

ACTIVATION DE REACTIONS PAR LES POLYOXYDES D'ETHYLENE III<sup>1)</sup>  
REDUCTIONS PAR L'EUTECTIQUE SODIUM-POTASSIUM

Didier GAUDE, Raymond LE GOALLER, Jean-Louis LUCHE, Jean-Louis PIERRE  
*Laboratoire d'Etudes Dynamiques et Structurales de la Sélectivité (L.E.D.S.S.)  
Université de Grenoble I, B.P. 68, 38402 SAINT MARTIN D'HERES CEDEX, FRANCE*

Polyethylene oxides are efficient phase transfer catalysts which promote the reduction of C≡C, C=C bonds as well as aromatic substrates by the Na-K eutectic. Yields and general conditions of the reaction give it a generally useful synthetic value.

Le potassium et l'alliage Na-K fournissent, dans les éthers contenant 2 à 4% de polyoxyde d'éthylène (P.O.E.), des solutions bleues du fait de la présence d'électrons solvatisés<sup>2)</sup>. Ces solutions réductrices n'ont été utilisées jusqu'à ce jour que pour initier des polymérisations ou pour obtenir des radicaux-anions de carbures aromatiques et de cétones non énolisables<sup>3)</sup>. En 1980, MATHRE et GUIDA<sup>4)</sup> ont mis en oeuvre l'alliage Na-K en présence de l'éther-couronne-18,6 dans le THF pour réaliser des réductions dans quelques cas très limités. Les P.O.E. s'avérant susceptibles de remplacer, à bien moindre coût, les complexants macrocycliques<sup>5)</sup>, nous avons étudié leur influence sur la réduction de divers substrats par l'eutectique Na-K de fraction molaire 0,68 en potassium<sup>6)</sup>. Dans le THF à 0°C, le tertibutanol étant utilisé comme source de protons, l'addition de P.O.E. sec provoque l'apparition de la couleur bleue. Alors qu'en l'absence de P.O.E. l'octyne-1 est réduit lentement (50% en 18 h) et l'octène-1 ne l'est pas du tout, les deux substrats sont aisément réduits en présence de P.O.E., d'autant plus vite que la quantité de P.O.E. est élevée

