

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CONDENSATIONS DE COMPOSÉS DIHYDROXYLÉS AVEC DES DIALCOYLDIALCOXYGERMANES II. CONDENSATION DU DIMÉTHYLDIÉTHOXYGERMANE AVEC L'HYDROQUINONE

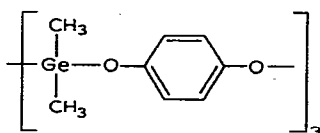
GILBERT KORB*, GÉRARD LEVY, MATHILDE BRINI ET ANTONIN DELUZARCHE

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, associé au C.N.R.S. No. 81, Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg (France)

(Reçu le 19 février 1970)

SUMMARY

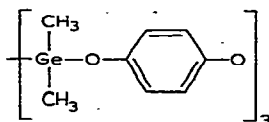
On condensation of pure dimethyldiethoxygermane with hydroquinone a cyclic compound was obtained with the structure



This structure was confirmed by mass spectrometry.

RÉSUMÉ

La condensation en masse du diméthyl-diéthoxygermane avec l'hydroquinone conduit à l'obtention d'un produit cyclique de structure



confirmée surtout par la spectrométrie de masse.

INTRODUCTION

Dans un premier mémoire^{1,3}, nous avons étudié les réactions de certains dialcoyldialcoxygermanes avec des diols. Nous considérons ici l'action du diméthyl-

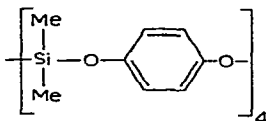
* Ce travail fait partie de la thèse de 3ème cycle (Mention Chimie du Pétrole) soutenue par Gilbert Korb le 27 février 1968 à Strasbourg.

diéthoxygermane sur un diphénol: l'hydroquinone.

Nous avons pensé, en effet, que le remplacement des groupements méthylènes par un noyau aromatique pourrait entraîner une diminution de la sensibilité à l'hydrolyse du produit de réaction.

Dans notre bibliographie, nous n'avons relevé aucune étude concernant l'action de dialcoyldialcoxygermanes sur des diphénols. Cependant, l'action du résorcinol, du catéchol et de l'hydroquinone sur le diméthylchlorosilane a été mentionnée par Jacovic¹¹. Les réactions ont été réalisées en solution étherée et, dans le cas de l'hydroquinone qui nous intéresse plus particulièrement, cet auteur signale la formation de deux types de composés, selon la concentration de la solution étherée:

En solution diluée, il obtient un composé microcristallin, pour lequel la structure suivante a été proposée:



En solution concentrée, le produit de réaction serait un polymère huileux, de structure vraisemblablement linéaire (masse moléculaire 2000 environ).

CONDENSATION DU DIMÉTHYLDIÉTHOXYGERMANE AVEC L'HYDROQUINONE

La condensation a été réalisée en masse uniquement et a conduit à l'obtention d'un solide blanc, insoluble à froid et à chaud dans tous les solvants organiques usuels, et non distillable: il fond à 198–201° et commence à se décomposer vers 260°/0.005 mm de mercure.

Le produit de réaction semble être beaucoup moins sensible à l'hydrolyse que ceux obtenus à partir de diols. En effet, les spectres infrarouge ne diffèrent pas, que le produit soit manipulé en atmosphère sèche d'azote ou à l'air. Le spectre infrarouge donne d'ailleurs peu de renseignements: les bandes intenses sont dues à la présence du noyau aromatique et des liaisons C–O.

On observe essentiellement deux bandes très intenses et larges à 1495 cm^{-1} et 1210 cm^{-1} qui sont dues respectivement aux vibrations de valence des liaisons C=C aromatiques et C–O, deux bandes fines à 1095 et 1010 cm^{-1} attribuables à la vibration dans le plan de C=CH, et une bande très large qui s'étend de 870 à 800 cm^{-1} comprenant différents types de vibrations. Il est cependant intéressant de noter que la bande à 3335 cm^{-1} , correspondant aux groupements hydroxyles, est de très faible intensité et pourrait être due à des traces d'hydroquinone non éliminées ou à des produits secondaires.

L'analyse élémentaire en carbone et hydrogène, réalisée sur quatre échantillons différents, débarrassés, autant que possible, des produits de départ non transformés par extraction à l'aide d'un appareil de Soxhlet, a donné les résultats suivants: trouvé: 43.26 < C < 44.70; 4.83 < H < 5.29.

