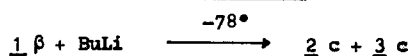
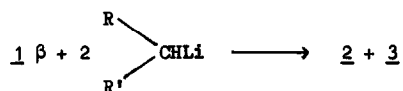


TABLEAU I



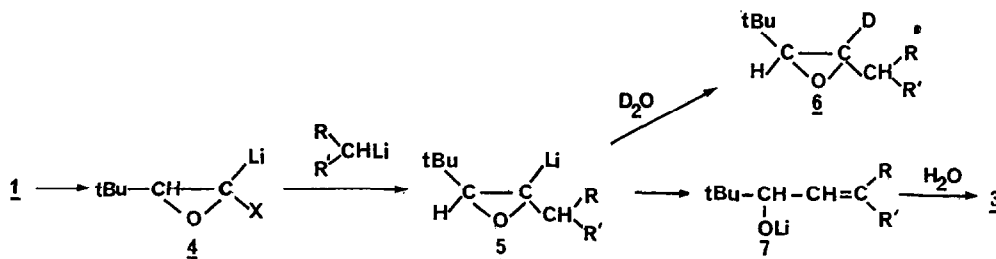
Solvant	:	nombre d'équivalents de BuLi	:	$\underline{1} \beta$ % non réagi	:	$\underline{2} \text{ c}$ %	:	$\underline{3} \text{ c}$ %
Pentane	:	1	:	50	:	0	:	50
Et ₂ O	:	1	:	50	:	25	:	25
Et ₂ O	:	2	:	0	:	0	:	100
THF	:	1	:	0	:	100	:	0
THF	:	2	:	0	:	100	:	0

TABLEAU II



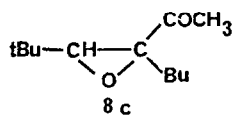
organolithien	:	solvant	:	température ° C	:	$\underline{1} \beta$ % non réagi	:	$\underline{2}$ %	:	$\underline{3}$ %
CH ₃ Li	:	Et ₂ O	:	-10	:	0	:	0	:	100
	:	THF	:	-78	:	0	:	100	:	0
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH Li} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$:	Et ₂ O	:	-78	:	0	:	60	:	40
	:	THF	:	-100	:	20	:	80	:	0
Bu Li	:	Et ₂ O	:	-78	:	0	:	0	:	100
	:	THF	:	-78	:	0	:	100	:	0

Cet intermédiaire 5 qui présente également les caractères d'une espèce carbénoïde, évoluerait en alcoolate 7 ou, s'il était relativement stable, conduirait par hydrolyse à l'époxyde 2.



L'hydrolyse par l'eau lourde du milieu réactionnel obtenu par condensation du butyllithium sur 1 β à -78° dans l'éther éthylique produit effectivement l'époxyde deutérié 6 c trans (le taux d'incorporation du deutérium est d'après la RMN supérieur à 90%) - (RMN (CCl_4 , référence TMS) : H époxydique singulet à $\delta = 2,3$ ppm - spectre de masse : $m/e = 157, 142, 100$). La stéréochimie trans du dialkyl-1,2 époxyde obtenu peut s'expliquer par insertion préférentielle de l'organométallique du côté le moins encombré du carbénoïde 4.

L'existence de l'époxyde lithié 5 c est confirmée par acylation. La condensation du chlorure d'acétyle à -78° conduit à l'époxydétone 8 c avec un rendement de 20% (IR (CCl_4) 1718 cm^{-1} RMN (CCl_4) $\delta : 2,23$ ppm (s, 3H), $\delta : 2,57$ ppm (s, 1H).



La condensation des organolithiens sur les halogéno-époxydes à basse température, dans l'éther éthylique, produit donc dans des conditions douces un époxyde α lithié qui évolue ensuite en alcoolate allylique par réaction d'insertion dans la liaison C-H β .

De tels époxydes lithiés ont été proposés comme intermédiaires de la formation de composés cycliques dans l'attaque de dialkyl-1,2 époxydes par des bases fortes, à reflux du solvant étheré (5,3b). Dans ce cas, l'élévation de température pourrait favoriser les réactions d'insertion dans les liaisons C-H γ et δ .

Dans le pentane, l'époxyde lithié 5 n'étant pas stabilisé par le solvant, évolue rapidement en alcoolate 7.

Nous avons vérifié que dans le THF l'époxyde de substitution résulte d'un mécanisme différent. En effet, nous n'avons pas observé d'incorporation de deutérium, après hydrolyse par l'eau lourde, même en effectuant la condensation dans le THF deutérié. Cependant, l'attaque

du butyllithium sur l'époxyde α chloré β cis ou trans conduit uniquement à l'époxyde disubstitué β c trans. Ce résultat est difficilement compatible avec le mécanisme SN_2 proposé par KOBRICH (1b). On pourrait envisager dans ce cas un mécanisme par paires d'ions dont le sens d'attaque serait gouverné par l'encombrement stérique dû au groupe tertio-butyle. La contribution de structures du type onium a déjà été invoquée pour expliquer la grande réactivité des éthers chlorométhyliques (6).

Le mécanisme de la condensation des organolithiens sur les halogéno-époxydes β dépend donc essentiellement de la nature du solvant utilisé. Dans l'éther éthylique, la réaction de métallation produit des alcools allyliques selon un processus faisant intervenir des espèces carbénofides; en particulier, un époxyde α lithié, dont l'existence avait été postulée par ailleurs, a pu être mis en évidence, pour la première fois, par deutériation et acylation.

- 1) a - G. KOBRICH et W. WERNER
Tetrahedron Letters, 2181 (1969)
- b - G. KOBRICH, W. WERNER et J. GROSSER
Chem. Ber. 106, 2620, (1973)
- 2) a - R. NOURI-BIMORGHY
Bull. Soc. Chim. Fr. 2971 (1971)
- b - A. KIRRMANN et R. NOURI-BIMORGHY
Bull. Soc. Chim. Fr. 2328 (1972)
- 3) a - A. C. COPE et J. K. HEEREN
J. amer. Chem. Soc. 87, 3125 (1965)
- b - J. K. CRANDALL et LUAN-HO-CHANG
J. Org. Chem. 32, 435, 532 (1967)
- c - J. K. CRANDALL et LUAN-HO C. LIN
J. Org. Chem. 33, 2375 (1968)
- d - B. RICKBORN et R. P. THUMMEL
J. Org. Chem. 34, 3583 (1969)
- e - R. P. THUMMEL et B. RICKBORN
J. amer. Chem. Soc. 92, 2064 (1970)
J. Org. Chem. 37, 4250 (1972)
- 4) U. SCHÖLLKOPF
Angew. Chem. internat. Edit. 7, 588 (1968)
- 5) a - A. C. COPE, G. A. BERCHTOLD, P. E. PETERSON et S. H. SHARMAN
J. amer. Chem. Soc. 82, 6370 (1960)
- b - J. K. CRANDALL et LUAN-HO C. LIN
J. amer. Chem. Soc. 89, 4526 (1967)
- c - J. K. CRANDALL, L. C. CRAWLEY, D. B. BANKS et L. C. LIN
J. Org. Chem. 36, 510 (1971)
- 6) J. HINE : "Physical Organic Chemistry" 2^d Edition 1962 p. 176