque la nucléophilie du solvant est forte, l'assistance du phényle ne se produit pas, la réaction étant essentiellement assistée par le solvant. C'est ainsi que dans l'éthanol, l'assistance du phényle a été jugée négligeable pour le tosylate de phényl-2 éthyle^{7a} et elle n'intervient que pour 47% de la réaction dans l'éthanololyse du tosylate de p -

anisyl - 2 éthyle²⁴ bien que le groupe p-anisyle soit un puissant électrodonneur.

Cependant, il est possible de promouvoir une réaction d'assistance du phényle même dans un solvant très bon nucléophile si l'on part d'un substrat β phénylé encombré, pour lequel l'approche du solvant à l'arrière du groupe partant est, sinon empêchée, tout au moins fortement gênée. Ainsi, pour le tosylate d'éthyle (anthryl-9)-2,²⁴ l'assistance anchimérique de l'aromatique est très élevée dans l'éthanol, alors que le pouvoir électrodonneur du groupe anthryle est voisin de celui du groupe p-anisyle. De même, la solvolysse du tosylate de p-méthoxyphényle dans EtOH 80-H₂O 20²⁵ s'effectue entièrement par assistance du phényle. Il est évident que le comportement de ces deux derniers composés s'explique par l'encombrement très important au niveau du carbone en β qui interdit l'approche du solvant, l'assistance anchimérique devenant ainsi le seul mécanisme opérant. Cependant, tous ces composés sont primaires et, de ce fait, l'ionisation spontanée leur est interdite.

Il était donc intéressant de voir sur un composé β phénylé secondaire pour lequel l'approche du solvant serait gênée, et l'ionisation difficile, si l'hétérolyse du groupe partant serait ou non assistée par le phényle, en milieu nucléophile. Un composé cyclique β phénylé pour lequel la conformation diaxiale serait fixée²⁶ présenterait l'avantage de contrarier l'approche du solvant parallèle au substituant phényle, sans toutefois imposer le mécanisme d'assistance du phényle par surencombrement stérique en β , ce qui pourrait être le cas pour un composé trisubstitué sur le carbone porteur du phényle. Des solvolyses de composés cycliques secondaires β phénylé ou aryl substitués^{8-11d} sont décrites dans la littérature. Le mécanisme est de type ionique, et comporte ou non une migration du phényle dans une étape rapide.

Cependant, l'angle dièdre OTs-C₁-C₂-C₆H₅ pour les composés norbornaniques trans(120°) et cyclopentaniques (<130°) étudiés^{10,11} est très différent de l'angle dièdre de 180° considéré comme nécessaire pour que l'assistance intervienne. Ces résultats ne sont donc pas généralisables à d'autres structures.

Des solvolyses de tosylates secondaires bicycliques à jonction trans ont été étudiées au laboratoire. Pour la méthanolysse du tosylate de méthyl-4a bicyclo[4.2.0]octyle-3a trans,¹² qui s'effectue selon un mécanisme par paires d'ions, il a été conclu que la présence du méthyle axial entraînait une grande gêne stérique à l'approche du solvant en C₃, du côté opposé à celui du groupe tosylé. On pouvait penser que le remplacement du méthyle par un phényle plus encombrant¹³ ne ferait qu'augmenter cet empêchement à l'attaque nucléophile du solvant. Toutefois, le système bicyclo[4.2.0]octanique trans présente une déformation du cyclohexane en raison de sa jonction trans avec un petit cycle¹⁴ qui se traduit notamment par un angle dièdre C₆H₅-C₃-C₂-OTs = 161°. Néanmoins, l'absence d'un

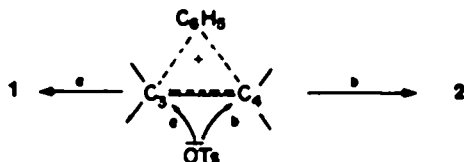
parallélisme rigoureux entre les liaisons impliquées dans la réaction n'est pas suffisante pour interdire l'assistance du phényle lorsque les conditions sont favorables. En effet, nous avons été amenés à proposer pour la trifluoroéthanolysse du tosylate de phényl-4a bicyclo[4.2.0]octyle-3a trans 1 un mécanisme faisant intervenir une assistance du phényle en compétition avec une réaction d'ionisation spontanée très nettement minoritaire.¹⁷

Dans ce mémoire nous rapporterons et discuterons les résultats de la solvolysse des phényl-4a tosyloxy-3a et phényl-4e tosyloxy-3e bicyclo[4.2.0]octanes trans 1 et 2 dans le méthanol, un solvant beaucoup plus nucléophile, donc moins favorable à l'assistance d'un groupe voisin que le trifluoroéthanol. Nous avons mené parallèlement l'étude des deux isomères diaxial 1 et diéquatorial 2 parce que pour ce dernier, un changement de conformation peut donner lieu aux mêmes mécanismes assistés que pour l'isomère diaxial.¹⁸⁻²⁰

L'étude cinétique et l'analyse des produits formés ont été effectuées dans les milieux MeOH/MeONa pour les deux tosylates 1 et 2, ainsi que pour leurs dérivés deutériés en position 4, 1' et 2'.

Etude cinétique

La méthanolysse du tosylate diaxial 1 suit jusqu'à un avancement réactionnel de 50% une cinétique d'ordre 1 (Tableau 1). On note ensuite un ralentissement qui se traduit par une courbe descendante. Comme pour la méthanolysse, la cinétique de la réaction de 1, en présence de méthylate, se caractérise par un ralentissement en fin de réaction. Dans les deux cas, au fur et à mesure de la disparition du tosylate de départ 1, on observe la précipitation d'un composé qui a été caractérisé comme le tosylate diéquatorial 2. Ce dernier est très insoluble dans la plupart des solvants organiques et en outre bien moins réactif que 1 (d'un facteur 30: Tableau 1). Il semble donc que le ralentissement observé dans les réactions de 1 soit imputable à la formation du produit 2. Nous montrerons plus loin que ce composé provient du retour interne à partir de l'ion phénonium qui, subissant l'attaque de l'anion TsO⁻ conduit, soit au tosylate diaxial de départ 1 (attaque en C₃), soit au tosylate diéquatorial 2 (attaque en C₄ avec migration du phényle en C₃): (Fig. 2).



La comparaison avec le tosylate axial non substitué n'est pas possible, car celui-ci réagit selon un processus réactionnel E2-S_N2.²¹ Le tosylate de méthyl-4a bicy-

Tableau 1. Etude cinétique de la méthanolysse et de l'action de MeONa sur les tosylates 1 et 2 (t = 45°)

Structure	(MeO ⁻ Na ⁺) mol. l ⁻¹	k ₁ s ⁻¹
1 C ₆ H ₅ a-OTs ^a	0	2,57 × 10 ⁻⁶
	0,078	3,74 "
2 C ₆ H ₅ a-OTs ^{a*}	0	0,87 × 10 ⁻⁷
	0,00184	1,16 "

^a(ROT₃) = 0,05 mol l⁻¹.

^{a*}(ROT₃) = 0,001 mol l⁻¹.

^a On n'observe pas d'assistance du phényle dans l'acétylolyse des tosylates de trans phényl-2 et trans p-anisyl-2 cyclohexyle,⁹ sans doute en raison de la demande énergétique trop importante pour placer ces groupes volumineux en position diaxiale nécessaire à la participation.

^a Il convient de noter que le grand ralentissement de la vitesse d'acétylolyse de tosylate de phényl-3 exo norbornyl-2 endo par rapport au tosylate de norbornyl-2 endo (10³ environ) est attribué à l'inhibition stérique à la solvation de la charge positive dans l'état de transition, entraînée par la présence du phényle.

clo[4.2.0]octyle-3a¹² par contre, se solvolyse dans les milieux MeOH/MeO⁻ selon un mécanisme par paires d'ions avec une constante de vitesse: $k_1 = 2.95 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, c'est-à-dire très voisine de celle du tosylate 1.

La similitude des vitesses de méthanolyse de ces deux composés est surprenante dans l'hypothèse d'un même mécanisme par paires d'ions. La solvolyse de 1 devrait être beaucoup plus lente que celle du méthyl tosylate, en raison de l'effet inductif du substituant en β , favorable à l'ionisation pour le méthyle, défavorable pour le phényle. Cette analogie des vitesses observées pourrait être le signe d'une assistance du phényle. Cependant, dans l'éventualité d'un mécanisme par paires d'ions, elle pourrait provenir d'une diminution du retour interne à partir du cation secondaire premier formé dans le cas du phényl tosylate, comparativement à celui du méthyl tosylate. En effet, le cation secondaire phényle serait alors le siège de transferts très rapides vers des cations très stables.²⁴ La migration du phényle conduisant à un ion phénonium, et celle de l'hydruure H₂ au pied du phényle à un ion benzylique tertiaire plus stable que l'ion tertiaire méthyle.

Par ailleurs, l'addition de méthylate de sodium entraîne une augmentation importante de la constante de vitesse (Tableau 1), bien plus forte que dans le cas de l'homologue diaxial méthylé¹² où k_1 augmente de 10% par addition de [MeONa] = 0.22 N. Cependant, l'imprécision des mesures cinétiques due au ralentissement occasionné par l'apparition progressive du tosylate 2 ne permet pas d'indiquer si l'ordre reste égal à 1, ou devient supérieur à 1. L'augmentation de vitesse observée lorsqu'on ajoute MeONa dans le méthanol peut résulter quel que soit ce

mécanisme, d'un effet de sel sur l'étape lente d'ionisation de la liaison C₃-OTs. Les effets de sel étant spécifiques l'influence de l'addition de MeONa sur la vitesse peut être plus grande dans le cas du phényl tosylate 1 que dans le cas du méthyl tosylate diaxial,¹² même si les mécanismes d'ionisation sont les mêmes.

L'étude cinétique à elle seule n'est pas suffisante pour préciser les mécanismes qui interviennent au cours de la réaction du tosylate diaxial 1 dans les milieux MeOH/MeO⁻.

Le tosylate équatorial non substitué réagit selon un mécanisme par paires d'ions dans le méthanol avec $k_1 = 3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.²¹ Ce composé est donc beaucoup plus réactif que le tosylate diéquatorial 2 (Tableau 1), d'un facteur 38. L'effet inductif du phényle devrait ralentir la vitesse d'ionisation de 2 d'un facteur 10 environ²² par rapport à l'homologue non substitué. Même si l'on tient compte de ce ralentissement, la vitesse de solvolyse du tosylate 2 semble trop faible pour que l'on puisse envisager une assistance du phényle ou du solvant qui devrait se caractériser par une accélération notable.