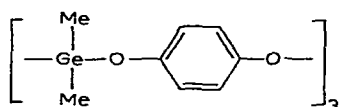
La masse moléculaire n'a pas pu être déterminée à l'aide des méthodes classiques, à cause de l'insolubilité du produit dans tous les solvants. Cependant, par spectrométrie de masse, nous avons pu observer de manière remarquablement reproductible, un pic de masse 632.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire, réalisé à une température voisine de celle de la fusion du produit, est essentiellement composé de deux signaux dont la localisation exacte n'a pas pu être réalisée, car l'utilisation d'une référence n'était pas possible. L'un d'eux se situe dans la région attendue pour les protons des groupements méthyles fixés sur le germanium, l'autre correspond sans doute aux protons du noyau aromatique. L'intégration montre d'ailleurs que le rapport de la surface du premier signal à celle du second est très voisin de 1.5.

L'hydrolyse totale du produit a été réalisée en vue de déterminer la proportion de groupements EtO éventuellement présents. La proportion en masse trouvée pour ces groupements, est de $0.1 \pm 0.03\%$.

DISCUSSION

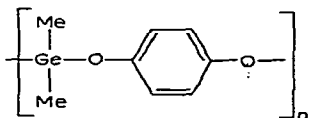
L'ensemble des résultats ci-dessus, et plus particulièrement l'analyse élémentaire, la détermination de la masse moléculaire par spectrométrie de masse, ainsi que l'absence presque totale de groupements hydroxyles et éthoxys, nous ont amenés à conclure que l'on pouvait attribuer au produit obtenu la structure suivante :



La composition élémentaire calculée pour ce composé est : C 45.59 ; H 4.78%. Elle est en accord satisfaisant avec celle déterminée par analyse de notre produit, si l'on tient compte des difficultés de purification.

La masse moléculaire calculée (632.27) correspond de manière remarquable à celle déterminée par spectrométrie de masse pour notre produit.

Pour les mêmes raisons, que celles exposées dans le précédent mémoire¹³, l'hypothèse d'obtention de produits de réaction ayant des structures en chaînes linéaires n'a pas été retenue : pour une masse moléculaire de 632, l'importance des terminaisons de chaînes (-OEt ou -OH) des composés de structure

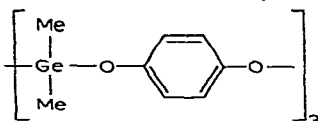


devrait être beaucoup plus importante que celle observée (OH) ou mesurée (OEt). Cependant, la présence de très faibles proportions de composés ayant une structure linéaire, doit être envisagée (produits secondaires de réaction) pour expliquer la présence de 0.1% environ de groupements OEt et peut-être la bande d'absorption infrarouge de très faible intensité, observée à 3335 cm^{-1} , caractéristique des groupements hydroxyles. Elle pourrait aussi expliquer les écarts légers de composition élémentaire.

Cependant, aucun fractionnement n'a pu être réalisé : le produit est indistillable et son insolubilité exclut toute possibilité de séparations par recristallisation ou chromatographie sur colonne. La solidification, lente et pâteuse, du produit fondu, ne nous a pas permis de le purifier par la technique de fusion de zones.

CONCLUSION

L'action du diméthyl-diéthoxygermane sur l'hydroquinone conduit à l'obtention d'un produit cyclique de structure :



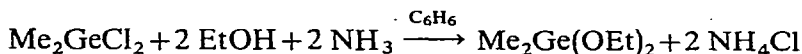
identifié essentiellement grâce au pic de masse 632 obtenu par spectrométrie de masse. Tous les résultats d'analyses chimiques et physiques sont compatibles avec cette structure.

