Tetrahedron. Vol. 29, pp. 2157 to 2162. Pergamon Press 1973. Printed in Great Britain

DESHYDRATATION DU Di-t-BUTYLMETHYLCARBINOL DANS L'ACIDE ACETIQUE ANHYDRE: PROBLEME DE L'ETAPE DETERMINANTE

J. S. LOMAS, D. S. SAGATYS et J. E. DUBOIS

Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Paris VII, associé au C.N.R.S., 1, rue Guy de la Brosse, 75005-Paris, France

(*Received in France* 29 *November* 1972; *Received in the UK for publication* 8 *January* 1973)

Résumé—Les produits de la déshydratation acido-catalysée du di-t-butylméthylcarbinol (1) dans l'acide acétique sont le t-butyl-2 diméthyl-3,3 butène-1 (2) et le pentaméthyl-2,3,3,4,4 pentène-1 (3). La constante de vitesse du réarrangement de 2 en 3 (k_{rearr}) est à peu près 10 fois plus faible que la constante (k_t) de la déshydratation. L'effet isotopique cinétique sur la vitesse de déshydratation du méthyl-d_3-(1) est celui que l'on attend d'un effet isotopique secondaire sur la formation d'un carbocation: apparemment il n'y a pas d'effet isotopique cinétique primaire. L'étape déterminante serait donc l'hétérolyse de l'alcool protoné, contrairement à ce que l'on observe en milieu aqueux où la déprotonation du carbocation est l'étape lente. Pour une acidité faible ($H_0 > -1$), la droite, log k_t en fonction de $-H_0$, a une pente proche de l'unité tandis qu'en milieu plus acide log k_t croît plus rapidement que $-H_0$.

Abstract—The products of the acid-catalysed dehydration of di-t-butylmethylcarbinol (1) in acetic acid are 2-t-butyl-3,3-dimethylbut-1-ene (2) and 2,3,3,4,4-pentamethylpent-1-ene (3). The rate constant for the rearrangement of 2 to 3 (k_{rearr}) is about 10 times smaller than that of dehydration (k_t). The kinetic isotope effect on the dehydration rate of d_3-methyl-(1) is that expected for a secondary isotope effect upon carbonium ion formation; there appears to be no primary kinetic isotope effect. The rate determining step is, then, probably heterolysis of the protonated alcohol, contrary to what is observed in aqueous media where carbonium ion deprotonation is rate determining. At low acidity ($H_0 > -1$) the (log k_t)/$-H_0$ correlation has a slope close to unity but at higher acidity log k_t increases faster than $-H_0$.

INTRODUCTION

On admet que l'étape déterminante de la déshydratation d'un alcool, catalysée par un acide en milieu aqueux, est la déprotonation du carbocation intermédiaire (iii). Ce fait est en accord avec les résultats de l'étude de la réaction inverse, l'hydratation des oléfines.[1]

$$ROH + HA \rightleftharpoons ROH_2^+ + A^- \quad \text{(i)}$$
$$ROH_2^+ \rightleftharpoons R^+ + H_2O \quad \text{(ii)}$$
$$R^+ + A^- \rightleftharpoons \text{oléfine} + HA \quad \text{(iii)}$$

Il n'existe pourtant que très peu de renseignements sur le mécanisme de la déshydratation dans les milieux non-aqueux, et l'on peut se demander si l'étape lente serait nécessairement la même.

Afin d'examiner les effets de structure sur la vitesse de déshydratation des alcools encombrés,[2] $RCH_2(t\text{-}Bu)_2COH$, après nos travaux sur les produits obtenus dans des milieux très divers,[3] nous avons choisi comme solvant l'acide acétique anhydre, milieu particulièrement commode pour l'étude de cette réaction. Pour des mélanges acide acétique-eau (0–15% d'eau), Rocek[4] affirme que l'étape lente est l'hétérolyse de l'alcool protoné, puisque la constante de vitesse de la déshydratation du méthyl-1 cyclohexanol varie linéairement en fonction de H_0 (la fonction d'acidité de Hammett). Puisque l'échelle de H_0 est basée sur la protonation des anilines primaires, cette relation impliquerait un état de transition de l'étape lente qui ressemble à l'alcool protoné. Par contre, une corrélation avec H_R, définie à partir de la formation des carbocations triaryles, suggèrerait un état de transition proche d'un carbocation, l'étape lente étant sa déprotonation.

