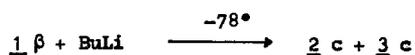
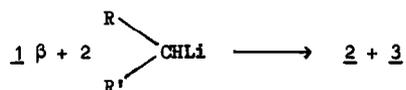


TABLEAU I



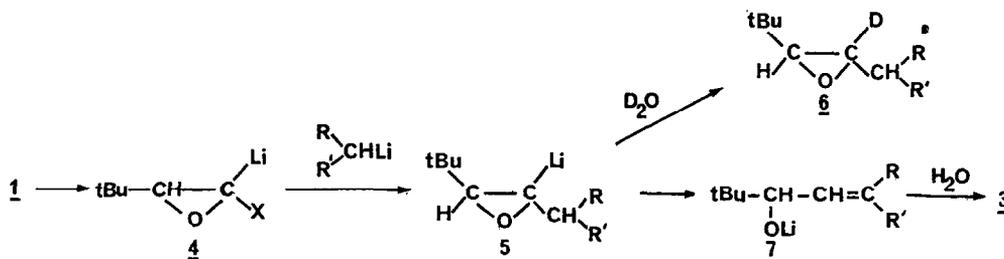
Solvant	:	nombre d'équivalents de BuLi	:	$\underline{1} \beta$ % non réagi	:	$\underline{2} \text{ c}$ %	:	$\underline{3} \text{ c}$ %
Pentane	:	1	:	50	:	0	:	50
Et ₂ O	:	1	:	50	:	25	:	25
Et ₂ O	:	2	:	0	:	0	:	100
T H F	:	1	:	0	:	100	:	0
T H F	:	2	:	0	:	100	:	0

TABLEAU II



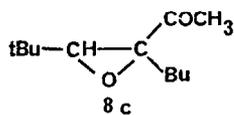
organolithien	:	solvant	:	température ° C	:	$\underline{1} \beta$ % non réagi	:	$\underline{2}$ %	:	$\underline{3}$ %
CH ₃ Li	:	Et ₂ O	:	-10	:	0	:	0	:	100
	:	T H F	:	-78	:	0	:	100	:	0
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH Li} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$:	Et ₂ O	:	-78	:	0	:	60	:	40
	:	T H F	:	-100	:	20	:	80	:	0
Bu Li	:	Et ₂ O	:	-78	:	0	:	0	:	100
	:	T H F	:	-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'époxycétone 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 $\underline{1}$ β cis ou trans conduit uniquement à l'époxyde disubstitué $\underline{2}$ 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 $\underline{1}$ 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