Comme pour les produits obtenus par réaction de dialcoyldialcoxygermanes avec des diols, la présence de faibles proportions de produits secondaires de réaction, probablement linéaires, doit être prise en considération, mais aucun fractionnement n'a pu être réalisé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

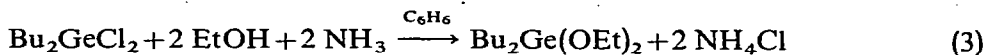
(A). Préparation des diméthyl- et dibutyl-diéthoxygermanes

(1). *Diméthyl-diéthoxygermane*. Pour cette préparation, nous avons réalisé la réaction suivante, décrite par Mathur et coll.³, à partir du diméthyl-dichlorogermane :



Dans une solution benzénique (200 ml) de diméthyl-dichlorogermane (0.1 mole) et d'alcool éthylique anhydre en excès (0.5 mole) on fait barboter de l'ammoniac gazeux. La réaction est exothermique et il est nécessaire de refroidir par un bain de glace. Le chlorure d'ammonium précipite très rapidement. Après filtration, le solvant est chassé par distillation et le diméthyl-diéthoxygermane est purifié, après rectification, par chromatographie en phase gazeuse préparative, car nous n'avons pas pu, uniquement par distillation, obtenir un composé chromatographiquement pur. (Trouvé : C, 37.41 ; H, 8.35. $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{GeO}_2$ calc. : C, 37.38 ; H, 8.36 %.)

(2). *Dibutyl-diéthoxygermane*. Pour cette préparation, nous avons réalisé la suite des réactions ci-dessous :



La réaction (1) a été faite suivant les indications de Mazerolles¹⁴. On réalise la condensation de l'organomagnésien en solution dans l'éther anhydre, avec le tétrachlorure de germanium en solution dans le xylène. Un gros excès de magnésien est nécessaire pour substituer les quatre atomes de chlore. Un chauffage de plusieurs heures, après addition de tétrachlorure de germanium, améliore le rendement. Après hydrolyse par une solution de chlorure d'ammonium, de l'excès de magnésien, la

phase organique est extraite à l'éther, séchée sur chlorure de calcium; puis distillée. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 80%; Eb 150–151°/15 mm; n_D^{20} 1.4560; en accord avec les résultats trouvés par Mazerolles¹⁴.

La réaction (2) décrite par Rijkens⁵ a conduit au dibutyldichlorogermane avec un rendement voisin de 70%. La réaction est faite sous atmosphère d'azote sec. Le tétrachlorure de germanium (0.08 mole) est ajouté goutte à goutte au tétrabutylgermane en excès (0.095 mole) préalablement chauffé à 200° avec $AlCl_3$ (0.015 mole) comme catalyseur. La réaction est violente. Lorsque l'addition est terminée, le mélange réactionnel est chauffé pendant 3 h sous reflux. Par distillation sous pression réduite, on obtient le dibutyldichlorogermane; Eb. 117–119°/14 mm; n_D^{20} 1.4728. Ces résultats sont en accord avec les résultats donnés par Anderson¹⁵.

La réaction (3) est celle décrite pour la préparation du diméthyl-diéthoxygermane (EtOH: 0.5 mole, Bu_2GeCl_2 : 0.1 mole). Le dibutyldiéthoxygermane obtenu, a été purifié par distillation sous pression réduite; Eb. 108°/5 mm; n_D^{20} 1.4360; en bon accord avec des données de la littérature¹⁶.

(B). Réactions de condensation

Pour éviter tout risque d'hydrolyse, les réactions ont été réalisées en atmosphère d'azote ou d'argon. L'hexanediol-1,6 et l'hydroquinone sont distillés avant leur utilisation, recristallisés deux fois dans l'alcool anhydre et séchés. Les dialcoyldiéthoxygermanes, conservés en ampoules scellées, sont manipulés en atmosphère inerte. Enfin, le benzène, utilisé pour la réaction en solution, est préalablement séché par l'anhydride phosphorique, puis distillé sur sodium et conservé sur tamis moléculaire.

(1). *Réaction en solution.* Le mélange réactionnel, en solution dans 250 cm³ de benzène, d'hexanediol-1,6 (0.070 mole), de diméthyl- ou dibutyldiéthoxygermane (0.070 mole), et d'acide *p*-toluènesulfonique (0.05 g) est chauffé pendant 4 h sous reflux du solvant dans un ballon bicol de 500 cm³, équipé d'un réfrigérant et d'une entrée de gaz. Puis le catalyseur est détruit par addition de quelques gouttes de triéthylamine et le réfrigérant est remplacé par un ensemble de distillation. La première fraction de distillat du solvant est constituée par un azéotrope benzène/éthanol qui distille à 70° sous pression atmosphérique (Eb. théorique 68.24°/760 mm). La deuxième fraction du distillat est du benzène. Lorsqu'on essaie de réaliser la réaction dans les mêmes conditions, mais sans acide *p*-toluènesulfonique, elle ne se fait pas. Le résidu, liquide incolore visqueux, est distillé sous pression réduite. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