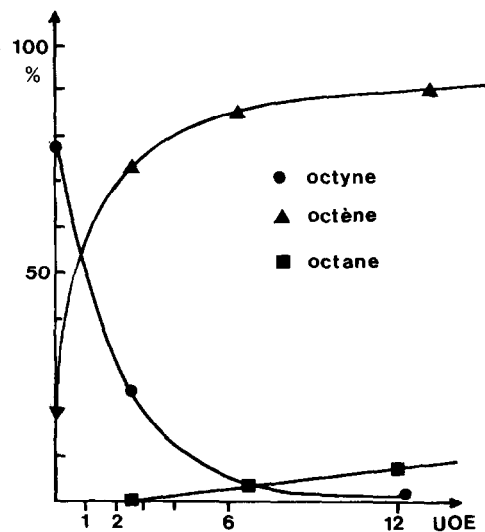


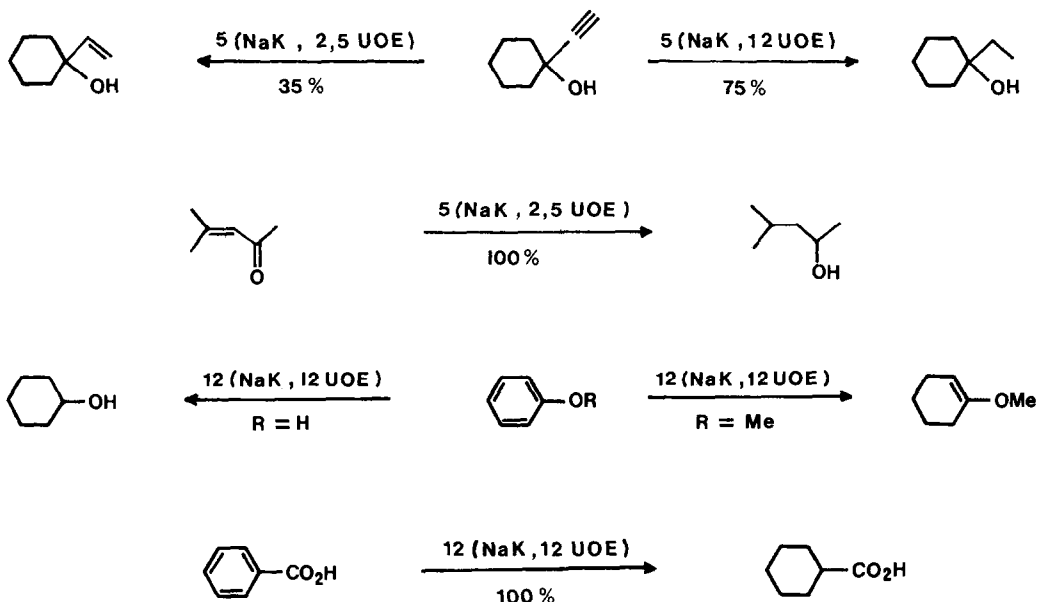
Fig. 1 : Réduction de l'octyne-1 en 10 mn :  
% produits en f. (UOE/M<sup>+</sup>)

UOE : Unité oxyde d'éthylène (12 UOE complexent 1 Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup>)

La figure 1 montre clairement l'influence de la quantité de P.O.E. sur la vitesse de réduction de l'octyne. En présence de 12 UOE/M<sup>+</sup> (5 équivalents de Na-K pour 1 équivalent d'octyne), la réduction est pratiquement totale en 10 mn, mais on observe la formation rapide d'octane. Par contre avec 2,5 UOE/M<sup>+</sup>, les autres conditions restant identiques, on obtient une réduction qui, bien que plus lente, conduit quantitativement à la formation d'octène en 8 h.

Complémentaire, l'octène-1 est totalement réduit en octane en moins de 10 mn par 5 équiv. (Na-K-12 UOE). Avec 2,5 équiv. il reste encore 56% d'octène après 48 h.

Quelques résultats significatifs de l'intérêt de cette méthode de réduction sont fournis par les exemples ci-dessous.



Par contre, des mélanges complexes de produits partiellement réduits sont obtenus à partir d' *o*-chlorophénol, 2-phényl éthanol et  $\beta$ -naphtol. Des polymères sont formés à partir de l'alcool benzylique et du vétratrole. Les diphénols, ainsi que l'*o*-crésol et le *p*-*t*Bu phénol, ne sont pas réduits<sup>7)</sup>.

Notre travail montre donc que les P.O.E., peu onéreux, peuvent avantageusement remplacer les éthers-couronnes dans les réductions par les métaux dissous. La méthode semble présenter un intérêt certain pour des synthèses effectuées sur des grosses quantités de substrat.

#### Références.

- 1) Partie II. R. LE GOALLER, S. SLAOUI, J.L. PIERRE, J.L. LUCHE, *Synth. Comm.*(1982), 14, 1163.
- 2) I.M. PANAYOTOV, C.H. TSYETANOV, I.V.BERLINOVA, R.S.VELICHKOVA, *Macromol. Chem.*(1970), 134, 313.
- 3) I.M. PANAYOTOV, M.V.BOJILOVA, *J. Organometal. Chem.* (1976), 105, 281.
- 4) D.J.MATHRE, W.C.GUIDA, *Tetrah. Lett.* (1980), 4773.
- 5) A titre indicatif, les coûts de 1 équivalent des cryptands 2.2.2, couronne 18-6 et P.O.E. (M = 4000), sont dans les rapports 177 : 140 : 1.
- 6) J.B.OTT, J.R.GOATES, D.R.ANDERSON, H.T.HALL, *Trans. Farad. Soc.* (1969), 65, 2870.
- 7) G.STORK, W.N.WHITE, *J.am.chem. Soc.* (1956), 78, 4604.

(Received in France 10 September 1984)