Pour le tosylate diéquatorial, l'addition de MeONa provoque une accélération importante. Cependant, étant donnée la grande dilution en méthylate ce dernier a un effet moindre que dans le cas du tosylate diaxial 1.

Produits formés

Les structures des produits formés au cours de la réaction des tosylates 1, 2, 1' et 2' dans les milieux MeOH/MeO⁻ sont représentées dans la Fig. 1. Chaque produit est identifié par comparaison avec un échantillon authentique synthétisé par une autre voie et caractérisé

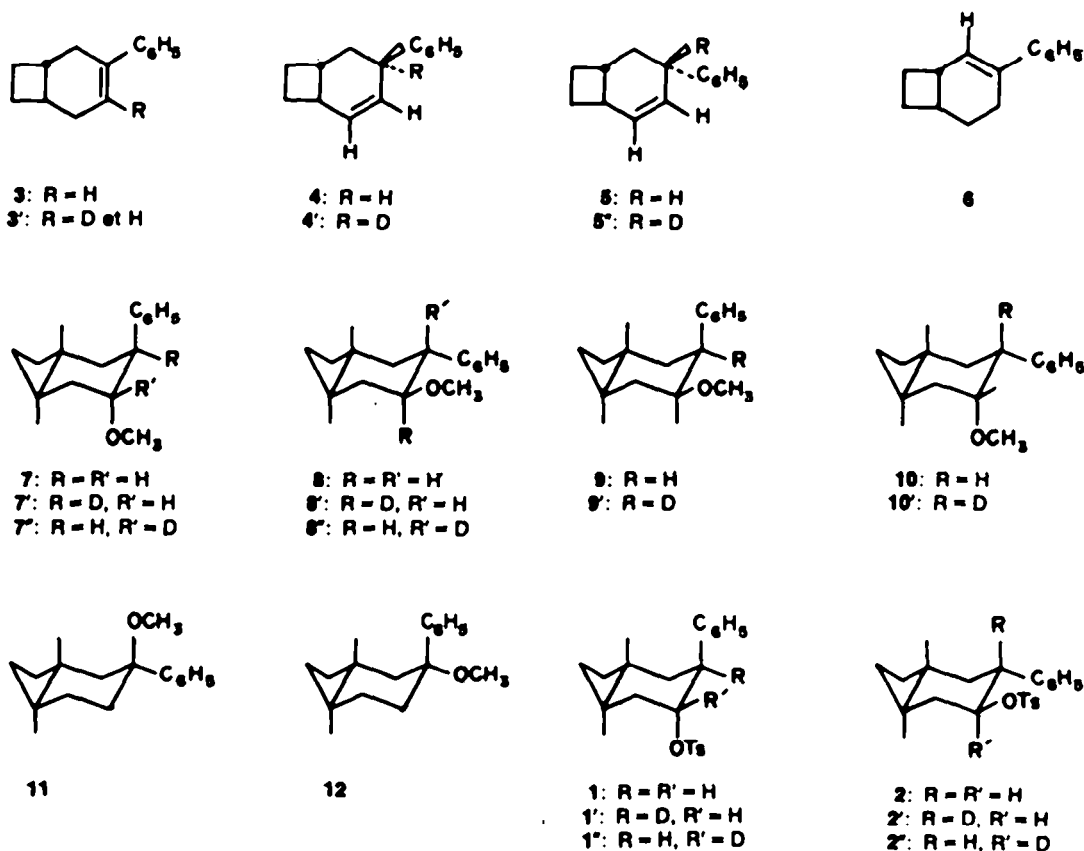


Fig. 1. Produits formés au cours de la réaction des tosylates 1 et 2 dans les milieux MeOH/MeO⁻.

Tableau 2. Pourcentages des produits formés au cours de la méthanolyse et l'action de MeONa sur le tosylate diaxial hydrogéné: 1, et deutéré: 1', t = 45°

	1 MeOH			1 MeO ⁻			1' MeO ⁻		
	(1) → 0,05 M (T ₂) → 0,1 M 12 h 1/2			(1) → 0,05 M (MeO) → 0,10 M 11 h 1/2 → 21 j.			(1') → 0,05 M (MeO) → 0,09 M 21 j.		
	65 % S	35 % E	% glob.	65 % S	35 % E	% glob.	70 % S	30 % E	% glob.
Olféine -3,4 3		77	27			23			16
Olféine-2,3 4 + 5 a		23	8		35	12		45	14
Olféine-2,3 conj. 6		0	0		0	0		2	traces
Etheroxyde tertiaire 11	15,6		7	15,3		7	14,2		7
Etheroxyde tertiaire 12	5,3		2	6,6		3	6,3		3
C ₆ H ₅ a - OH _a 9	30,4		14	29,6		14	28,7		14
C ₆ H ₅ a - OH _a 7	11,9		5	12,2		6	12,8		6
C ₆ H ₅ a - OH _a 8	35,4		16	36,3		17	36,1		19
C ₆ H ₅ a - OH _a 10	1,3		traces			0			0
C ₆ H ₅ a - OTs _a 2			20			18			20
Sans d'ouverture de l'ion phénolium : 7/7 + 8		25			25			25	

l'ion phénolium peut conduire par élimination à un faible pourcentage d'olféine-2,3 à phényle équatorial 5. 14

Tableau 3. Pourcentages des produits formés au cours de la méthanolyse et l'action de MeONa sur le tosylate équatorial hydrogéné 2 et deutéré 2', t = 45°

	2 MeOH			2 MeO ⁻			2' MeO ⁻		
	(2) → 0,001 M (T ₂) → 0,002 M 217 j. - 75 % réaction			(2) → 0,00095 M (MeO) → 0,0018 M 147 j. - 64 % réaction			(2') → 0,002 M (MeO) → 0,006 M 67 j. - 34 % réaction		
	83 % S	17 % E	% glob.	84 % S	16 % E	% glob.	86 % S	16 % E	% glob.
Olféine -3,4 3		64	11			10			9
Olféine-2,3 4 + 5		34	6		35	6		43	7
Olféine-2,3 conj. 6		2	traces		2	traces		2	traces
Etheroxyde tertiaire 11	3,7		3	3,1		3	3,4		3
Etheroxyde tertiaire 12	1,2		1	1,8		1	2,0		2
C ₆ H ₅ a - OH _a 9	2,2		2	2,3		2	3,9		3
C ₆ H ₅ a - OH _a 7	11,6		10	12,1		10	12,1		10
C ₆ H ₅ a - OH _a 8	40,6		34	40,2		34	44,0		37
C ₆ H ₅ a - OH _a 10	40,7		34	40,5		34	34,6		29

par spectrométrie RMN, IR et par CPV (voir Partie Expérimentale).

Les résultats de l'analyse des produits formés à partir du tosylate diaxial hydrogéné 1 et deutérié 1' d'une part, et du tosylate diéquatorial hydrogéné 2 et deutérié 2' d'autre part, sont reportés dans les Tableaux 2 et 3, respectivement.

L'examen du Tableau 2 montre que dans les conditions où 1 disparaît totalement (plus de 10 temps de demi-réaction), le tosylate diéquatorial 2 formé n'a pratiquement pas réagi. En effet, l'étheroxyde 10, produit majoritaire pour les réactions du tosylate 2 dans les milieux MeOH/MeO⁻ (Tableau 3) ne représente qu'une infime partie des produits formés à partir de 1. Par conséquent, on peut considérer que les résultats du Tableau 2 correspondent bien à la réaction du tosylate 1.

Par contre, dans les réactions de 2, le tosylate diaxial 1 formé par retour interne sur l'ion phénonium ne s'accumule pas dans le milieu, car il est beaucoup plus réactif que son précurseur diéquatorial. Pour accéder aux pourcentages des produits issus de 2, à partir des résultats du Tableau 3, il faut soustraire pour chaque composé la fraction provenant de la réaction du tosylate diaxial 1 formé. Cette fraction est évaluée à partir du pourcentage d'étheroxyde d'inversion 9 C₆H₅-OMe, qui ne peut provenir que d'une réaction du tosylate diaxial 1, et en tenant compte des données du Tableau 2. On obtient ainsi les résultats du Tableau 4.

Mécanismes proposés

L'examen des résultats consignés dans les Tableaux 2 et 4, fait apparaître une grande analogie entre les produits résultant des réactions des tosylates diaxial 1 et diéquatorial 2. Cette analogie milite en faveur de l'existence d'un intermédiaire commun aux deux réactions. La présence de tosylate diéquatorial 2, quand on part de 1, de l'étheroxyde 9 à phényle axial quand on part de 2, et des étheroxydes diaxial 7 et diéquatorial 8 dans les deux réactions, démontre par ailleurs que cet intermédiaire commun est l'ion phénonium.

Les étheroxydes tertiaires 11 et 12 et une partie de l'oléfine 3 sont issus du cation benzylique tertiaire qui ne peut être formé que par migration de H_α au pied du phényle. Compte tenu des positions relatives de H_α et du groupe partant OTs, on ne peut envisager que ce cation soit le résultat d'une réaction assistée. La migration d'hydrure s'effectue donc seulement après formation de l'ion secondaire.

Dans l'éventualité d'une concurrence entre un mécanisme assisté par le solvant de type E2-S_N2 et un mécanisme non assisté de type E1p, on devrait observer une prédominance des produits formés par le premier mécanisme puisqu'une réaction assistée du fait même de cette assistance est accélérée par rapport à une réaction

non assistée. L'examen du Tableau 2 montre que parmi les produits formés à partir de 1, seuls l'oléfine-2,3 à phényle axial 4 et étheroxyde d'inversion 9 ont la stéréochimie convenable pour résulter d'un processus assisté par le solvant. Or, ils ne constituent qu'un faible pourcentage des produits de la réaction (respectivement 8% et 14%), alors que l'oléfine-3,4,3, obtenue par élimination syn axiale-équatoriale, qui représente à elle seule 27% de la réaction globale, ne peut avoir pour précurseur qu'un ion classique. En effet, l'élimination d'un proton à partir de l'ion phénonium pour donner l'oléfine-3,4,3 est stéréoelectroniquement empêchée. Cette oléfine ne peut donc avoir pour précurseurs directs que l'ion secondaire (paire d'ions) ou l'ion benzylique tertiaire qui dérive du précédent par migration d'hydrure. Cette observation permet de conclure à la non intervention d'un mécanisme assisté par le solvant et conduit à considérer que les produits 4 et 9 se forment par l'intermédiaire d'une espèce ionique: l'ion secondaire obtenu par hétérolyse de la liaison C_β-OTs.

