

TRANSPOSITION DE GERMACYCLOPENTANOLS SUR NICKEL DE RANEY EN OXA-1 GERMA-2 CYCLOPENTANES

GEORGES MANUEL ET PIERRE MAZEROLLES

Laboratoire des Organométalliques et E.R.A. des Organogermanes, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse (France)

(Reçu le 17 mai 1969)

SUMMARY

1,1-Diethylgermacyclopentan-3-ol and 1,1-diethyl-3-methylgermacyclopentan-3-ol are rearranged by Raney nickel to give 2,2-diethyl-5-methyl-1-oxa-2-germacyclopentane and 2,2-diethyl-4,5-dimethyl-1-oxa-2-germacyclopentane respectively. The structure of these cyclic oxy-germanium compounds is derived from their spectral and chemical properties. The great reactivity of such compounds results from the intracyclic Ge-O bond. A mechanism involving a germacyclopentan-3-one is proposed.

RÉSUMÉ

Le diéthyl-1,1 germacyclopentanol-3 et le diéthyl-1,1 méthyl-4 germacyclopentanol-3 subissent, par action du nickel de Raney, une réaction de transposition avec formation respective de diéthyl-2,2 méthyl-5 oxa-1 germa-2 cyclopentane et diéthyl-2,2 diméthyl-4,5 oxa-1 germa-2 cyclopentane.

La structure des éthers-oxydes cycliques du germanium ainsi obtenus a été déterminée par l'étude de leurs propriétés spectrales et chimiques. La présence d'une liaison Ge-O intracyclique confère à ces dérivés une grande réactivité chimique. Le mode de formation de ces produits est envisagé et suppose l'existence transitoire d'une diéthyl-1,1 germacyclopentanone-3.

INTRODUCTION

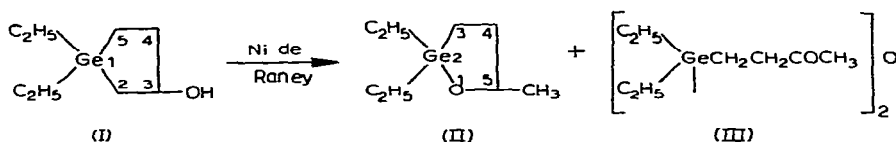
Les diéthyl-1,1 germacyclopentanol-3, préparés à partir des diéthyl-1,1 germacyclopentènes-3¹, donnent lieu à des réactions d'ouverture de cycle au contact des acides et halogénures d'acides². Nous avons étudié la réactivité de ces alcools β du germanium vis à vis d'agents de déshydrogénation neutres en vue d'une synthèse éventuelle des diéthyl-1,1 germacyclopentanones-3.

1. CAS DU DIÉTHYL-1,1 GERMACYCLOPENTANOL-3 (I)

Action du nickel de Raney

Cette méthode a été utilisée avec succès par Djerassi³ pour transformer un alcool secondaire en cétone. Quand on traite 3.5 g d'alcool cyclique germanié (I)

par 1,5 g de nickel de Raney pendant 2 heures à 150°, on obtient à la distillation un liquide mobile incolore à forte odeur camphrée. Ce produit a été identifié, à la suite de l'étude de ses propriétés spectrales et chimiques, au composé (II) obtenu par ailleurs⁴. Si on utilise du nickel de Raney partiellement désactivé par traitement à l'acétone au reflux, il est nécessaire de chauffer le mélange alcool/nickel à 180° pendant 5 heures pour que l'alcool soit transformé. Dans ce cas, le produit (II) se forme avec un rendement moindre et on observe la formation d'un produit (III) à haut point d'ébullition. La réaction peut donc s'écrire :

