

Preliminary communication

α -MONOHALOALKYLLITHIUMS NON FONCTIONNELS

R. TARHOUNI, B. KIRSCHLEGER et J. VILLIERAS

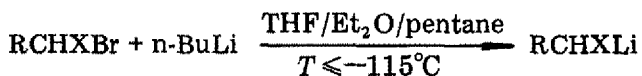
*Laboratoire de Synthèse Organique Sélective, Faculté des Sciences de Nantes,
 2, rue de la Houssinière, F-44072 Nantes Cedex (France)*

(Reçu le 20 mai 1984)

Summary

New stable monohalocarbonoids RCXLiCH_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$, alkyl) are prepared by bromine—lithium exchange from the corresponding bromohaloalkanes RCXBrCH_3 and *s*-butyllithium in the presence of one equivalent of lithium bromide at -115°C in a mixture of THF/ Et_2O /pentane. These carbonoids are treated with carbonyl compounds and give epoxides at -90°C ($\text{X} = \text{Br}$). Epoxidation is activated by the presence of LiBr (electrophilic activation).

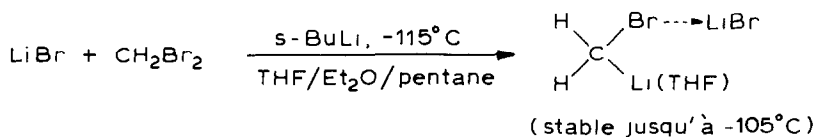
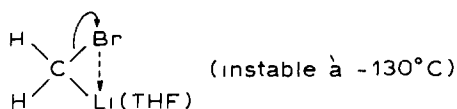
Nous avons décrit pour la première fois la préparation d' α -monohaloalkyl-lithiums non fonctionnels stables à -115°C par réaction d'échange brome-lithium dans le mélange THF/éther/pentane [1].



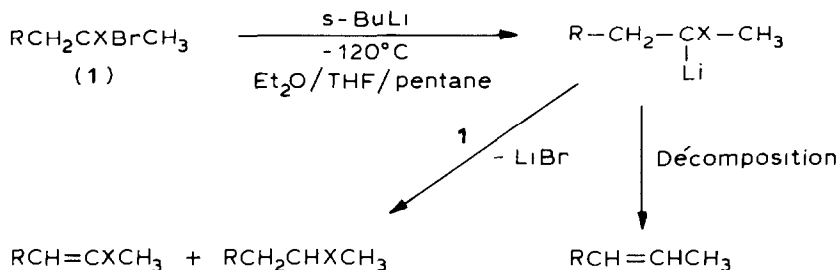
($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Une telle méthode n'est pas transposable à la formation de carbénoïdes tels que CH_2XLi , CH_3CHXLi et $\text{RR}'\text{CXLi}$ qui se décomposent dans ces conditions même à -130°C lors de la réaction d'échange. Nous avons pu montrer récemment que cette grande instabilité des carbénoïdes monohalogénés est due à la très forte coordination halogène—lithium et que celle-ci peut être atténuée par addition de sels de lithium dans le milieu réactionnel avant la réaction d'échange brome—lithium. C'est ainsi que nous avons préparé à -115°C les α -monohalométhyllithiums inconnus jusqu'alors [2,3].

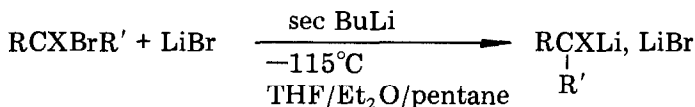
Nous montrons dans cette communication que la présence de sels de lithium (LiBr , LiCl , LiClO_4) permet de stabiliser de nouveaux carbénoïdes non fonctionnels RCXLiCH_3 ($\text{R} = \text{H}$, alkyle) utilisables en synthèse.



Les carbénoides RCXLiMe ($\text{R} = \text{alkyle}$) et CH_3CHXLi sont instables en l'absence de LiBr et la réaction d'échange conduit, après hydrolyse, à un mélange d'hydrocarbures provenant de leur décomposition ainsi que de réactions secondaires.



Ces réactions ne sont plus observées en présence de LiBr et les carbénoides correspondants sont obtenus stables à -115°C avec d'excellents rendements. C'est ainsi que CH_3CHXLi , LiBr ; $(\text{CH}_3)_2\text{CXLi}$, LiBr et $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{C}(\text{CH}_3)\text{XLi}$, LiBr ont pu être préparés.



($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$; $\text{R} = \text{Alkyle}$, CH_3 , $\text{R}' = \text{CH}_3$)

Il faut toutefois noter que si $\text{R}' \neq \text{H}$ ou CH_3 , l'addition de LiBr n'entraîne aucune stabilisation.

Les nouveaux carbénoides obtenus ont été deutérolysés et condensés avec des composés carbonylés. Cette condensation s'effectue dans des bonnes conditions à -115°C et permet d'accéder directement aux époxydes après hydrolyse à -90°C si $\text{X} = \text{Br}$, alors que l'époxydation ne se produit que vers 0°C pour $\text{X} = \text{Cl}$ (voir Tableau 1).