On peut estimer que le pourcentage de réaction qui s'effectue par l'intermédiaire de l'ion phénonium est représenté par la somme des étheroxydes 7 et 8, et du retour interne. La quantité de tosylate 2 (ou 1) formé lorsqu'on part du réactif 1 (ou 2) est directement évaluée à partir des produits du mélange réactionnel, alors que la quantité de 1 (ou 2) reformée par retour est calculée d'après le sens d'ouverture de l'ion phénonium, en supposant que celui-ci reste constant quelle que soit l'espèce nucléophile attaquante: TsO⁻, MeOH ou MeO⁻ (dernière ligne des Tableaux 2 et 4).¹⁴ On obtient ainsi pour 1 des taux d'ion phénonium de 0.45 (MeOH et MeO⁻) et pour 2 de 0.65 (MeOH) et 0.67 (MeO⁻).¹ Dans l'éventualité d'une assistance du phényle entrant en compétition avec une ionisation classique, le mécanisme avec assistance ne serait pas accéléré par rapport à la simple hétérolyse du groupe partant, ce qui n'est pas compatible avec la définition même de l'assistance.

On doit donc envisager (Fig. 2) une réaction d'ionisation du substrat covalent 1 ou 2 déterminant la vitesse, qui conduit à une paire d'ions intimes précurseur de tous les produits. Ce premier ion évoluerait ensuite rapidement vers les produits de la réaction: (a) soit vers les oléfines (3 et 4 ou 5) par arrachement des protons en β et l'étheroxyde d'inversion 9 (ou 10); (b) soit vers un ion transposé benzylique par migration de l'hydrure H_α. Cet ion tertiaire donnera lui-même par substitution les étheroxydes tertiaires 11 et 12, et par élimination l'oléfine 3; (c) soit vers l'ion phénonium. Celui-ci conduira aux étheroxydes 7 et 8, et aux tosylates 1 et 2 par substitution avec MeOH, MeO⁻ ou l'anion TsO⁻ comme nucléophile, et par élimination à l'oléfine 5.¹⁴

Ainsi, au niveau de l'ion secondaire, il y a compétition entre l'attaque par le solvant ou la base conjuguée, qui sont des nucléophiles externes, et l'attaque par les groupes voisins (hydrure H_α et groupe phényle). Il est évident que l'accès du solvant du côté opposé à celui du groupe partant est très gêné, puisque les pourcentages de l'étheroxyde d'inversion (14% de 9 à partir du tosylate 1, 34% de 10 à partir du tosylate 2) sont bien inférieurs à ceux obtenus dans la méthanolyse des méthyl tosylates homogènes:^{12,19} 41% à partir du composé diaxial, 100% à partir du composé diéquatorial.

Le tosylate diéquatorial 2 semble présenter un comportement analogue à celui de son isomère diaxial 1. En dépit de l'énergie élevée qu'il est nécessaire de fournir à la molécule pour placer en position axiale deux sub-

¹⁴ Le calcul qui suit ne peut être effectué à partir du tosylate diéquatorial 2 en raison du plus fort pourcentage de l'étheroxyde d'inversion 10, mais la similitude des résultats des Tableaux 2 et 4 permet d'envisager comme pour le tosylate 1, l'absence d'intervention bimoléculaire du solvant, ce qui sera effectivement confirmé par la suite.

¹ Ce calcul ne tient pas compte du retour interne à partir de l'ion secondaire classique. On obtient donc une valeur excédentaire pour le taux d'ion phénonium dans l'hypothèse d'une assistance du phényle. Par contre, ce retour n'est pas à considérer si on envisage que l'ion phénonium se forme par migration à partir de l'ion secondaire.

Tableau 4. Pourcentages des produits formés au cours de la méthanolyse et l'action de MeONa sur le tosylate diéquatorial hydrogéné 2 et densité 2' après correction de l'apport résultant de la solvolysé concurrente du tosylate chiral 1 formé en cours de réaction

	2 NaOH			2 NaO ⁻			2' NaO ⁻		
	88 % S	12 % E	% glob.	89 % S	11 % E	% glob.	94 % S	6 % E	% glob.
Olfine-3,4 2		60	7		61	7		36	2
Olfine-2,3 2		38	5		37	4		60	4
Olfine-2,3 conj. 6		2	traces		2	traces		4	traces
Etheroxyde tertiaire 11	2,8		2	2,1		2	1,6		1
Etheroxyde tertiaire 12	0,9		1	1,4		1	1,3		1
C ₆ H ₅ - OMe 7	11,5		9	12,0		10	12,1		10
C ₆ H ₅ - OMe 8	40,9		32	40,6		31	45,2		33
C ₆ H ₅ - OMe 10	43,9		34	43,9		34	39,9		29
C ₆ H ₅ - OEt 1			11			12			20
Sans d'ouverture de l'ion phénolium 2 / 7 + 8		22			23			22	

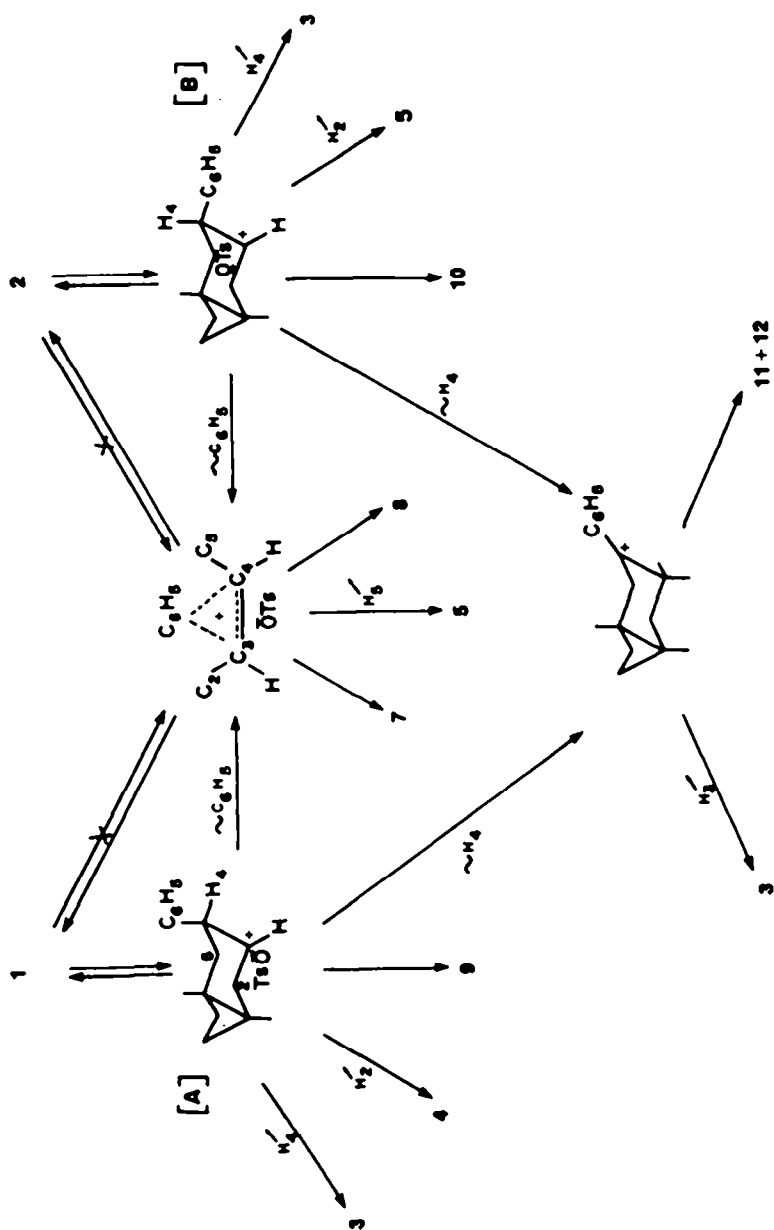


Fig. 2. Méthanolysse et action de MeONa sur les tosylates 1 et 2.

stituants aussi volumineux que les groupes C_6H_5 et OTs, l'existence d'un équilibre conformationnel diéquatorial (forme chaise) = diaxial (forme flexible) très faiblement déplacé vers la forme flexible, n'est pas exclue pour le tosylate 2. Il semble cependant difficile d'envisager que l'ionisation s'effectue de façon prépondérante à partir de la forme flexible, bien que l'hétérolyse d'une liaison C-OTs axiale soit plus facile que celle d'une liaison C-OTs équatoriale. En outre, l'assistance du solvant à la coupure de cette liaison est inhibée en forme flexible par le phényle axial.⁹

Au niveau de l'ion secondaire, les positions relatives de H_4 et C_6H_5 par rapport à l'orbitale vide du cation, sont sensiblement les mêmes pour 1 en forme chaise et pour 2 en forme flexible. On pourrait donc s'attendre, si l'ion secondaire dérivant de 2 réagissait sous sa forme flexible, à ce que les rapports des produits résultant de la migration de H_4 (ion benzylique) d'une part, et de C_6H_5 (ion phénonium) d'autre part, soient les mêmes ou tout au moins assez voisins, à partir de 1 et de 2. Or, le rapport des proportions d'étheroxydes obtenus à partir de l'ion phénonium et à partir de l'ion benzylique, soit $7 + 8/11 + 12$, est de 2.2 pour la méthanolyse de 1, et 13 pour celle de 2. Ceci tendrait à montrer que la réaction s'effectue essentiellement ou en totalité à partir de l'ion secondaire dérivant de 2 en conformation chaise. Toutefois, le passage en conformation flexible ne modifie pas uniquement les positions relatives des substituants sur les carbones C_3 et C_4 , mais aussi les positions relatives de ces substituants avec les autres atomes de la molécule. Par conséquent, il n'est pas sûr que le cation secondaire dérivant de 1 sous forme chaise, et celui dérivant de 2, sous forme flexible, doivent rigoureusement conduire aux mêmes pourcentages de produits par migration de H_4 et de C_6H_5 .