En réalité, l'interprétation des corrélations de réactivité avec les fonctions d'acidité dans ce domaine n'est pas si simple et se trouve actuellement très controversée.[5] Même en milieu aqueux ce critère n'est pas valable; ainsi, les constantes de vitesse de la déshydratation des alcools et de l'hydratation des oléfines se corrèlent avec H_0 avec une pente (log k en fonction de H_0) qui varie entre $-1{\cdot}1$ et $-1{\cdot}4$. Exceptionnellement, dans le cas du diphényl-1,2 éthanol,[6] on trouve une corrélation entre la constante de vitesse de déshydratation et H_R, la pente étant de $-1{\cdot}02$, mais il existe aussi une corrélation avec H_0 de pente $-1{\cdot}32$.

Ainsi, il est maintenant généralement admis

qu'une corrélation avec H_0 n'exclut pas un transfert lent du proton d'un carbocation sur une base ou d'un acide sur une molécule d'oléfine, dans la réaction inverse. Sachant que la fonction d'acidité n'est pas un critère fiable en milieu aqueux, nous ne pouvons guère accepter pour la déshydratation des alcools dans l'acide acétique l'interprétation des corrélations de réactivité en fonction de H_0 proposée par Rocek.

Mais l'hypothèse d'une étape lente au niveau de la déprotonation permet d'envisager un effet isotopique primaire.[7] C'est par la mesure de l'effet isotopique cinétique que nous avons donc réexaminé le mécanisme de la déshydratation d'alcools encombrés normaux et deutériés. Remarquons que si l'hétérolyse constitue l'étape lente on ne peut s'attendre qu'à un effet isotopique secondaire et faible.

L'alcool di-t-butylméthyl carbinol (1) est choisi comme modèle dans ce travail en raison, (a) de la facilité de la synthèse de l'alcool deutérié (1: L = D), (b) du faible taux de réarrangement constaté lors de sa déshydratation par rapport à d'autres alcools étudiés (R = alcoyle). Le taux de réarrangement peut avoir une influence non négligeable sur les effets isotopiques apparents. Nous en discuterons l'importance.

En outre, nous avons mesuré la réactivité en fonction de l'acidité afin de déterminer si cet alcool se comporte de la même manière que le méthyl-1-cyclohexanol et si l'interprétation des corrélations avec H_0 et H_R est compatible avec les conclusions que l'on peut tirer de l'étude des effets isotopiques.

RESULTATS

L'ordre de la réaction

La déshydratation de 1 dans l'acide acétique à faible pourcentage d'acide sulfurique (0·06–3%) est du premier ordre par rapport à la concentration d'alcool. On ne constate aucune variation significative de la constante de vitesse k_1 avec la durée de la réaction, mais cette constante diminue légèrement lorsque la concentration initiale de l'alcool augmente (Tableau 1). A la plus haute concentration utilisée (0·04M), l'alcool constitue une fraction assez importante (0·6% en poids) du mélange réactionnel et devrait exercer un effet sensible sur l'acidité du milieu. En fait, nous n'observons qu'une faible diminution de k_1 (de l'ordre de 0·05 unités logarithmiques (u.l.) pour 0·6% d'alcool) qui peut être considérée comme un effet de soluté sur le milieu sans que l'ordre de la réaction soit mis en question.

Tableau 1. Variation de la constante de vitesse de la déshydratation en fonction de la concentration initiale de l'alcool (à 25°; $H_0 = -1{\cdot}35$; [*cis*-décaline] = 0·02M)

[alcool] (M)	0·01	0·02	0·03	0·04
$10^4 k_1$ (sec^{-1})	10·75	10·58	10·12	9·96

Relations entre la réactivité et l'acidité du milieu

Nous nous bornerons à quelques simples constatations sur le rapport entre la constante de vitesse de la déshydratation (Tableau 2) et les deux échelles d'acidité, H_0 et H_R, sans vouloir les utiliser comme critères mécanistiques.

