

ACTIVATION NUCLEOPHILE PAR LES POLYOXYDES D'ETHYLENE

S. Slaoui, R. Le Goaller, J.L. Pierre, J.L. Luche

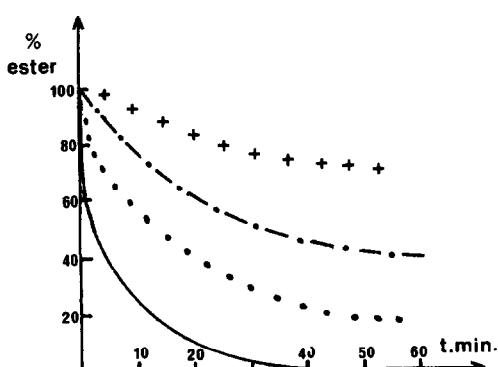
Laboratoire d'Etudes Dynamiques et Structurales de la Sélectivité
Université Scientifique et Médicale - BP 53 X - 38041 Grenoble Cedex - France

Abstract: Acyclic polyethylene oxides exhibit useful catalytic effects in various organic reactions, and can be used in lieu of cryptands and crown ethers as nucleophile activators.

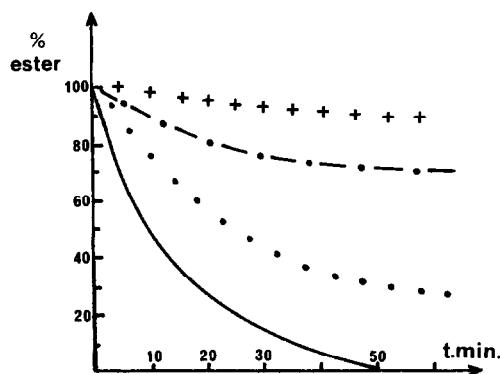
Alors que les polyéthers cycliques de type couronne ou cryptand ont été largement étudiés et sont très utilisés en chimie organique, les analogues à chaîne ouverte n'ont pas encore suscité le même intérêt. Néanmoins, leurs propriétés complexantes sont reconnues¹ et utilisées en électrochimie et en physique du solide (électrolytes solides^{1j}) et laissent présager des applications utiles en synthèse organique. En effet, bien que plus faibles que celles des cryptands, leurs aptitudes à former des chélates avec divers cations sont souvent comparables à celles des couronnes et présentent les avantages d'une faible toxicité et d'un prix de revient considérablement moindre. Leur emploi en synthèse organique permettrait ainsi de surmonter le problème de la récupération de l'agent d'activation et d'utiliser des quantités non nécessairement catalytiques. Dans la littérature, une dizaine d'articles au maximum² mentionnent des travaux consacrés à ce sujet et des résultats récents³ nous amènent à faire état de nos propres observations. Il a été montré qu'en présence d'un cation alcalin, la chaîne polyoxygénée adopte une structure hélicoïdale, chaque cation étant entouré d'un nombre variable d'oxygènes, compris entre 4 et 12 suivant la nature de ce cation^{1j}. Nous désignerons ce nombre par "unité oxyde d'éthylène" (UOE).

Nous avons choisi l'étude de l'activation de nucléophiles par les oxydes d'éthylène de masses molaires de 400 à 4000 et l'effet de ceux-ci a été mis en évidence en premier lieu au cours de l'hydrolyse basique des esters. En solution dans le benzène et en présence d'hydroxyde de potassium en poudre (80-100 mesh), les esters ne sont généralement que très lentement hydrolysés. L'addition à ce système de quantités croissantes de polyoxydes d'éthylène (POE) par équivalent K⁺ provoque un effet cinétique tout à fait net selon les courbes données ci-dessous.