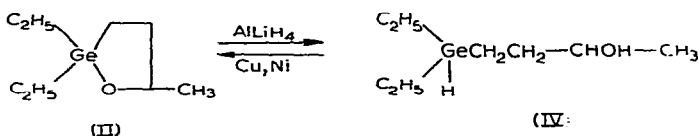


Action du carbonate d'argent

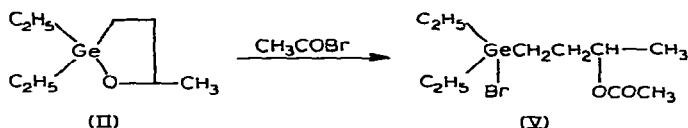
Fétizon et Golfier⁵ ont réalisé l'oxydation sélective des alcools par le carbonate d'argent et obtiennent avec de bons rendements les cétones correspondantes. Cette réaction qui s'effectue en milieu neutre semblait particulièrement adaptée à la préparation des germacyclopentanones. Toutefois, en traitant l'alcool cyclique (I) au reflux du benzène par un excès de carbonate d'argent, on n'obtient pas la cétone attendue mais un produit lourd identifié au composé (III).

Le composé (II) a été identifié au diéthyl-2,2 méthyl-5 oxa-1 germa-2 cyclopentane. Son spectre infrarouge renferme notamment à 1045 et 680 cm^{-1} les bandes caractéristiques des liaisons Ge-O-C. Son spectre RMN permet d'identifier les différents protons de la molécule et la spectrométrie de masse indique l'existence d'un pic moléculaire $M^+ = 204$ correspondant à l'isomère $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{GeO}$ pour l'isotope ^{74}Ge . Les propriétés chimiques de cet éther-oxyde cyclique germanié (II) prouvent également la structure proposée :

L'hydru de lithium-aluminium au reflux de l'éther, clive la liaison Ge-O cyclique. L'hydru (IV) ainsi obtenu peut, par chauffage sur poudre de cuivre ou nickel de Raney, subir une réaction de déshydrocondensation⁶ et redonner quantitativement le cycle oxygéné initial (II) :

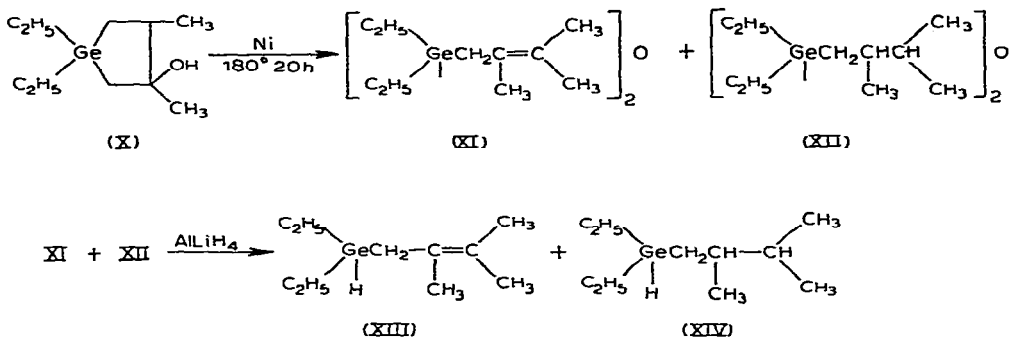


De nombreux composés halogénés clivent également la liaison Ge-O. Par exemple le bromure d'acétyle conduit, au terme d'une réaction exothermique, au dérivé linéaire (V) :



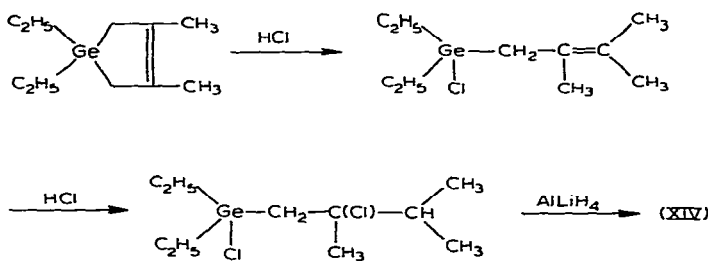
Le spectre infrarouge du dérivé (III) indique la présence d'une fonction car-

tion de composés à point d'ébullition élevé (XI) et (XII). La réduction de ces oxydes par l'hydruure de lithium-aluminium conduit aux hydruures (XIII) et (XIV):



L'hydruure éthylénique (XIII) a été retrouvé par réduction par AlLiH_4 du composé $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ préparé par Satgé et coll.⁷