Tableau 2. Constantes de vitesse (du premier ordre, exprimées en sec^{-1}) de la déshydratation du di-t-butylméthylcarbinol (k_1) et du réarrangement du di-t-butyl-1,1 éthylène ($k_{réarr}$) dans l'acide acétique a faible concentration d'acide sulfurique à 25°

$10^2[H_2SO_4]$	$-H_0$	$10^4 k_1$[a]	$10^4 k_{réarr}$[b]
0·602	0·21	0·671	
1·52	0·66	1·80	
2·90	0·98		0·343
3·04	1·00	3·95	
6·28	1·35	10·4	
7·27	1·42		1·04
12·4	1·68		2·50
13·1	1·71	30·8	
20·6	1·96		6·14
22·0	1·98	74·9	
30·2	2·18	160	
42·7	2·41		28·6

[a]La référence est la *cis*-décaline (0·02M); [alcool] = 0·025M.

[b]La référence est le t-butyléthylène (0·03M); [oléfine] = 0·04M.

Chaque valeur est la moyenne d'au moins 3 déterminations dont la déviation moyenne est de 1 à 4%.

Il existe entre $\log k_1$ et H_0 une corrélation de pente $-1{\cdot}0$ pour la partie inférieure du domaine d'acidité étudié dans ce travail, mais pour de fortes acidités $\log k_1$ croît plus rapidement que H_0 ne diminue.[8] Notons que la pente de la partie linéaire de cette corrélation est très proche de la valeur que l'on calcule à partir des données de Rocek pour le méthyl-1-cyclohexanol ($-0{\cdot}97$).

Il existe aussi, dans le domaine des hautes acidités, une autre relation linéaire, entre $\log k_1$ et la fonction H_R, mais la pente ($-0{\cdot}65$) est particulièrement faible.[9]

Produits réactionnels

La déshydratation de 1 donne lieu à deux produits; le di-t-butyl-1,1 éthylène (2) et le méthyl-1 triptyl-1 éthylène (3) dans un rapport (3/2) qui croît avec l'acidité du milieu réactionnel. En milieu acide, le réarrangement de 2 fournit 3, à la suite d'une migration-1,2 irréversible[10] d'un groupement méthyle au niveau de l'ion R^+, provenant de la protonation de 2 (Schéma 1). La vitesse de ce réarrangement ($k_{réarr}$) est environ 10 plus faible que la vitesse de déshydratation de l'alcool dans le domaine d'acidité employé pour nos travaux (Tableau 2).

Effets isotopiques

Les résultats d'une comparaison de l'alcool normal (1; L = H) avec l'alcool deutérié (1; L = D) sur le groupement méthyle sont présentés dans le Tableau 3. L'effet isotopique cinétique (k_1^H/k_1^D) est relativement constant et tellement faible que l'on serait tenté d'en conclure qu'il n'y a pas d'effet isotopique primaire sur la vitesse de la réaction. Cependant, l'existence d'un réarrangement: $R^+ \rightarrow R'^+$, complique la situation et nous oblige à examiner en détail les différentes hypothèses mécanistiques possibles et à analyser leurs conséquences cinétiques.

Tableau 3. L'effet isotopique cinétique sur la déshydratation du di-t-butylméthylcarbinol dans l'acide acétique à 25°

$-H_0$	k_1^H/k_1^D[a]	k_3^H/k_2^H	k_3^D/k_2^D	P[b]	$(k_2^H/k_2^D)/(k_3^H/k_3^D)$
0·21	1·24	1·02	2·72	1·45	2·67
0·46	1·19	1·13	3·05	1·42	2·70
0·81	1·18	1·20	3·20	1·40	2·66
1·19	1·25	1·32	3·45	1·36	2·62

[a][alcool] = 0·047M; [*cis*-décaline] = 0·047M.
[b]Voir équation (3).