[Légende des courbes : — = 12 UOE, ··· = 6 UOE, - - - = 1 UOE, + + + sans POE]



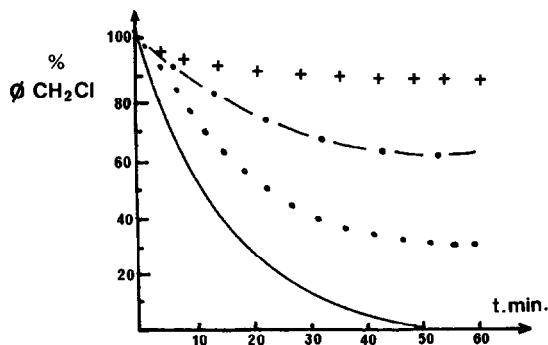
hydrolyse de l'acétate de n butyle
Courbe 1



Hydrolyse du pivalate de méthyle
Courbe 2

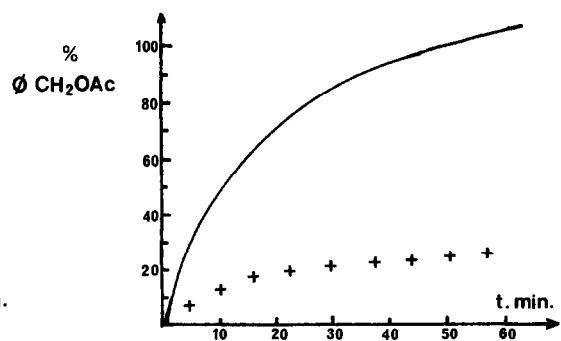
Ces réactions sont effectuées à 25° sur 2,5 mmoles de substrat et la cinétique déterminée par analyse d'Aliquots par CPV (SE 30, 80-170°, 10°/min, N₂ gaz vecteur) avec étalon interne. Le même phénomène est observé lorsque le solvant est le dichlorométhane avec cependant une amplitude légèrement moindre.

Les POE peuvent également activer notablement les ions carboxylates. La formation d'esters à partir d'acétate de potassium et de l'halogénure d'alkyle est considérablement accélérée sous l'influence des POE dans l'acétonitrile à reflux (courbes 3 et 4), ce qui confère à ce processus un intérêt préparatif. Ainsi l'acétate de benzyle est obtenu avec un rendement de 90% (après purification). De la même façon les sorbates de méthyle et de benzyle ont été préparés avec des rendements de 75 et 84% après purification.



Réaction de l'acétate de potassium avec le chlorure de benzyle.

Courbe 3

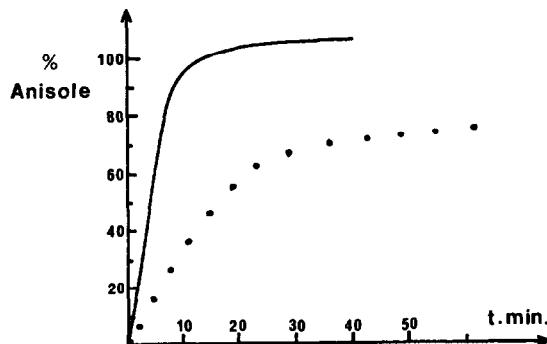


Courbe 4

[Légende : — = 12 UOE, ····· = 6 UOE, - - - - = 1 UOE, + + + sans POE]

L'alkylation du phénol (réaction de Williamson) donne lieu à des observations identiques : l'adjonction de quantités croissantes de POE provoque une réaction rapide entre le phénate de potassium et l'iodure de méthyle, dans le benzène à 25°, conditions où aucune réaction n'est décelée en absence de POE (Courbe 5).

McKillop et coll.⁴ ont montré que l'alkylation des phénols peut aussi se faire par transfert de phase à l'aide d'ammoniums quaternaires dans des systèmes eau-CH₂Cl₂. Dans ce même système de solvants, l'effet du POE se manifeste nettement, selon les résultats rassemblés dans le tableau I.

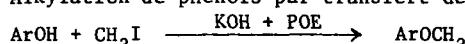


Courbe 5 : Réaction de $\text{PhO}^- \text{K}^+$ avec CH_3I .

Avancement de la réaction au cours du temps.

[Légende : — = 12 UOE, ····· = 6 UOE]

TABLEAU I : Alkylation de phénols par transfert de phase.