Expérimentalement nous observons que la migration du phényle, qui pour une conformation chaise s'effectuerait à partir d'une position presque perpendiculaire à l'orbitale vide du cation, ce qui constitue un arrangement défavorable, est le mécanisme prépondérant. Par contre, la migration de H_4 axial qui serait plus propice, parce que cet hydrogène ferait alors un angle faible avec l'orbitale vacante, reste un phénomène limité (3% de la réaction globale), en dépit de la grande stabilité de l'ion benzylique qui en résulte. Toutefois, au sein de la paire d'ions intimes, l'anion TsO^- est maintenu à proximité immédiate du cation par attraction électrostatique, il se trouve ainsi en position presque éclipsée par rapport à H_4 , ce qui rend, en fait, le transfert d'hydrure très difficile.

Puisque la migration des groupes phényle et H_4 est difficile à partir de (B) sous la forme chaise, la substitution directe sur l'ion secondaire devrait donc intervenir, pour cette conformation, pour une part plus grande que dans les réactions du tosylate diaxial 1. La différence devrait par contre être peu sensible dans l'hypothèse où l'ion (B) réagirait préférentiellement sous forme flexible. Dans ce cas, les facilités de migration des groupes phényle et H_4 , ainsi que l'accessibilité du solvant au centre positif seraient en effet sensiblement les

mêmes pour les cations (A) et (B) (Fig. 2). Or, on constate que l'étheroxyde d'inversion représente 34% des produits formés à partir du tosylate 2 (produit 10) et seulement 14% à partir du tosylate 1 (produit 9).

Ce résultat est en accord avec ce que l'on attend pour l'ion (B) réagissant préférentiellement sous la conformation chaise. Il confirme la conclusion à laquelle nous étions arrivés au paragraphe précédent, en comparant les rapports des pourcentages d'étheroxydes obtenus à partir de l'ion phénonium et de l'ion benzylique pour les tosylates 1 et 2.

Un processus concerté d'assistance du phényle ayant été caractérisé pour la trifluoroéthanololyse de 1,¹⁷ il aurait pu paraître logique d'attribuer l'origine de l'ion phénonium à ce même mécanisme. En fait, il semble que l'analyse des produits formés soit en meilleur accord avec le schéma réactionnel de la Fig. 2 ce qui correspondrait à une modification de mécanisme associée à un changement de solvant. La discussion qui suit nous permettra de mettre ceci en évidence.

Discussion des résultats des Tableaux 2 et 4

Les résultats obtenus pour les tosylates hydrogénés 1 et 2, puis deutériés 1' et 2' sont discutés afin de voir s'ils sont conformes au schéma réactionnel tel qu'il est proposé sur la Fig. 2.

Tosylate diaxial 1

Comparaison des données expérimentales de la méthanolyse de 1 avec celles du tosylate de méthyl-4a bicyclo[4.2.0]octyle-3a dans les milieux $MeOH/MeO^-$. Le Tableau 2 montre qu'au niveau des produits formés, l'addition de $MeONa$ entraîne peu de modifications des résultats obtenus pour la réaction de méthanolyse. Le partage Elimination-Substitution n'est pas modifié: 35 et 65 respectivement. Le comportement du méthyl tosylate diaxial¹² est très différent: la force du nucléophile ($MeOH$ ou MeO^-) influe notablement sur les proportions relatives des produits d'élimination et de substitution. L'absence de sélectivité que manifeste ainsi l'ion secondaire phénylé (A) reflète son absence de stabilité. Une autre preuve de cette faible stabilité de l'ion [A] peut être trouvée dans la présence de l'oléfine-2,3 à côté de l'oléfine-3,4, dans les produits de la réaction. Pour la méthanolyse, dans les mêmes conditions, on observe avec le tosylate non substitué²¹ seulement l'oléfine-3,4. Avec le phényl tosylate 1 on s'attendrait, compte tenu de l'effet inductif attracteur du phényle d'une part, et de la conjugaison qui stabilise l'oléfine-3,4 d'autre part, à ce que l'oléfine-2,3 ne se forme pas. La présence d'un pourcentage non négligeable de ce produit (23% de la somme des oléfines) est donc le signe d'un ion secondaire [A] très peu stable. Ce manque de stabilité peut être le signe d'une faible solvation, donc de l'absence d'assistance du solvant.

Si le rapport Elimination-Substitution reste inchangé par addition de $MeONa$, on observe cependant une modification du partage entre oléfines-2,3 et -3,4, qui peut être interprétée de la façon suivante. En milieu solvolytique, l'ion TsO^- est l'espèce la plus basique. Il ne peut arracher que les hydrogènes H_2 et H_4 équatoriaux qui se trouvent à proximité, au sein de la paire d'ions. Lorsque le milieu contient MeO^- , cet ion peut arracher aussi l'hydrogène H_2 axial. Il s'ensuit une augmentation de l'élimination dans la direction-2,3 de 50% environ.

Il convient de noter en outre la proportion non négligeable (13%: Tableau 5) d'oléfine deutériée 3 obtenue

⁹ L'assistance nucléophile ne peut peut-être pas intervenir non plus sous la forme chaise diéquatoriale, puisque le tosylate de menthyle dont la structure est semblable à celle du tosylate diéquatorial 2 est supposé réagir par déplacement frontal à partir de la paire d'ions séparés par le solvant en raison de la gêne stérique à l'approche du solvant par l'arrière.²²

par réaction du tosylate 1' deutérié au pied du phényle (voir plus loin). Le cation secondaire premier formé conduit nécessairement à l'oléfine hydrogénée. Si l'élimination à partir du cation tertiaire intervenait au cours de la migration, seul D₂ serait touché puisqu'il est déjà partiellement arraché. Il semble donc que l'élimination ait lieu une fois l'ion benzylique tertiaire pleinement développé. On peut s'étonner alors de l'absence de l'oléfine-2,3 conjuguée 6. Ceci peut toutefois s'interpréter comme le signe d'un état de transition tardif et proche des produits, l'oléfine-3,4 conjuguée 3, seule obtenue, étant la plus stable.¹¹

Produits formés à partir du tosylate 1' dans les milieux MeO⁻/MeOH—Effets isotopiques

La position du deutérium dans les produits formés à partir du tosylate diaxial 1', deutérié en α du phényle (Tableau 5) est bien celle attendue d'après le schéma réactionnel proposé (Fig. 2).

A ces preuves directes s'ajoutent des preuves indirectes constituées par les effets isotopiques. Ceux-ci sont mis en évidence par comparaison des pourcentages des produits formés à partir de 1 et 1' (Tableau 2).

Lorsqu'on part du tosylate deutérié 1', la quantité d'oléfine 3' recueillie diminue très nettement (de 24% à 16%), ce qui est normal, puisqu'il y a effet isotopique primaire pour l'arrachement de D.

On observe aussi un petit effet isotopique primaire pour la formation des étheroxydes tertiaires issus d'un transfert de deutérium.

Lors de la formation de l'ion phénonium, la coupure C₆D—C₆H₅, n'entraîne pas d'effet isotopique.²⁰

Deux des processus qui se développent à partir de l'ion secondaire subissent un effet isotopique primaire: for-

¹¹En série octanique trans, la stabilité particulière de l'oléfine-3,4 3 résulte de la diminution de tension du cyclohexane par création de deux centres sp².²³ En outre, dans ce système déformé, les carbones C₃ et C₄ possèdent un caractère partiel de double liaison.²⁴

mation de l'ion tertiaire, conduisant aux étheroxydes tertiaires et à l'oléfine 3', et élimination de l'hydrogène H₂ donnant l'oléfine 3'. Il est donc normal que l'élimination des hydrogènes H₂ et la formation de l'ion phénonium qui ne subissent pas d'effet de ce genre soient favorisées. Il en résulte une augmentation des produits dérivant de ces deux processus: oléfine-2,3 4', tosylate diéquatorial 2', et étheroxyde diéquatorial 8'.

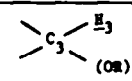
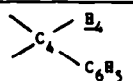
Les effets isotopiques observés sont donc bien en accord avec les mécanismes proposés (Fig. 2) pour le tosylate diaxial 1.

Tosylate diéquatorial 2

Comparaison des données expérimentales de la méthanolyse de 2 avec celles du tosylate diaxial 1 dans les milieux MeOH/MeO⁻. De l'examen du Tableau 4, il ressort comme pour le tosylate diaxial 1, une grande similitude des résultats obtenus pour la méthanolyse de 2 en l'absence et en présence de MeONa. Comparativement au tosylate diaxial, on observe une diminution frappante du pourcentage d'élimination qui est dans ce cas une voie nettement minoritaire (11%). Au cours de la méthanolyse, l'anion TsO⁻, espèce la plus réactive, se trouve, au sein de la paire d'ions intimes, du même côté de la molécule que les hydrogènes H₄ et H₂ axiaux. L'élimination se fera dans les deux directions, conduisant aux oléfines 3 et 4, mais préférentiellement aux dépens de H₄, plus labile en raison de l'influence inductive du phényle en α. L'adjonction de MeONa ne modifie pas les pourcentages relatifs d'oléfines formées, car la possibilité supplémentaire d'attaque par MeO⁻ de H₂ équatorial moins labile que H₂ et H₄ axiaux ne doit augmenter que très faiblement le pourcentage d'élimination.

Le transfert de l'hydrure H₄ est un processus minoritaire (3% global). Les rapports des étheroxydes tertiaires sont voisins de ceux observés lorsqu'on part du tosylate 1: 11/12 = 3.1 (MeOH) et 1.5 (MeOH/MeO⁻). L'attaque du nucléophile intervient donc sur l'ion benzylique, après migration totale de l'hydrogène H₄.¹²

Tableau 5. Etude par RMN des produits formés à partir du phényl-4a deutério-4e tosyloxy-3a bicyclo[4.2.0]octane trans 1'

Produits formés		
3'	13 % D en H ₃ (spectre de masse) soit 2 % de la réaction totale. ⁹	
4'		Disparition
7'	quadruplet → triplet	Disparition
8'	Disparition	
9'	Simplification du signal	H ₄ dans le massif des cycles CH, CH ₂ = 11 H pour 9', = 10 H pour 9''
2''	Disparition	

⁹Les 13% de deutérium caractérisés dans l'oléfine 3' proviennent de l'élimination de H₂ équatorial à partir de l'ion benzylique tertiaire, obtenu après migration du deutérium de la position équatoriale en 4 à la position axiale en 3. En raison de l'effet isotopique sur l'arrachement de D, on observe la formation d'une petite quantité d'oléfine 6 (Tableau 2) résultant de l'élimination de H₂.