DISCUSSION

Afin d'analyser les effets isotopiques sur la vitesse de déshydratation et sur le rapport des produits, nous considèrerons le schéma cinétique ci-dessous dans lequel les concentrations en acide, en base, et en eau sont incluses dans les constantes de vitesse.

$$ROH \overset{K}{\rightleftharpoons} ROH_2^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+ \xrightarrow{k_3} R'^+$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad \downarrow k_2 \qquad\qquad \downarrow k_4$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad 2 \qquad\qquad 3$$

En appliquant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire aux ions ROH_2^+, R^+ et R'^+, on obtient les équations cinétiques suivantes:

$$\frac{d[2]}{dt} = \frac{Kk_1k_2[ROH]}{k_{-1}+k_2+k_3} = k_{II}[ROH]$$

$$\frac{d[3]}{dt} = \frac{Kk_1k_3[ROH]}{k_{-1}+k_2+k_3} = k_{III}[ROH].$$

Evidemment:

$$-\frac{d[ROH]}{dt} = \frac{d[2]}{dt} + \frac{d[3]}{dt} = \frac{Kk_1(k_2+k_3)[ROH]}{k_{-1}+k_2+k_3}$$
$$= k_1[ROH]. \qquad (1)$$

Dans ce qui suit nous examinons les deux hypothèses mécanistiques extrêmes:

1. *L'étape d'hétérolyse est déterminante*

Dans ce cas $k_{-1} \ll k_2$ et k_3; $k_1 = Kk_1$ et l'effet isotopique est exprimé par l'équation suivante:

$$k_1^H/k_1^D = k_1^H/k_1^D. \qquad (2)$$

Il n'y a aucune possibilité d'effet primaire sur k_1, mais on attend un effet isotopique secondaire sur k_1 puisque le carbocation obtenu dans cette étape serait plus stable pour un substituant méthyle non-deutérié. Une analogie avec la solvolyse des esters par le mécanisme S_N1 où la formation d'un carbocation est déterminante[11] conduit à prévoir une valeur comprise entre 1·1 et 1·3.

2. *L'étape lente est la déprotonation du carbocation*

Supposons maintenant que l'étape lente soit la déprotonation du carbocation, comme c'est le cas en milieu aqueux. Dans cette hypothèse, il faut aussi admettre que le réarrangement est lent; dans le cas contraire, la migration étant irréversible,[10] on ne trouverait que le produit réarrangé, ce qui n'est pas le cas. En conséquence, on pose:

$$k_{-1} \gg k_2 \text{ et } k_3, \text{ d'où } k_1 = \frac{(k_2+k_3)\,k_1K}{k_{-1}}.$$

Il y a possibilité d'un effet isotopique primaire sur k_2 ainsi que des effets secondaires sur les autres constantes de vitesse. L'effet isotopique cinétique global correspondrait dans ces conditions à l'équation suivante:

$$k_1^H/k_1^D = \frac{(k_2^H+k_3^H)\,k_1^Hk_{-1}^D}{(k_2^D+k_3^D)\,k_1^Dk_{-1}^H}$$
$$= \frac{\left(\frac{k_2^H}{k_3^H}+1\right)}{\left(\frac{k_2^D}{k_3^D}+1\right)} \cdot \frac{k_3^Hk_1^Hk_{-1}^D}{k_3^Dk_1^Dk_{-1}^H} = P \cdot \frac{k_3^Hk_1^Hk_{-1}^D}{k_3^Dk_1^Dk_{-1}^H}. \qquad (3)$$

Le calcul du premier terme P de cette expression est aisé; k_2/k_3 est égal au rapport des taux de produits 2/3,[12] mais les valeurs attendues des effets secondaires sur k_3, k_1 et k_{-1} sont beaucoup moins sûres. Cependant, k_1k_3/k_{-1} est égal à k_{III}/K et correspond à la constante K près, à la vitesse de formation de l'oléfine 3. Nous pouvons admettre qu'il n'y a pas d'effet isotopique sur la constante d'équilibre de la protonation de l'alcool, donc $K^H = K^D$. Dans ce cas, on peut écrire:

$$k_1^H/k_1^D = P.k_{III}^H/k_{III}^D. \qquad (4)$$

L'état de transition pour le réarrangement irréversible de R^+ en R'^+ doit avoir une structure intermédiaire entre les ions R^+ et R'^+. S'il est de structure voisine de R^+, l'effet sur k_1k_3/k_{-1} sera voisin de celui qui intervient sur la stabilité de R^+,