RÉSULTATS DE LA RÉACTION DU DIALCOYLDIÉTHOXYGERMANE AVEC L'HEXANEDIOL-1,6

Produit de départ	Solvant	EtOH formé (mole)		Eb. (°C/mm)
		Trouvé	Calculé	
$Me_2Ge(OEt)_2$	Benzène	0.112	0.140	76–83/0.001
	Masse	0.079	0.100	76–84/0.0001
$Bu_2Ge(OEt)_2$	Benzène	0.110	0.140	128–135/0.05
	Masse	0.082	0.100	128–135/0.05

(2). *Reaction en masse.* Un mélange de diméthyl- ou dibutyldiéthoxygermane (0.05 mole) et d'hexanediol-1,6 ou d'hydroquinone (0.05 mole) est chauffé à 120° par un bain d'huile pendant 72 h. Cette température permet l'élimination de l'alcool éthylique au fur et à mesure de sa formation (l'alcool commence à distiller après environ 30 min de chauffage). L'alcool est recueilli dans un récepteur gradué, refroidi par un mélange acétone/carboglance. Un courant d'azote sec circule en continu à faible débit, d'une part pour maintenir le milieu réactionnel en atmosphère inerte et sèche, d'autre part pour entraîner l'alcool éthylique formé. Les résultats obtenus pour la réaction avec l'hexanediol-1,6 sont consignés dans le Tableau 1.

Réaction avec l'hydroquinone. La réaction de l'hydroquinone avec le diméthyl-diéthoxygermane a conduit aux résultats suivants : EtOH formé : trouvé 0.083 mole ; calculé 0.100 mole. Le produit obtenu, F. 198–201°, insoluble dans les solvants organiques usuels, a été purifié, par extraction à l'acétone anhydre des réactifs de départ non transformés, à l'aide d'un appareil de Soxhlet.

Analyses spectrales

Les spectres infrarouge ont été réalisés en films sur plaques NaCl ou en solution dans CS₂ pour les liquides et en pastilles KBr pour les solides, sur un appareil „Beckman IR 10” ainsi que sur l'“Infracord 137 Perkin-Elmer”.

Les spectres RMN réalisés à partir de solutions dans le sulfure de carbone pour les produits solubles, et en masse à haute température pour les insolubles, ont été enregistrés sur un appareil du type “Varian A60” (60 Mc).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. LESBRE ET J. SATGÉ, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 254 (1962) 405.
- 2 M. WIEBER ET M. SCHMIDT, *Z. Naturforsch. B*, 18 (1963) 847.
- 3 S. MATHUR, G. CHANDRA, A. K. RAI ET R. C. MEHROTRA, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 371; 6 (1966) 425.
- 4 R. C. MEHROTRA ET S. MATHUR, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 425.
- 5 F. RIJKENS ET G. J. M. VAN DER KERK, *Investigations in the field of Organogermanium Chemistry*, Institute for Organic Chemistry TNO, Utrecht, Germanium Research Committee, Bruxelles, 1964.
- 6 R. E. RICHARDS ET H. W. THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, (1949) 124.
- 7 M. P. BROWN, R. OKAWARA ET E. G. ROCHOW, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 595.
- 8 F. K. BUTCHER, W. GERRARD, E. F. MOONEY, R. G. REES ET H. A. WILLIS, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 51.
- 9 R. OKARAWA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 31 (1958) 154.
- 10 O. H. JOHNSON ET H. E. FRITZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 718.
- 11 M. JACOVIC, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 288 (1956) 324.
- 12 R. H. KRIEBLE ET C. A. BURKHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2690.
- 13 G. KORB, G. LEVY, M. BRINI ET A. DELUZARCHE, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 437.
- 14 P. MAZEROLLES, Thèses, Toulouse, 1959.
- 15 H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 547.
- 16 S. MATHUR, G. CHANDRA, A. K. RAI ET R. C. MEHROTRA, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 295.