Les pourcentages de produits formés paraissent donc interprétables sur la base des mécanismes de la Fig. 2.

Structure des produits formés par le tosylate Z dans les milieux MeOH/MeO⁻.

Effets isotopiques. Les données du Tableau 6 permettent de préciser la position du deutérium dans les produits obtenus par réaction du tosylate Z deutérié en α du phényle, en milieu MeOH/MeO⁻. Les effets isotopiques sont déterminés par comparaison des pourcentages des produits formés à partir des tosylates 2 et Z dans les milieux MeOH/MeO⁻ (Tableau 4). Les proportions d'étheroxydes tertiaires 11 et 12, et surtout celles d'oléfine 3 (qui passe de 7% à 2%) diminuent par effet isotopique primaire.

L'oléfine-2,3 conjuguée 6 devient plus abondante car la compétition au niveau de l'ion benzylique entre l'arrachement du deutérium équatorial en position 3 (qui a migré) et de H₃ équatorial devient moins défavorable à ce dernier.¹

L'augmentation du pourcentage de l'étheroxyde diéquatorial 8^o et surtout du tosylate diaxial 1^o formé par retour interne traduit une participation fortement accrue du mécanisme par ion phénonium. Ce processus n'est pas affecté par un effet isotopique. Son intervention plus grande est la conséquence de la diminution, à partir de l'ion secondaire (B), de la formation de l'ion tertiaire et de l'élimination en direction 3-4. La diminution du pourcentage de l'étheroxyde d'inversion ne paraît pas aisément explicable.

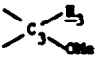
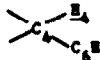
Les réactivités des différentes espèces ioniques et les effets isotopiques mis en évidence sont bien en accord avec le schéma réactionnel proposé sur la Fig. 2 pour la méthanolyse de 2.

Problème de l'existence de l'ion phénonium

Il est possible d'envisager d'autres intermédiaires pouvant justifier la présence des tosylates "de retour interne" (2 ou 1) et des étheroxydes 7 et 8: transposition de l'ion secondaire en un autre par migration du phényle, ou cations équilibrés π pontés proposés par Brown.

¹ Etant donnée la faible concentration en MeO⁻ utilisée, c'est TsO⁻ qui agit comme base; il peut arracher H₃ ou H₃ équatoriaux.

Tableau 6. Etude par RMN des produits formés à partir du phényl-4α deutério-4α tosyloxy-3ε bicyclo[4.2.0]octane trans Z

		
3 ^o *	33 % D en H ₃ (spectre de masse) soit 1 % de la réaction totale.	
5 ^o		Disparition
7 ^o	Disparition	
8 ^o	Simplification du signal	Disparition
10 ^o	Quadruplet → triplet	Disparition

* Cette oléfine a des origines diverses. Celle qui est deutériée peut avoir pour précurseurs:

— l'ion benzylique qui résulte de la migration de D aux dépens de l'ion secondaire premier formé (B).

— l'ion secondaire à phényle axial, et deutérium équatorial en 3, qui résulte de l'ionisation du tosylate diaxial 1^o deutérié au pied du groupe OTs, lui-même formé par retour interne sur l'ion phénonium issu Z.

Pour le tosylate diaxial 1, on peut admettre une transposition du premier ion formé à phényle axial en un autre plus stable à phényle équatorial (Fig. 3).

L'attaque du nucléophile sur l'ion à phényle axial donnera uniquement l'étheroxyde d'inversion 9, au stade de la paire d'ions. L'ion transposé à phényle équatorial est bien dégagé des deux côtés et devrait conduire à un mélange des étheroxydes 8 et 10. Or 10 qui résulterait d'une attaque axiale et devrait donc être majoritaire ne se forme pas, ce qui exclut l'existence d'une transposition dans le cas du composé diaxial.

En ce qui concerne le tosylate diéquatorial 2, dans l'hypothèse d'un réarrangement du même type, on obtiendrait un cation à phényle axial, moins stable que (B). En outre, la substitution à partir de ce cation conduirait aux étheroxydes 7 et 9. Or, la proportion d'étheroxyde diaxial 7 est la même que celle à laquelle on doit s'attendre dans l'hypothèse de l'existence d'un ion phénonium: 7/7 + 8 = 22% pour le tosylate diéquatorial 2 et 25% pour le tosylate diaxial 1 (Tableaux 2 et 4). Il convient donc de rejeter l'éventualité d'un transfert du phényle sans passage par un ion phénonium, ou d'un équilibre entre les deux ions secondaires (A) et (B), au cours de la méthanolyse des tosylates 1 et 2.

On peut envisager également les cations pontés π dissymétriques rapidement équilibrés proposés par Brown.^{2a,2b} Comme pour l'ion phénonium, la substitution ne peut s'effectuer que du côté de la molécule opposé à celui du phényle. Cependant, pour les systèmes cycliques où les positions relatives des liaisons de deux carbones voisins sont fixes, ce type d'intermédiaire n'est pas possible, car il ne peut pas s'établir de liaison π entre le centre positif et le phényle en β en position équatoriale, les liaisons C₇-C₆H₅ et C₇-H étant pratiquement éclipsées (Fig. 4).

L'ion phénonium est donc le seul intermédiaire pouvant justifier la présence de produits pour lesquels la position du phényle n'est pas la même que dans le tosylate de départ.

CONCLUSION

La méthanolyse et l'action de MeO⁻ sur les phényl tosylates diaxial 1 et diéquatorial 2 s'effectuent selon le même schéma réactionnel (Fig. 2). La formation lente d'une paire d'ions est suivie de différentes étapes

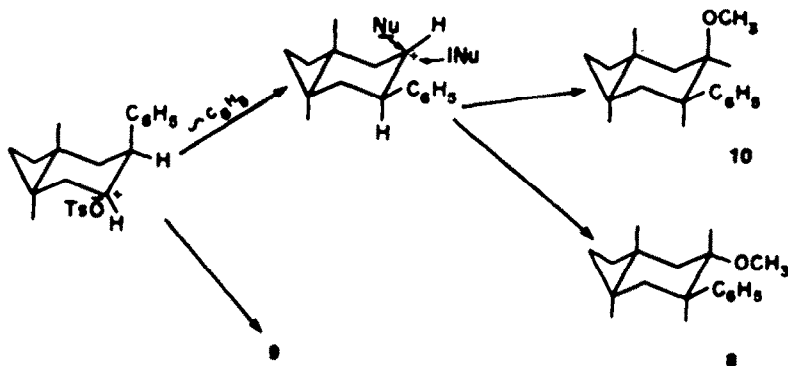


Fig. 3.

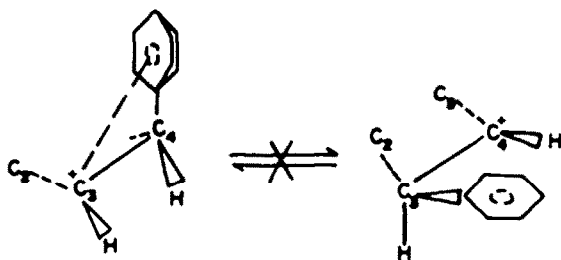


Fig. 4.

rapides, compétitives, au cours desquelles cette paire d'ions, instable, est attaquée par plusieurs espèces réactives: le solvant (nucléophile externe), et les groupes voisins C_4H_5 et H_4 (nucléophiles internes). Pour ces derniers, leur grande concentration efficace à proximité du carbone positif compense leur moindre nucléophilie. On obtient ainsi de nouvelles espèces ioniques; ion benzylique tertiaire et ion phénonium, plus stables que l'ion secondaire initial.

Certains auteurs ont déjà proposé ce même mécanisme pour des solvolyses de composés cycliques secondaires de type β phényléthyle ne présentant pas les accélérations de vitesse associées à l'assistance du phényle. Cependant, les pourcentages d'ion phénonium caractérisés sont bien inférieurs: 7% pour l'acétolyse du tosylate de phényl-2 cyclopentyle trans¹¹ et 0% pour celle du tosylate de phényl-2 cyclohexyle trans.⁹ Ce n'est que lorsque l'aromatique est un *p*-anisyle que le taux d'ion phénonium devient important et atteint 70% pour l'acétolyse du tosylate de *p*-anisyl-2 cyclohexyle trans.⁹ Mais dans ce cas, la stabilité tout à fait remarquable des ions anisonium est bien connue. Or, on caractérise ici un taux d'ion phénonium de 45% pour le tosylate diaxial 1 et de 65% pour le tosylate diéquatorial 2, bien que dans ce cas pour une conformation chaise, l'angle dièdre entre le groupe phényle et l'orbitale vacante du cation secondaire soit tout à fait défavorable. Peut-être la déformation du cyclohexane dans le système bicyclo[4.2.0]octanique trans qui fait acquérir aux carbones C_3 et C_4 un caractère de double liaison, associée à la diminution de tension résultant de la création de deux centres sp^2 dans ce cycle tendu²³ est-elle responsable de la facilité de formation de l'ion phénonium reconstruite ici.

Comme nous en avons fait l'hypothèse au départ,

l'assistance du solvant ne s'est pas manifestée. La difficulté d'accès de ce dernier au site réactionnel est soulignée par la diminution frappante des pourcentages de l'étheroxyde d'inversion résultant de l'attaque sur l'ion secondaire, comparativement à ceux observés dans le cas des méthyl tosylates homologues.

L'assistance anchimérique du phényle n'a pas non plus été mise en évidence alors que ce mécanisme a été caractérisé pour la trifluoroéthanololyse du tosylate 1.¹⁷ Contrairement à ce qui est généralement observé, le changement de solvant entraîne ici un changement de mécanisme. En effet, l'assistance du phényle est peu efficace pour le tosylate 1, en raison d'une déviation par rapport à la disposition antiparallèle des groupes impliqués dans la réaction. Elle se manifeste dans le trifluoroéthanol à cause de la faible nucléophilie du milieu et de l'exaltation des phénomènes inductifs dans les solvants peu nucléophiles.²⁷

Au cours de la méthanololyse, le solvant est peu ionisant, mais l'effet inductif destabilisant du phényle plus faible rend le cation secondaire (A) moins instable que dans le trifluoroéthanol. Par ailleurs, l'aptitude du phényle à assister l'ionisation diminue avec le pouvoir ionisant Y du solvant.²⁸ Par conséquent, l'assistance par le solvant et l'assistance par le phényle mettant en jeu des énergies d'activation élevées, il s'ensuit que la réaction d'ionisation non assistée est seule observée.