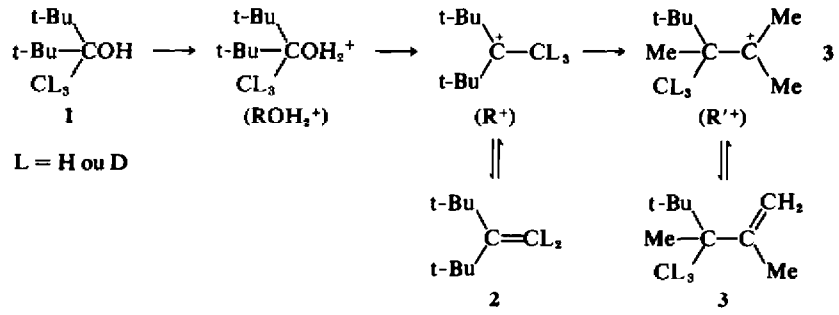

Schéma 1. Les produits de la déshydratation du di-t-butylméthylcarbinol.

c'est-à-dire, de l'ordre de 1·1 à 1·3; si l'état de transition est, au contraire, de structure voisine de R'+ (dont la stabilité ne doit pas être effecté par la nature de L) l'effet global doit être très faible (proche de l'unité), puisque l'effet inverse ($k_3^D > k_3^H$) sur le réarrangement serait aussi grand que l'effet direct sur la formation du carbocation (voir schéma 2). Ainsi, l'effet isotopique sur k_1k_3/k_{-1} doit être direct et compris entre 1 et 1·3 de telle sorte que:

$$k_l^H/k_l^D > P. \qquad (5)$$

3. *Comparaison des données expérimentales et les prévisions théoriques*

Une confrontation des données expérimentales avec les valeurs calculées à partir de l'équation (5) montre que l'effet cinétique observé est à peu près constant et toujours inférieur à la valeur calculée, bien que la différence entre les deux soit relativement faible en raison de l'importance du réarrangement dans cette réaction. Il nous semble donc probable que l'hypothèse d'une déprotonation lente est inexacte, et que l'hétérolyse est déterminante. La valeur de l'effet cinétique (1·22 ± 0·03) correspond donc à l'effet isotopique secondaire sur la formation de R+, ce qui est en bon accord avec la prédiction que nous avons faite par analogie avec la solvolyse. Dans un cas de déshydratation comparable, la réaction du diphenyl-1,2 éthanol dans l'acide sulfurique aqueux,[5] l'effet isotopique secondaire du groupement —CHD— sur la formation du carbocation a une valeur de 1·18.

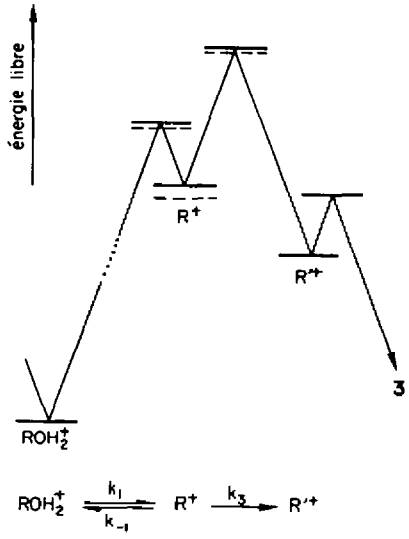

Schéma 2. Schéma énergétique de la formation du produit réarrangé 3; l'hypothèse d'une déprotonation déterminante. (-----; L = H) (———; L = D).