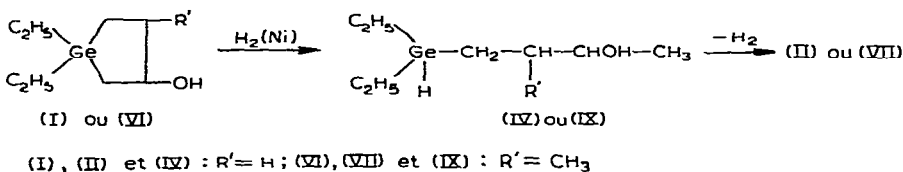
Le composé saturé (XIV) a été identifié à l'un des produits résultant de l'action de l'acide chlorhydrique gazeux à -80° sur le diéthyl-1,1 diméthyl-3,4 germacyclopentène-3 après réduction par l'hydruure de Schlesinger, au terme des réactions suivantes:



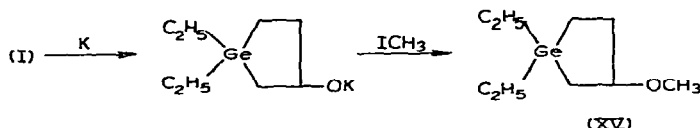
4. HYPOTHÈSES CONCERNANT LA FORMATION DES PRODUITS DÉCRITS

Pour expliquer la nature des produits obtenus dans les réactions des alcools secondaires cycliques du germanium (I) et (VI) avec le nickel de Raney et le carbonate d'argent, on peut concevoir deux mécanismes:

Le premier suppose l'hydrogénéolyse d'une liaison $\text{Ge}-\text{C}$ des β -alcools germaniés (hydrogène présent dans le nickel de Raney) et la déshydrocondensation sur nickel de l'hydruure (IV) ou (IX) ainsi formé:



Pour tenter de vérifier un tel mécanisme nous avons été amenés à synthétiser le composé (XV), au terme des réactions suivantes :



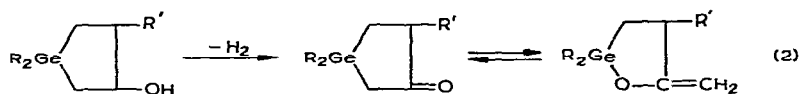
Le dérivé (XV) a été soumis à l'action du nickel de Raney à 180° et retrouvé inaltéré. Nous avons également traité les deux alcools cycliques (I) et (VI) par l'hydrogène naissant (aluminium + soude concentrée) sans observer de modification. Ces faits expérimentaux permettent raisonnablement d'exclure la réaction d'hydrogénolyse envisagée. Il faut d'ailleurs remarquer qu'une telle réaction d'hydrogénolyse ne permet pas d'expliquer la formation des oxydes (III) et (VIII) observés dans l'action du nickel et *a fortiori* du carbonate d'argent.

Le deuxième mécanisme repose sur l'existence transitoire d'une cétone cyclique β germaniée. Cette cétone pourrait en effet résulter de la réaction classique de déshydrogénation des alcools secondaires par le nickel de Raney³ et par le carbonate d'argent⁵.

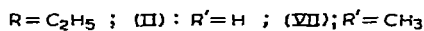
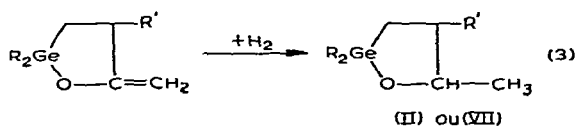
Cette β germyle cétone instable subirait une isomérisation analogue à celle observée par Lutsenko^{8,9} dans le cas des β cétones linéaires du germanium. L'équilibre suivant est désigné sous le nom de "germatropie" :



Dans la série cyclique, on peut écrire :