Pour le tosylate de *p*-chlorophényl-1 propyle-2,²⁴ un faible pourcentage d'assistance de l'aryle k_A est caractérisé dans $HCOOH$, et le passage à un solvant moins ionisant, CH_3COOH , supprime l'assistance anchimérique. Dans ce cas, l'assistance du groupe voisin k_A disparaît au profit de l'autre assistance, celle du solvant k_s . Pour le tosylate 1, les mécanismes assisté et non assisté coexistent dans le trifluoroéthanol. Le remplacement de CF_3CH_2OH par $MeOH$ fait également évoluer les mécanismes vers la suppression de l'assistance anchimérique, mais ici, c'est au profit d'une réaction non assistée.

Pour un composé primaire, lorsque l'assistance nucléophile du solvant est rendue impossible par une gêne stérique, l'assistance du phényle se manifeste même dans des milieux très nucléophiles.^{24,26}

Pour un composé secondaire, il en va tout autrement, et si l'assistance anchimérique est très peu stabilisante, elle n'est pas observée en milieu nucléophile, la réaction s'effectuant alors par un mécanisme ionique non assisté. Il semble que pour le composé secondaire cyclique 1, les énergies d'activation mises en jeu pour les différents processus: assistance d'un groupe voisin, assistance du solvant et ionisation non assistée soient très peu différentes

¹On peut rapprocher ce cas de celui des composés primaires β phénylés très encombrés^{24,26} pour lesquels l'accès du solvant est interdit, de même qu'un mécanisme ionique classique.

de sorte que les variations du pouvoir nucléophile et ionisant dues à un changement de solvant sont suffisantes pour entraîner un changement de mécanisme.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 , sauf indication spéciale, sur un appareil Varian T60 ou Varian XL 100. Les spectres IR ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 257. Les spectres de masse ont été effectués au laboratoire de spectrographie de masse du service de microanalyse du CNRS de Thiais. Les chromatogrammes en phase vapeur ont été obtenus sur un appareil Perkin-Elmer F11, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

Synthèses

La synthèse du bicyclo[4.2.0]octane *trans* a été réalisée selon la méthode mise au point dans le laboratoire.²⁰ Le mode de préparation des quatre alcools isomères substitués en β par un phényl sera décrit ultérieurement. L'alcool diaxial a été purifié sur colonne de silice afin de l'obtenir exempt de toute trace d'alcool diéquatorial.

Tosylates

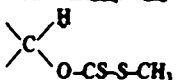
Tosylates de phényl-4a bicyclo[4.2.0]octyle-3a trans 1 et de phényl-4e bicyclo[4.2.0]octyle-3e trans 2 (Tableau 7). Les tosylates 1 et 2 sont préparés par action de chlorure de *p*-toluène sulfonyle sur les alcools correspondants en milieu pyridinique anhydre. Composé 1 $P = 90^\circ$; composé 2 $P = 202^\circ$ (décomp).


Tosylates de deutério-4e phényl-4e bicyclo[4.2.0]octyle-3a trans 1' et de deutério-4a phényl-4e bicyclo[4.2.0]octyle-3e trans 2'. Les tosylates deutériés sont obtenus par hydroboration de l'oléfine 3 (Tableau 7). L'hydroboration de cette oléfine avec B_2B_6 conduit à des proportions voisines d'alcools diaxial et diéquatorial β deutériés. Une faible partie de la réaction (10%) s'effectue avec fixation du bore sur le carbone porteur du phényl et fournit les deux alcools tertiaires. L'alcool tertiaire de

configuration C_6H_5 éq, OH axial (voir plus loin) est séparé par chromatographie sur colonne de silice. Les alcools secondaires sont transformés en tosylates, plus facilement séparables en raison de la grande insolubilité du tosylate diéquatorial 2'. Les spectres RMN sont en accord avec les structures 1' et 2' (Tableau 7).

Oléfines


Phényl-4 bicyclo[4.2.0]octène-3,4 3 (Tableau 8). L'oléfine 3 est obtenue pure par pyrolyse du xanthate de phényl-4a bicyclo[4.2.0]octyle-3a.²⁰ IR CCl_4 : $\nu_{\text{C-H}} = 1050 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O}} = 1220 \text{ cm}^{-1}$.


RMN CCl_4 :  $\delta = 6.16 \text{ ppm}$ ($\Gamma = 6 \text{ Hz}$),

 $\delta = 3.38 \text{ ppm}$ ($\Gamma = 10 \text{ Hz}$). S-CH_3 , $\delta = 2.54 \text{ ppm}$. La

pyrolyse du xanthate est effectuée par chauffage à 250° pendant 2 h.



Lors d'un premier essai il a été récupéré un peu moins de 50% de l'alcool diaxial, n'ayant pas réagi. Nous avons remis en réaction le mélange alcool + xanthate. En fin de traitement, à côté du xanthate de l'alcool, en faible quantité, est apparu un nouveau produit [X] résultant de la réaction de l'alcoolate sur le xanthate formé au cours de la première opération (Fig. 5). (Un mécanisme de ce type est rapporté²¹ pour la réaction du xanthate de méthyl sodium sur un époxyde.) IR: $\nu_{\text{C-H}} = 1055, 1075 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-O}} =$

1230 cm^{-1} . RMN:  $\delta = 5.76 \text{ ppm}$ ($\Gamma = 7 \text{ Hz quadr}$),

 $\delta = 3.26 \text{ ppm}$ ($\Gamma = 9 \text{ Hz quadr}$). S-CH_3 , $\delta = 2.58 \text{ ppm}$ singlet.

Nous avons vérifié que le produit (X) ne provenait pas d'une isomérisation du xanthate en présence de NaH: le mélange de (X) + xanthate est inchangé après traitement par NaH dans les conditions de la réaction.

Tableau 7. Etude spectroscopique des tosylates 1, 2, 1' et 2'

Tosylates	I.R. ν en cm^{-1}	R.M.N. δ en ppm Γ en Hz (60 MHz)		
	ν_{SO_2}	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$		
<u>1</u>	1175, 1185, 1365	singulet $\delta = 2,42$	quadruplet $\delta = 5,05$ $\Gamma = 9$	quadruplet $\delta = 3,27$ $\Gamma = 8$
<u>2</u>	1175, 1185, 1350	singulet $\delta = 2,35$	multiplet $\delta = 4,65$ $\Gamma = 25$	multiplet $\delta \sim 2,8$
<u>1'</u>		singulet $\delta = 2,42$	triplet $\delta = 5,05$ $\Gamma = 5$	pas de signal
<u>2'</u>		singulet $\delta = 2,35$	multiplet $\delta = 4,65$ $\Gamma = 15$	pas de signal

Γ = largeur à mi-hauteur.

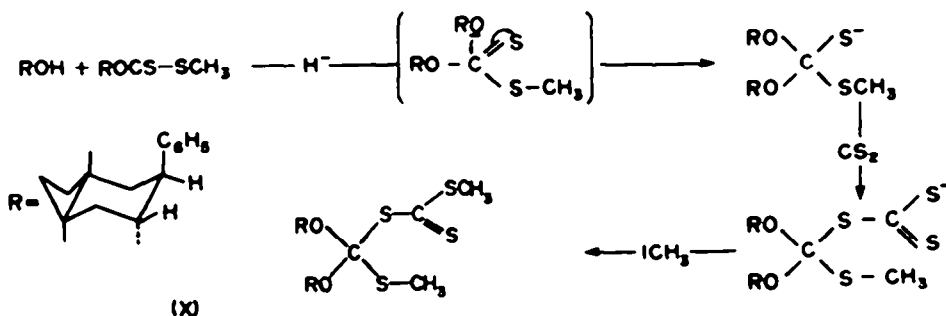


Fig. 5.

Par chromatographie préparative sur plaque de silice, le produit (X) se décompose en deux composés [X'] et [Y]; (X') est (MeS)₂C=S, IR: $\nu_{C-S} = 1080, 1060 \text{ cm}^{-1}$; pas de ν_{C-O} ; RMN: un seul signal: singulet $\delta = 2.72 \text{ ppm}$. (Y) ne possédant plus de méthyle, nous lui avons attribué la structure (RO)₂C=S, avec R = phényl-3a bicyclo[4.2.0]octyle-4a; IR: $\nu_{C-S} = 1055 \text{ cm}^{-1}$,

$\nu_{C-O} = 1230 \text{ cm}^{-1}$. RMN: $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \end{matrix} \delta = 5.83 \text{ ppm } (\Gamma = 6 \text{ Hz}$

quadr), $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \delta = 3.35 \text{ ppm } (\Gamma = 9 \text{ Hz})$.

Contrairement au xanthate diaxial qui conduit par pyrolyse uniquement à l'oléfine-3,4 le produit d'addition [X] peut se dissocier selon deux voies distinctes, le donneur d'électrons étant O ou S. D'après le spectre RMN, il se forme 34% d'alcool et 66% d'oléfine (Fig. 6).

Phényl-4e bicyclo[4.2.0]octène-2,3 5 (Tableau 8)

Par pyrolyse du xanthate de phényl-4e bicyclo[4.2.0]octyle-3a, l'oléfine 5 n'est pas obtenue pure, car la température élevée de la réaction provoque l'isomérisation de 5 en 3: 5 (1/3) et 3 (2/3). IR:

$\nu_{C=C} = 1045 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C-O} = 1210 \text{ cm}^{-1}$. RMN: $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \end{matrix} \delta = 5.93 \text{ ppm}$

($\Gamma = 7 \text{ Hz}$), $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \delta = 2.83 \text{ ppm } (\Gamma = 19 \text{ Hz, doublet}), \text{S-CH}_3 \delta = 2.38 \text{ ppm, singlet}$.

Phényl-4a bicyclo[4.2.0]octène-2,3 trans 4 (Tableau 8)

La pyrolyse du xanthate de deutério-4a bicyclo[4.2.0]octyle-3e ne conduit pas à l'oléfine-2,3 trans.²⁷ Aussi n'avons-nous pas effectué la pyrolyse du xanthate de phényl-4a bicyclo[4.2.0]octyle-3e, encore moins propice à l'obtention d'une oléfine-2,3 non conjuguée avec le phényle.²⁸

L'oléfine 4 est identifiée par comparaison avec l'oléfine 5. Leurs spectres RMN sont semblables, mais la largeur du signal du proton au pied du phényle indique qu'il est en position équatoriale dans 4.