Influence de l'eau sur l'étape lente

L'étape déterminante n'est donc pas la même dans l'acide acétique et dans l'eau. Pour comprendre cette différence il convient d'examiner de près le schéma cinétique et l'équation (1) qui en découle. L'identité de l'étape déterminante dépend des grandeurs relatives des constantes k_{-1}, k_2 et k_3. Or, dans la constante k_{-1} se trouve incluse la concentration en eau (on pourrait écrire $k_{-1} = k'_{-1}[H_2O]$) qui dans notre milieu anhydre est toujours assez faible: la concentration initiale serait de 0·01M, si l'acide acétique contient 0·02% d'eau résiduelle, et la quantité d'eau supplémentaire provenant de la déshydratation de l'alcool n'est que de 0·0125M au temps de demi-réaction, lorsque la concentration initiale de l'alcool est de 0·025M.

Un autre argument qui favorise notre conclusion sur l'identité de l'étape lente provient de l'absence de rôle cinétique de l'eau. En effet, si l'étape lente correspondait à la déprotonation, l'eau aurait pour action de retrograder l'équilibre entre le carbocation et l'alcool. Puisque l'eau provenant de la déshydratation n'est pas en quantité négligeable par rapport à l'eau vraisemblablement résiduelle dans l'acide acétique, on ne devrait pas observer une cinétique du premier ordre satisfaisante. En réalité, les droites cinétiques ne présentent aucune variation systématique de pente.

Il ne faut pas entendre par ces conclusions que le mécanisme de la déshydratation est complètement déterminé par l'emploi d'un solvant non-aqueux. Dans notre cas, il existe la possibilité d'une attaque

par le solvant sur le carbocation avec formation de l'acétate $Me(tBu)_2COAc$, mais on n'observe pas ce produit qui serait certainement peu stable en milieu acide.

Notons bien que nos résultats ne constituent pas une confirmation des conclusions de Rocek au sujet du méthyl-1 cyclohexanol, surtout en ce qui concerne des mélanges acide acétique-eau, où la constante k_{-1} pourrait devenir prépondérante.

L'effet isotopique primaire sur la déprotonation dans l'acide acétique

Bien qu'il n'y a qu'un effet isotopique cinétique secondaire, le taux des produits **2** et **3** dépend de l'effet primaire, puisque la formation de **2** fait intervenir la déprotonation tandis que le réarrangement passe par la migration d'un méthyle. Nous pouvons donc calculer approximativement l'effet isotopique primaire sur la déprotonation de R^+ à partir de la différence des taux de produits de la déshydratation de l'alcool normal et de l'alcool deutérié.

Etant donné que $k_I = k_{II} + k_{III}$, on peut calculer k_{II} et k_{III} à partir des constantes cinétiques et des rapports des taux des produits. De cette manière on arrive à des valeurs de k_{II}^H/k_{II}^D ($2{\cdot}30 \pm 0{\cdot}07$) et de k_{III}^H/k_{III}^D ($0{\cdot}86 \pm 0{\cdot}04$). On peut également tirer k_{III}^H/k_{III}^D de l'équation (4); le fait que cette fonction soit inférieure à l'unité exprime le désaccord entre l'hypothèse d'une déprotonation lente et les données expérimentales. Il nous est impossible de préciser les effets isotopiques sur les constantes élémentaires k_2 et k_3, puisque les rapports calculés comprennent d'autres constantes élémentaires. Nous sommes donc limités au calcul du rapport des effets isotopiques sur les deux réactions, réarrangement et déprotonation, qui sont en compétition:

$$(k_2^H/k_2^D)/(k_3^H/k_3^D) = 2{\cdot}67 \pm 0{\cdot}04.$$

Puisque l'effet isotopique secondaire sur le réarrangement, k_3^H/k_3^D est inverse, l'effet primaire sur la déprotonation, k_2^H/k_2^D ne peut pas dépasser 2·67 et pourrait être aussi faible que 2·1 si l'effet sur le réarrangement du carbocation est, par exemple, aussi important que l'effet normal sur sa formation. Un tel effet primaire est très faible et impliquerait un état de transition très asymétrique pour l'étape de déprotonation. En effet une valeur très proche (2·34) a été observée par Kieboom et van Bekkum[13] lors de l'isomérisation d'un aryl-2-méthyl-3-butène-2 dans le même milieu que le nôtre. Il reste à savoir si de tels effets sont caractéristiques de ce milieu.