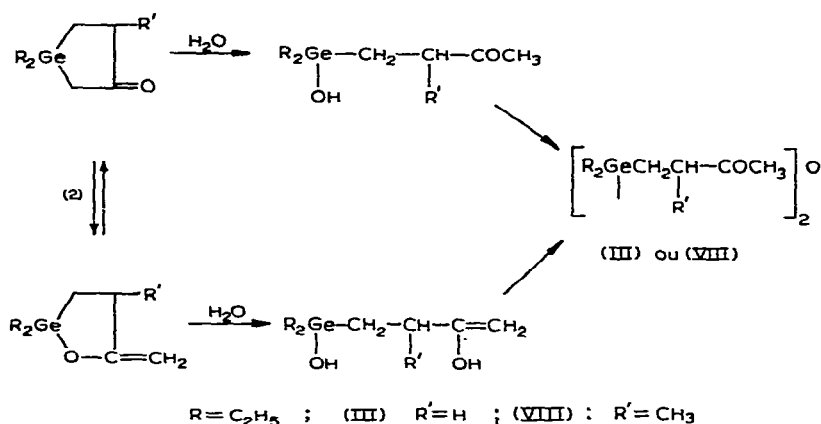
L'équilibre (2) serait nettement déplacé dans le sens de la formation du composé énoxylé, celui-ci pouvant réagir avec l'hydrogène présent dans le nickel de Raney et conduire aux oxagermacyclopentanes (II) ou (VII) :



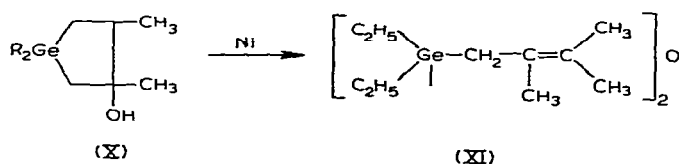
Le fait que le rendement en oxagermacyclopentane diminue quand on utilise du nickel désactivé pour devenir nul quand on s'adresse au carbonate d'argent met en évidence le rôle de l'hydrogène présent dans le milieu réactionnel. Dans cet ordre d'idée, nous avons vérifié que le nickel pulvérulent, le cuivre réduit, l'alliage nickel/aluminium laissent les alcools (I) et (VI) inchangés.

Quand la stabilisation par l'hydrogène du composé énoxylé ne peut intervenir selon (3), les produits de l'équilibre (2), instables, subissent des réactions d'hydrolyse

en cours de manipulation et conduisent aux composés (III) ou (VIII):



La réaction de l'alcool tertiaire cyclique germanié (X) relève évidemment d'un tout autre mécanisme. Cet alcool subit au reflux prolongé sur nickel de Raney une réaction de déshydratation accompagnée d'une réaction d'ouverture de cycle con-



duisant à l'oxyde (XI). Cet oxyde (XI) subit partiellement l'action de l'hydrogène présent dans le nickel de Raney et conduit à l'oxyde saturé (XII).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur appareils Perkin-Elmer 237 et 337. Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été effectués dans CCl_4 sur appareil Varian A 60 (référence interne: TMS). Les analyses chromatographiques ont été réalisées sur "Aérogaph" A 90 P et les séparations par chromatographie en phase gazeuse sur "Varian Aérogaph" modèle 705.

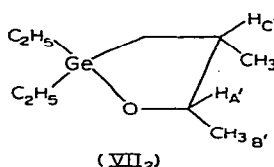
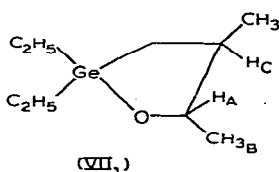
Diéthyl-2,2 méthyl-5 oxa-1 germa-2 cyclopentane (II)

(a). On chauffe 2 heures à 150° , 3.5 g (17.3 mmoles) de diéthyl-1,1 germacyclopentanol-3 (I) en présence de 1.5 g de nickel de Raney (produit "Fluka", lavé à l'alcool absolu et à l'éther sec); on filtre, lave à l'éther et distille 2.3 g (11.3 mmoles) de composé (II) facilement séparable d'une fraction lourde peu abondante. Rdt. 65%.