Phényl-3 bicyclo[4.2.0]octène-2,3 trans 6 (Tableau 8)

Cette oléfine a été obtenue par déshydratation du deutério-4e phényl-3e bicyclo[4.2.0]octanol-3a trans par ZnCl_2 : 6 (8%) et 3 (92%).

Ethersoxydes

Méthoxy-3a phényl-3e bicyclo[4.2.0]octane trans 11 et méthoxy-3e phényl-3a bicyclo[4.2.0]octane trans 12 (Tableau 9).

L'époxydation du bicyclooctène par action d'un peracide en milieu étheré est suivie de la réduction de l'époxyde formé par AlLiH_4 , dans l'éther. On obtient l'alcool axial de façon prépondérante. Alcool à OH axial: IR: $\nu_{O-H} = 3610 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C-O} = 980 \text{ cm}^{-1}$. RMN: $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix} \delta = 4.06 \text{ ppm } (\Gamma = 7 \text{ Hz})$. Alcool à

OH équatorial: IR: $\nu_{O-H} = 3660 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C-O} = 1030 \text{ cm}^{-1}$. RMN: $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix} \delta \sim 3.5 \text{ ppm, large}$.

La bicyclo[4.2.0]octanone-2 est obtenue par oxydation chromique en milieu acide acétique: IR: $\nu_{C=O} = 1700 \text{ cm}^{-1}$; RMN: massif centré sur 2 ppm. L'action de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ sur cette cétone conduit à un mélange d'alcools épimères, l'alcool à hydroxyle équatorial étant majoritaire: 48%. Après plusieurs recristallisations, ce composé a été isolé. L'alcool à hydroxyle axial a été obtenu à partir du mélange d'alcools provenant de l'hydro-

boration de l'oléfine 3. En RMN, dans le $\text{DMSO}-d_6$, pour des concentrations en produits voisines, le proton (OH)_{ax} de cet alcool résonne à champ plus fort que le proton (OH)_{eq} de l'alcool épimère. Phényl-3e bicyclo[4.2.0]octanol-3a IR $\nu_{O-H} = 3545 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C-O} = 975 \text{ cm}^{-1}$ et RMN (CDCl_3): CH_2 , CH massif centré vers 1.75 ppm, C_6H_5 massif à $\delta = 7.30 \text{ ppm}$, $\Gamma = 13 \text{ Hz}$.

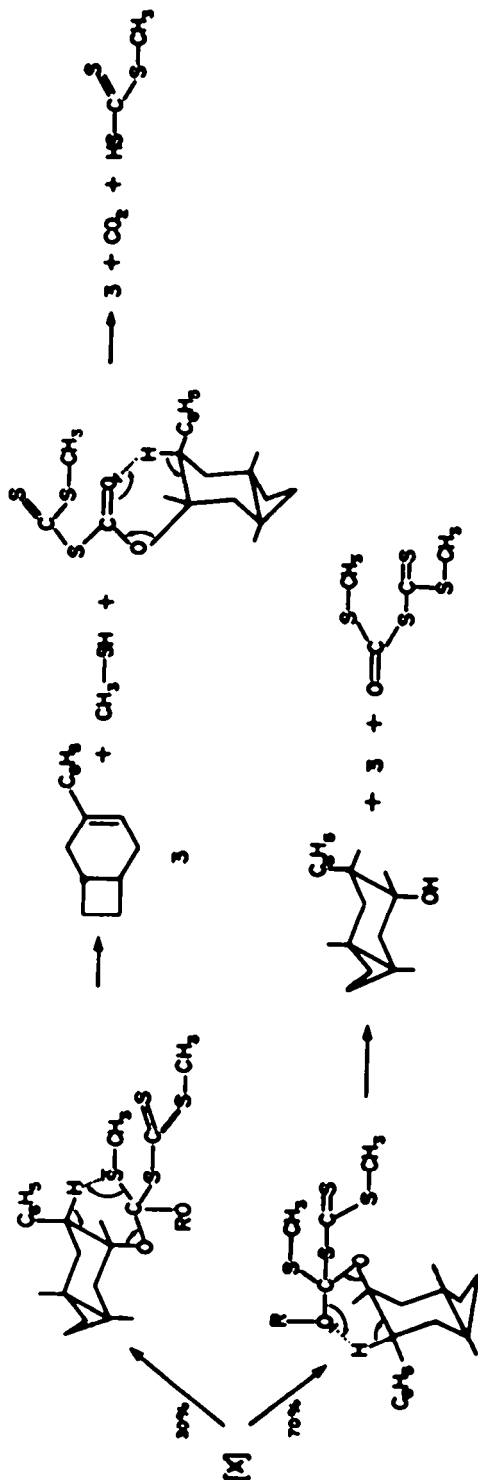


Fig. 6.

Tableau 8. Etude des oléfines par RMN à 60 MHz (δ en ppm, Γ , J en Hz)

Oléfines	H_2	H_3	$\begin{array}{c} H_4 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{array}$
<u>3</u>		multiplet $\delta = 6,06 \quad \Gamma = 8$	
<u>4</u>	doublet de triplets $\delta = 5,46 \quad \Gamma = 17 \quad J = 10$	doublet $\delta = 6,25 \quad \Gamma = 13$ $J = 10$	multiplet $\delta = 3,53 \quad \Gamma = 11$
<u>5</u>	doublet de triplets $\delta = 5,46 \quad \Gamma = 14, \quad J = 10$	doublet $\delta = 6,13 \quad \Gamma = 14$ $J = 10$	multiplet $\delta = 3,60 \quad \Gamma = 18$
<u>6</u>	doublet $\delta = 5,54 \quad \Gamma = 18$		

* Γ = largeur à mi-hauteur.

Tableau 9. Etude spectroscopique des étheroxydes

Etheroxydes	I.R. ν en cm^{-1}	R.M.N. δ en ppm, Γ en Hz (100 MHz)			
		$O-CH_3$	$\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ O-Me \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{array}$	C_6H_5
<u>7</u>	1080 1095 1110	singulet $\delta = 3,273$	quadruplet $\delta = 3,78 \quad \Gamma = 6$	multiplet $\delta = 3,25 \quad \Gamma = 10$	singulet $\delta = 7,26$
<u>8</u>	1090	singulet $\delta = 2,958$	multiplet $\delta = 3,30 \quad \Gamma = 13$	multiplet confondu avec protons des cycles $\delta \sim 2,4$	singulet $\delta = 7,10$
<u>9</u>	1090 1105	singulet $\delta = 3,158$	multiplet $\delta = 3,35 \quad \Gamma = 18$	confondu avec les protons des cycles	massif $\delta = 7,25 \quad \Gamma = 15$
<u>10</u>	1085 1110 1120	singulet $\delta = 2,944$	quadruplet $\delta = 3,46 \quad \Gamma = 5$	doublet $\delta = 2,68 \quad \Gamma = 16$	singulet $\delta = 7,20$
<u>11</u>	1065 1070	singulet $\delta = 2,926$			massif $\delta = 7,33 \quad \Gamma = 3$
<u>12</u>	1060 1085	singulet $\delta = 2,804$			massif $\delta = 7,35 \quad \Gamma = 18$

* Γ = largeur à mi-hauteur.

(DMSO- D_6): OH $\delta = 4,68$ ppm. Phényl-3a bicyclo[4.2.0]octanoïde IR: $\nu_{O-H} = 3585 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C-O} = 1005 \text{ cm}^{-1}$. RMN: ($CDCl_3$): CH_2 , CH massif centré vers 1.7 ppm, (10 H) et doublet $\delta = 2,5$ ppm (2 H); C_6H_5 massif centré à 7.4 ppm, $\Gamma = 21$ Hz; (DMSO- D_6): OH $\delta = 4,78$ ppm.

En CPV, sur colonnes FFAP et QF 1 comme pour les alcools tertiaires méthylés, l'alcool à hydroxyle axial est moins retenu que l'épimère à OH équatorial.

Les étheroxydes sont synthétisés de façon stéréospécifique à partir des alcools correspondants par action de KCH_3 en présence de Ag_2O .

Dans ces conditions, le composé 11 $C_{14}H_{18}$ 6q OMe ax n'est obtenu qu'à l'état de trace (ce qui permet néanmoins de le caractériser par son signal O- CH_3 en RMN) car l'alcool tertiaire axial conduit essentiellement au produit d'élimination 3.

Méthoxy-3a phényl-4a 7, méthoxy-3c phényl-4c 8, méthoxy-3e phényl-4e 9 et méthoxy-3a phényl-4c 10 bicyclo[4.2.0]octanes trans (Tableau 9)

Ces étheroxydes ont été préparés selon la méthode citée ci-dessus, le temps de réaction variant de 2 h pour 9 à 100 h pour 10.

Etude cinétique

Le méthanol utilisé est du MeOH (RP) rendu anhydre par distillation sur sodium. Les solutions méthanoliques de MeONa

sont titrées volumétriquement par une solution de HCl 0.01 N, avec le phénolphthaléine comme indicateur. Nous avons utilisé la technique des ampoules pour les mesures cinétiques.

267 mg environ de tosylate 1 sont pesés avec précision. On ajoute 15 ml de MeOH anhydre (ou de solution MeOH/MeONa). Après dissolution du solide, on répartit le mélange réactionnel entre 13 ampoules de verre préalablement lavées et séchées. Les ampoules sont scellées sous azote, puis plongées dans un thermostat réglé à $45 \pm 0,1^\circ$. Les ampoules sont prélevées à intervalles de temps connus et refroidies dans un bain de glace. On pipette 1 ml exactement que l'on dose par une solution de HCl 0.01 N. Pour la méthanolyse, on verse le contenu de la pipette dans 5 ml de KOH environ 0.01 N, de titre connu. L'excès de potasse est dosé par la solution de HCl.

Dans le cas du tosylate 2, étant donnée la grande insolubilité de ce composé, nous avons été amenés à utiliser des solutions 0.001 M en tosylate (au lieu de 0.05 M pour 1). 267 mg de 2 sont alors dissous dans 750 ml de méthanol, puis la solution est versée dans des ampoules par fractions de 50 ml + c.