CONCLUSION

Notre analyse des effets isotopiques montre que dans la déshydratation du di-t-butylméthylcarbinol dans l'acide acétique anhydre, l'hypothèse d'une déprotonation (iii) déterminante n'est pas valable. La valeur de l'effet isotopique cinétique est en bon accord avec l'hypothèse que l'hétérolyse de l'alcool protoné (ii) est l'étape lente. Cette conclusion est la même que l'on aurait pu tirer de l'existence d'une corrélation linéaire entre $\log k_I$ et H_0 avec une pente égale à l'unité. Cette corrélation signifierait que l'état de transition ressemble à une aniline primaire protonée, tandis que la mauvaise corrélation avec H_R (pente très inférieure à l'unité) impliquerait que l'état de transition n'est pas proche d'un carbocation.

Il résulte donc de ce travail deux conclusions essentielles: (a) le mécanisme de la déshydratation de l'alcool **1** dans l'acide acétique est le suivant:

$$\begin{aligned} ROH + HA &\rightleftharpoons ROH_2^+ + A^- && \text{rapide}[14] \\ ROH_2^+ &\rightarrow R^+ + H_2O && \text{lente} \\ R^+ &\rightarrow R'^+ && \text{rapide} \\ R^+ + A^- &\rightleftharpoons 2 + HA && \text{rapide} \\ R'^+ + A^- &\rightleftharpoons 3 + HA && \text{rapide} \end{aligned}$$

où l'étape lente serait celle de l'hétérolyse de l'acide conjugué ROH_2^+. (b) l'étude des effets isotopiques confirme l'interprétation de la corrélation de la vitesse de déshydratation avec la fonction d'acidité de Hammett, H_0. Ceci pourrait laisser croire que, dans l'acide acétique, H_0 est un critère mécanistique valable, tout au moins pour de faibles concentrations d'acide, contrairement à ce que l'on constate en milieu aqueux, mais son emploi, sans l'appui d'une méthode moins équivoque, reste extrêmement précaire.

Bien qu'elles soient étayées par les résultats de deux méthodes différentes, nos conclusions ne sont valables que pour un alcool bien défini. Il faut donc encore étendre notre analyse à d'autres modèles, car la généralité de la modification du mécanisme observée reste à démontrer.

PARTIE EXPERIMENTALE

Méthode de synthèse. Le **1** a été synthétisé par la réaction de l'hexaméthylacétone avec le Me-Li dans l'Et_2O à temp ambiante. Le produit a été purifié soit par cristallisation dans le pentane, soit par CPV préparative sur une colonne d'Apiezon L (p.F. 42°; litt.[15] 42°). L'iodure de méthyle trideutérié (Merck, 99·8% deutérié) a été utilisé pour la synthèse de **1** (L = D); dans le RMN de cet alcool on remarque l'absence totale de la résonance à 1·14 ppm qui correspondrait au groupement Me dans l'alcool normal.

Produits réactionnels. Les produits de la réaction ont été purifiés par CPV préparative et identifiés par leurs spectres RMN et IR; pour le di-t-butyl-1,1 éthylène on trouve des signaux à 1·26 (18 H, deux t-Bu) et à 5·00 ppm (2 H, $=CH_2$). Pour le méthyl-1 triptyl-1 éthylène on trouve des signaux à 0·91 (9 H, t-Bu), 1·05 (6 H, deux Me) 1·77 (3 H, Me) et à 4·77 et 4·95 ppm (2 H, $=CH_2$). Les deux produits ont la même absorption à 890 cm^{-1} caractéristique d'une oléfine *gem*-disubstituée.