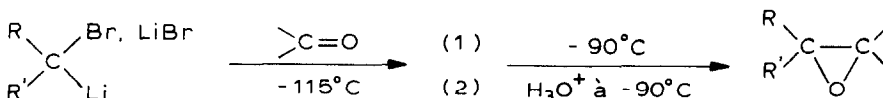
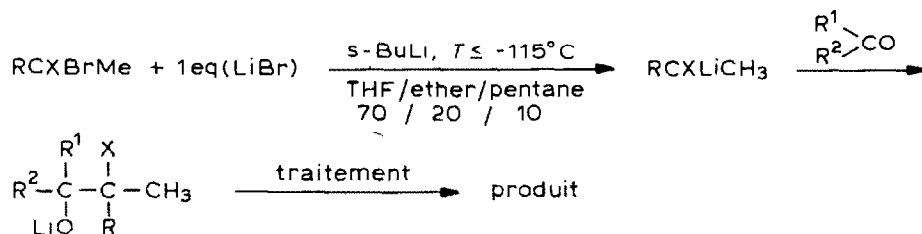
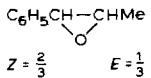
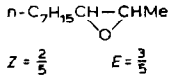
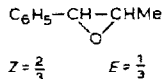
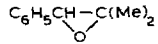
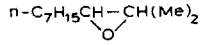
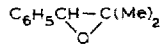
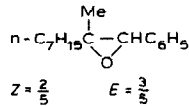
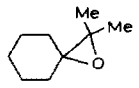


TABLEAU I

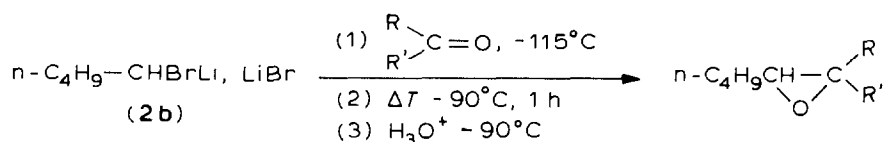
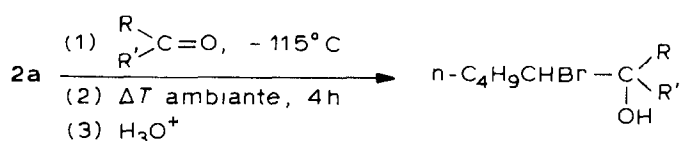
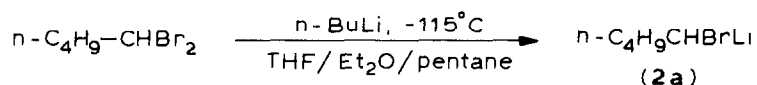
ACTION DES DERIVES CARBONYLES SUR RCXLiCH_3 

R	X	R ¹ COR ²	Traitement	Produit	Rdt. (%)
H	Br	C ₆ H ₅ CHO	a	 Z = $\frac{2}{3}$ E = $\frac{1}{3}$	59
H	Br	n-C ₇ H ₁₅ CHO	a	 Z = $\frac{2}{5}$ E = $\frac{3}{5}$	66
H	Cl	C ₆ H ₅ CHO	b	 Z = $\frac{2}{3}$ E = $\frac{1}{3}$	63
Me	Br	C ₆ H ₅ CHO	a	 Z = $\frac{2}{3}$ E = $\frac{1}{3}$	41
Me	Br	n-C ₇ H ₁₅ CHO	a	 Z = $\frac{2}{5}$ E = $\frac{3}{5}$	52
Me	Cl	C ₆ H ₅ CHO	b	 Z = $\frac{2}{3}$ E = $\frac{1}{3}$	45
n-C ₇ H ₁₅	Br	C ₆ H ₅ CHO	a	 Z = $\frac{2}{5}$ E = $\frac{3}{5}$	62
Me	Br	-(CH ₂) ₅ -	a		53

^a L'alcoolate lithien est réchauffé jusqu'à -90°C et hydrolyse après 1 h.

^b Echauffement jusqu'à l'ambiante et hydrolyse après 2h.

Cette époxydation rapide à -90°C est vraisemblablement due à l'activation électrophile de la liaison $\text{C}=\text{O}$ du sel lithien de l'halohydrine intermédiaire par la molécule de LiBr nécessaire à la stabilisation du carbénoïde initial. Ainsi, la condensation de carbénoïdes plus stables 2a (stables en l'absence de LiBr) avec un composé carbonylé fournit une bromhydre lors de l'hydrolyse du milieu réactionnel après 4 h à température ambiante alors, qu'en présence de LiBr (2b) l'époxyde correspondant est obtenu dès -90°C .



Ces résultats sont à comparer à ceux obtenus par Köbrich qui observait directement l'époxydation des chlorhydrines formées par condensation du dichlorométhyllithium avec des composés carbonylés en l'absence de sels lithiens [4], et à ceux de Cainelli qui obtenait directement des époxydes par action du lithium sur un mélange de cétones et de composés dibromés [5].

Nous poursuivons nos travaux sur ces nouveaux organométalliques, afin de déterminer les influences des divers paramètres influant sur leur stabilité et leur réactivité (effets électroniques et stériques des substituants, effets de solvants, polarisabilité de l'halogène, influence des acides de Lewis).

Bibliographie

- 1 J. Villieras et M. Rambaud, *Synthesis*, (1980) 644; J. Villieras, M. Rambaud, B. Kirschleger et R. Tarhouni, *J. Organomet Chem.*, 190 (1980) C31; J. Villieras, M. Rambaud, R. Tarhouni et B. Kirschleger, *Synthesis*, (1981) 68.
- 2 G. Köbrich et R.H. Fischer, *Tetrahedron*, 24 (1968) 4343.
- 3 R. Tarhouni, B. Kirschleger, M. Rambaud et J. Villieras, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 835.
- 4 G. Köbrich et N. Werner, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 2181.
- 5 G. Cainelli, N. Tangari et A. Umami Ronchi, *Tetrahedron*, 18 (1972) 3009.