Phénol	Solvants	% éther (temps, min) sans POE	% éther (temps, min) avec POE
	$\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$	0	100 (30)
	$\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0	100 (30)
	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6$	0	0
	$\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$	0	60 (60)
	$\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0	50 (60)

En résumé, si divers auteurs ont déjà mentionné l'effet des POE sur quelques réactions de substitution nucléophiles, il nous a semblé nécessaire de mettre en évidence le rôle catalytique de ces agents, ainsi que l'intérêt qu'ils présentent en chimie préparative. Dans tous les exemples que nous décrivons, nous avons montré que la vitesse de la réaction dépend de la quantité de POE utilisée. Cependant, pour des rapports UOE/K^+ supérieurs à 12, la cinétique est perturbée par la viscosité du milieu. Il est utile de souligner que nous opérons dans des conditions où cet inconvénient n'apparaît pas, que les produits de réaction sont aisément isolables après évaporation du solvant, par distillation ou chromatographie sur colonne, ainsi que nous l'avons montré dans le cas de l'estérification de l'acide sorbique. Nos études préliminaires ont été limitées à l'aspect préparatif et du point de vue phénoménologique, nous n'avons pas encore déterminé avec certitude le rôle exact des POE. Nous avons noté que ceux-ci ne solubilisent pas de façon décelable l'hydroxyde de potassium ni dans CH_2Cl_2 , ni dans le benzène, lors de nos réactions de saponification.

Enfin, l'alkylation des phénols par transfert de phase met en relief l'intérêt des POE en tant qu'agents de transfert liquide-liquide, domaine dans lequel ils peuvent concurrencer les sels d'ammonium. C'est dans ce domaine que nous poursuivons nos recherches.

Références

1. a) K.J. Liu, Macromolecules 1, 308, 1968 ; b) S. Yanagida, T. Takanashi, M. Okahara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 3111 et 1294, 1978 ; c) R.M. Izatt, R.E. Terry, R.L. Haymore, L.D. Hansen, J. Am. Chem. Soc. 98, 7620, 1976 ; d) L. Töke, G.T. Szabo, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 100, 257, 1979 ; e) L. Favretto, Ann. Chim. Roma 66, 621, 1976 ; f) B. Tummler, G. Maas, E. Weber, W. Wehner, F. Vögtle, J. Am. Chem. Soc. 99, 4683, 1977 ; g) G. Chaput, G. Jeminet, J. Juilliard, Can. J. Chem. 99, 2240, 1975 ; h) P.G. Delducca, A.M.Y. Jaber, C.J. Moody, J.D.R. Thomas, J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 187, 1978 ; i) F. Hiratani, S. Aiba, T. Nakagawa, Chem. Lett., 477, 1980 ; j) M.B. Armand, J.M. Chabagno, N.J. Duclot, in "Fast ion transport in solids", Vashista, Mundy, Shenoy Eds, Elsevier North Holland, Amsterdam, p. 131, 1979.
2. a) R. Fornasier, F. Montanari, Tetrahedron Lett., 1381, 1976 ; b) H. Lehmkuhl, F. Rabet, K. Hauschild, Synthesis, 184, 1977 ; c) D.G. Lee, U.S. Chang, J. Org. Chem. 43, 1532, 1978 ; d) A. Hirao, S. Nakahama, M. Takahashi, H. Mochizuki, N. Yamazaki, Makromol. Chem., 179, 915 et 2343, 1978 ; e) S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara, J. Org. Chem. 44, 1099, 1979 ; f) D. Balasubramanian, P. Sukumar, B. Chandani, Tetrahedron Lett., 3543, 1979 ; g) E. Santaniello, A. Manzocchi, P. Sozzani, Tetrahedron Lett., 4581, 1979 ; h) R.A. Bartsch, I.W. Yang, Tetrahedron Lett., 2503, 1979.
3. a) K. Sukata, J. Synthetic Organic Chem. 39, 443, 1981 ; b) J.G. Hefferman, W.M. Mackensie, D.C. Sherrington, J. Chem. Soc., Perkin II, 514, 1981 ; c) E. Ciuffarin, M. Isola, P. Leoni, J. Org. Chem. 46, 3064, 1981.
4. A. McKillop, J.C. Fiaud, R.P. Hug, Tetrahedron 30, 1379, 1974.

(Received in France 27 January 1982)