Méthode cinétique. L'AcOH Merck 100% (p.F. au moins 16·5°) a été utilisé sans purification. On mélange une solution de H_2SO_4 (100%) dans l'AcOH avec une solution contenant l'alcool (ou l'oléfine) et une référence

interne (*cis*-décaline ou t-butylcyclohexane) à 25°. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps appropriés; la réaction est arrêtée par addition de l'échantillon à une solution saturée de K_2CO_3, puis les produits organiques sont extraits au pentane. Les rapports 3/2 (réactif/référence) sont déterminés par CPV sur une colonne d'Apiezon L sur Chromosorb W, un intégrateur électronique (AOIP, modèle IC1) étant utilisé pour la détermination des surfaces des pics. Les valeurs cinétiques sont basées sur 8–12 prélèvements effectués pendant les premières 2–3 demi-vies de l'alcool.

Nous avons vérifié que le rapport des concentrations du réactif et de la référence est une fonction linéaire des surfaces des pics correspondants ($A_{réac}/A_{réf}$) et que la droite passe par l'origine. Pour calculer la constante de vitesse, il suffit de porter $\log_{10}(A_{réac}/A_{réf})$ en fonction du temps; la pente de la droite qui en résulte est égale à $k_t/2{\cdot}303$.

Nous avons aussi vérifiés par un étalonnage en utilisant des mélanges de produits de composition connue que la réponse du détecteur en CPV était la même pour les deux isomères 2 et 3.

Remerciements—Nous remercions vivement J. Toullec et Monsieur le Professeur K. Yates des discussions fructueuses.

BIBLIOGRAPHIE

[1]D. V. Banthorpe, *Chem. Rev.* **70**, 303 (1970).
[2]J. E. Dubois, D. S. Sagatys et J. S. Lomas, à paraître.
[3]J. S. Lomas, D. S. Sagatys et J. E. Dubois, *Tetrahedron Letters* 599 (1971), *Ibid.* 165 (1972); *Ibid.* 1349 (1971).
[4]J. Rocek, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **25**, 375 (1960).
[5]Pour une discussion plus détaillée, voir C. H. Rochester, *Acidity Functions*, pp. 157–169. Academic Press, (1970); F. Coussemant, M. Hellin et B. Torck, *Les Fonctions d'Acidité et leurs utilisations en Catalyse Acido-Basique*, p. 147. Gordon & Breach (1969).
[6]D. S. Noyce, D. R. Harrter et R. M. Pollack, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3791 (1968).
[7]A. Fry, *Chem. Soc. Rev.* **1**, 163 (1972).
[8]Les valeurs de H_0 ont été obtenues, par interpolation, à partir des résultats de N. F. Hall et W. F. Spengeman, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2847 (1940) et de M. A. Paul et L. P. Hammett, *Ibid.* **58**, 2182 (1936).
[9]Puisque V. Gold et B. M. W. Hawes, *J. Chem. Soc.* 2102 (1951), ne donne H_R que pour des solutions d'acide sulfurique à une teneur supérieure à 0·78%, notre corrélation est basée uniquement sur la partie supérieure de notre domaine de réactivité.
[10]V. J. Shiner et G. F. Meier, *J. Org. Chem.* **31**, 137 (1966).
[11]Voir S. E. Scheppele, *J. Chem. Soc.* D, 592 (1971).
[12]On démontre facilement que le rapport 3/2 ne dépassera pas 110% de la valeur de k_3/k_2 pendant la première demi-vie de déshydratation même lorsque ce dernier est aussi faible que l'unité. On détermine donc k_3/k_2 avec précision en extrapolant les valeurs de 3/2 observées au cours d'une cinétique à $t = 0$.
[13]A. P. G. Kieboom et H. van Bekkum, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **88**, 1424 (1969).
[14]Nous supposons que la protonation de l'alcool est rapide. Des mesures préliminaires montrent que l'effet isotopique de solvant (k_{AcOH}/k_{AcOD}) est d'environ 1·1. Si cette valeur est en accord avec la prédiction de N. S. Isaacs, *Tetrahedron Letters* 4549, 4553 (1965), pour une réaction avec un préequilibre rapide, le manque de données comparables dans la littérature ne permet pas une discussion approfondie.
[15]M. S. Newman, A. Arkell et T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2498 (1960).