Analyses des produits formés

Les proportions d'oléfines 3, 4+5 et 6, sont obtenues par intégration des chromatogrammes CPV. La RMN donne des résultats comparables, mais moins précis, car l'intégration du signal d'un seul proton entraîne des erreurs plus importantes. Nous n'avons pas trouvé de colonne permettant de bien séparer

Tableau 10. Méthanolyse du tosylate 1 en l'absence et en présence de pyridine

	(1) = 0,05 M, [Py] = 0, 2τ _{1/2}			(1) = 0,05 M, [Py] = 0,1 M, 12 τ _{1/2}		
	55 % Subst.	45 % Elim.	% global	66 % Subst.	35 % Elim.	% global
3		82	37		77	27
4 (+5)		18	8		23	8
11	2,6		1	15,6		7
12	0		0	5,3		2
9	38,3		13	30,4		14
7	13,8		5	11,9		5
8	45,2		16	35,4		16
2			17			20

les six étheroxydes en présence. Aussi, les déterminations ont-elles été faites par intégration des pics OCH₃ par RMN à 100 MHz. Cependant, la CPV permet de calculer le rapport Élimination/Substitution par intégration globale de tous les produits.

Chaque expérience a été effectuée deux fois dans les mêmes conditions expérimentales, les résultats obtenus étaient reproductibles.

Méthode opératoire. Pour le tosylate 1, les réactions sont effectuées dans les mêmes conditions de température et de concentration que les cinétiques, pendant une période supérieure à 10 temps de demi-réaction. On rajoute du pentane (RP). Le tosylate diéquatatorial 2 n'est pas soluble dans le milieu. Il est filtré sur frité préalablement taré, lavé au pentane, à l'eau, puis séché jusqu'à poids constant. La solution organique est lavée à l'eau distillée pour chasser le méthanol. Puis la majeure partie du pentane est distillée au bain marie. Les pourcentages des différents produits sont déterminés par CPV (précision 2% sur la mesure) ou RMN du pic O-CH₃ pour les étheroxydes (précision ± 0,6% sur le pourcentage global indiqué).

Le mélange réactionnel est séparé en ses différents constituants par chromatographie sur plaques préparatives. Eluant: hexane 65%/benzène 35%, 2 éluions. Ordre d'éluion: oléfines, 11, 7, 9, 12 mélangé à 8, 8. La fraction "oléfines" est ensuite chromatographiée sur plaques de silice à 10% AgNO₃ eluant: éther 2%/pentane 98%, 2 éluions. Ordre d'éluion: 3, 4 puis 5.

Tous ces composés sont identifiés par leurs spectres RMN et IR et par CPV. Ordre de sortie sur QF₁, 120°: 4+5, 6, 3, 11, 12, 8, 7+9. Les oléfines 4+5 sont séparées sur QF₁, 100°: ordre de sortie: 5, puis 4.

Dans le cas du tosylate 2, en raison de la lenteur de la réaction, l'étude des produits formés a été faite pour un faible avancement réactionnel (calculé d'après la quantité de tosylate 2 récupéré). Pour la réaction de 2', les concentrations en MeONa et en tosylate sont plus élevées que pour l'étude cinétique, le tosylate 2' étant dans ces conditions, en partie insoluble en début de réaction.

L'étheroxyde 10 ayant le même temps de rétention que l'oléfine 3 sur QF₁, les proportions relatives des oléfines sont calculées sur SE-30, 150°, le partage Subst.-Elim. étant toujours calculé sur le chromatogramme obtenu avec QF₁, compte tenu du pourcentage de 3 contenu dans le pic de l'étheroxyde 10.

Par chromatographie préparative sur plaques de silice, 10 est obtenu entre les oléfines et l'étheroxyde diaxial 7.

Étude des stabilités des produits de la réaction

La stabilité des produits formés a été établie par comparaison des pourcentages obtenus en présence et en l'absence de tampon (Tableau 10).

L'examen du Tableau 10 montre que tous les produits sont stables en milieu non tamponné à l'exception des étheroxydes tertiaires et du tosylate diéquatatorial 2.

L'étheroxyde tertiaire 11 a été maintenu à 45° pendant 10 jours, en solution dans le méthanol, en présence et en l'absence de TsOH 0,05 M. En présence d'acide, l'étheroxyde a été presque intégralement transformé en oléfine 3. En l'absence d'acide, 11 est récupéré intact.

Du tosylate diéquatatorial 2 a été ajouté à une solution de TsOH 0,05 M dans le méthanol, le tosylate étant en grande partie insoluble. Après 16 jours à 45°, un tiers du composé 2 a disparu pour donner des produits de décomposition non identifiés.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 3863 (1949); ²D. J. Cram, *Ibid.* 74, 2129, 2137, 2159 (1952); ³D. J. Cram, H. L. Nyquist et F. A. Abd Elhazef, *Ibid.* 79, 2876 (1957); ⁴D. J. Cram, *Ibid.* 86, 3764 (1964); ⁵D. J. Cram et J. A. Thompson, *Ibid.* 89, 6766 (1967); ⁶J. A. Thompson et D. J. Cram, *Ibid.* 91, 1778 (1969).
⁷H. C. Brown, K. J. Morgan et F. J. Chloupek, *Ibid.* 87, 2137 (1965); ⁸H. C. Brown, R. Bernheimer, C. J. Kim et S. E. Scheppele, *Ibid.* 89, 370 (1967); ⁹H. C. Brown et C. J. Kim, *Ibid.* 90, 2082 (1968).
¹⁰S. Winstein, B. K. Morse, E. Grunwald, K. C. Schreiber et J. Corse, *Ibid.* 74, 1113 (1952); ¹¹S. Winstein, M. Brown, K. C. Schreiber et A. H. Schlesinger, *Ibid.* 74, 1140 (1952); ¹²S. Winstein, C. R. Lindgren, H. Marshall et L. L. Ingraham, *Ibid.* 75, 147 (1953); ¹³E. F. Jeny et S. Winstein, *Helv. Chim. Acta* 41, 807 (1958); ¹⁴S. G. Smith, A. H. Fainberg et S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 618 (1961); ¹⁵L. Ebersson, J. P. Petrovitch, R. Baird, D. Dyches et S. Winstein, *Ibid.* 87, 3504 (1965).
¹⁶C. J. Lancelot et P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4291 (1969); ¹⁷C. J. Lancelot, J. J. Harper et P. v. R. Schleyer, *Ibid.* 91, 4294 (1969); ¹⁸P. v. R. Schleyer et C. J. Lancelot, *Ibid.* 91, 4297 (1969); ¹⁹J. M. Harris, F. L. Schadt, P. v. R. Schleyer et C. J. Lancelot, *Ibid.* 91, 7508 (1969); ²⁰P. v. R. Schleyer, J. L. Fry, L. K. M. Lam et C. J. Lancelot, *Ibid.* 92, 2542 (1970); ²¹D. J. Raber, J. M. Harris et P. v. R. Schleyer, *Ibid.* 93, 4829 (1971).
²²T. W. Bentley et P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7658 (1976); ²³F. L. Schadt, T. W. Bentley et P. v. R. Schleyer, *Ibid.* 98, 7667 (1976); ²⁴M. Szwarc, *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 2, p. 326. Wiley, New York (1974).
²⁵A. Pross et R. Korea, *Tetrahedron Letters* 1949 (1974).
²⁶J. M. Harris, D. L. Mount, M. R. Smith et S. P. McManus, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1283 (1977).
²⁷B. D. Bentley et M. J. S. Dewar, *Ibid.* 92, 3996 (1970).
²⁸S. I. Murahashi et I. Moritani, *Bull. Chem. Soc. Japan* 41, 1884 (1968).
²⁹D. C. Kleinfelter, E. S. Treat, J. E. Mallory, T. E. Dye et J. H. Long, *J. Org. Chem.* 38, 4127 (1973).
³⁰J. Kim et H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5051 (1972).
³¹C. Larguez, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 220 (1975).
³²J. A. Hirsch, *Top. Stereochem.* 1, 199 (1967).

- ¹⁴A. Casadevall, E. Casadevall et M. Moner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2010 (1972).
- ¹⁵A. Speelbos, F. C. Mijlhoff, W. H. Bakker, R. Baden et L. Van Den Ende, *J. Mol. Struct.* 38, 155 (1977); C. Cabestaing et E. Casadevall, résultats non publiés.
- ¹⁶J. Laureillard, D. Lichtleuchter et E. Casadevall, *Tetrahedron* 33, 2527 (1977).
- ¹⁷J. Laureillard, E. Casadevall et A. Casadevall, à paraître (Partie XXVII).
- ¹⁸M. Prankova, J. Sicher, M. Tichy et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. B*, 365 (1968).
- ¹⁹C. Largeau, A. Casadevall et E. Casadevall, *Tetrahedron* 31, 579 (1975).
- ²⁰E. Baciocchi, S. Corsano et R. Ruzziconi, *J.C.S. Perkin II* 436 (1977).
- ²¹C. Largeau, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3912 (1972).
- ²²S. Winstein, E. Grunwald et L. L. Ingraham, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 821 (1956).
- ²³S. Hirs-Starcevic, Z. Majeraki et D. E. Sunko, *Ibid.* 96, 3659 (1974).
- ²⁴R. A. Soen et J. W. Larsen, *Ibid.* 91, 6031 (1969); ^aV. J. Shiner et W. Dowd, *Ibid.* 91, 6528 (1969); ^bV. J. Shiner, R. D. Fisher et W. Dowd, *Ibid.* 91, 7748 (1969); ^cW. M. Schubert et W. L. Henson, *Ibid.* 93, 6299 (1971).
- ²⁵A. P. Krapcho et R. G. Johanson, *J. Org. Chem.* 36, 146 (1971).
- ²⁶W. H. Saunders, S. Asperger et D. H. Edison, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2421 (1958).
- ²⁷T. W. Bentley, S. H. Liggero, M. A. Imhoff et P. v. R. Schleyer, *Ibid.* 96, 1971 (1974).
- ²⁸F. L. Schadt et P. v. R. Schleyer, *Ibid.* 95, 7860 (1973).
- ²⁹E. Casadevall, C. Largeau et P. Moreau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1514 (1968).
- ³⁰D. V. Banthorpe, *Elimination Reactions*, p. 167. Elsevier, London (1963).
- ³¹M. V. Jesudason et L. N. Owen, *J. Chem. Soc.* 2024 (1974).