(b). On traite 1.8 g (8.8 mmoles) d'hydruure (IV) par 0.4 g de cuivre réduit et mesure un dégagement d'hydrogène quantitatif après 10 min de chauffage. À la distillation, on obtient 1.1 g (5.4 mmoles) d'éther-cyclique (II), vérifie en IR l'absence des bandes $\nu(\text{Ge-H})$ et $\nu(\text{O-H})$ et l'identité des constantes physiques avec le produit précédent. Rdt 60%; Eb. $72^\circ/17$ mm; n_D^{20} 1.4670; d_4^{20} 1.1246. (Trouvé: C, 47.19; H, 8.89; RM_D , 50.0. $C_8H_{18}GeO$ calc.: C, 47.37; H, 8.94%; RM_D , 49.8.) Spectre IR:

à la distillation 3.45 g (15.9 mmoles) de composé (VII). (Rdt. 80%, Eb. 85–100°/13 mm) et 0.25 g de (VIII). La chromatographie en phase gazeuse indique l'existence de composés (VII₁) et (VII₂) dans le rapport 1/1.

(b). On met au contact 1.11 g (5.1 mmoles) d'hydrure (IX) et 0.5 g de cuivre précipité lavé à l'alcool puis à l'éther sec. La réaction est exothermique et le dégagement d'hydrogène quantitatif. La distillation conduit à 0.97 g (4.5 mmoles) de composés (VII₁) et (VII₂) dans le rapport 1/1. Rdt. 87%. Les produits (VII₁) et (VII₂) sont séparés sur colonne à 30% SE 30 W 45-60 10' x $\frac{3}{8}$ " à 133°. (VII₁): n_D^{20} 1.4589; d_4^{20} 1.0951. (Trouvé: C, 50.58; H, 9.04; RM_D, 54.1. C₉H₂₀GeO calc.: C, 49.85; H, 9.29%; RM_D, 54.4.) (VII₂): n_D^{20} 1.4675; d_4^{20} 1.1143. (Trouvé: C, 49.94; H, 9.04; RM_D, 54.0. C₉H₂₀GeO calc.: C, 49.85; H, 9.29%; RM_D, 54.4.) Les spectres IR de (VII₁) et (VII₂) renferment les bandes $\nu(\text{Ge-O-C})$ à 1050 et 680 cm⁻¹. Spectre RMN de (VII₁): massif entre 3.1 et 3.6 ppm formé de 8 pics (couplage de H_A avec 3 H_B et H_C; J_{AB} 6 Hz; J_{AC} 8 Hz); doublet à 1.25 ppm (H_B); massif entre 0.5 et 1.2 ppm. Spectre RMN de (VII₂): massif entre 3.7 et 4.2 ppm (H_A; J_{A'B'} 6.5 Hz, J_{A'C'} 5 Hz); massif entre 1.7 et 2.3



ppm (H_C); massif entre 0.4 et 1.3 ppm. Mieux que les valeurs relatives des constantes de couplage des protons des deux isomères (VII₁) et (VII₂), les valeurs comparées des temps de rétention en CPV, des indices de réfraction et des densités permettent d'avancer que (VII₁) est l'isomère *trans* et (VII₂) l'isomère *cis*.

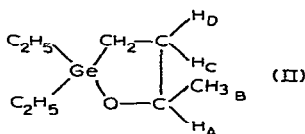
(Hydroxy-3 méthyl-2 butyl)diéthylgermane (IX), (C₂H₅)₂(H)GeCH₂CH(CH₃)CH-OHCH₃

La réduction de 1.7 g (7.8 mmoles) de (VII) par 1.0 g de AlLiH₄ permet d'isoler 1.5 g (6.85 mmoles) d'hydrure (IX). Rdt 88%. Eb 105°/11 mm; n_D^{20} 1.4684; d_4^{20} 1.0712. (Trouvé: C, 49.49; H, 10.16; RM_D, 56.8. C₉H₂₂GeO calc.: C, 49.39; H, 10.13%; RM_D, 56.0.) On retrouve également (IX) en réduisant par AlLiH₄ l'oxyde (VIII) obtenu lors de la préparation de (VII).

(Diméthyl-2,3 butényl-2)diéthylgermane (XIII), (C₂H₅)₂(H)GeCH₂C(CH₃)=C(CH₃)₂, et (diméthyl-2,3 butyl)diéthylgermane (XIV), (C₂H₅)₂(H)GeCH₂CH(CH₃)CH(CH₃)₂

(a). Pour transformer 4.2 g (18.2 mmoles) de diéthyl-1,1 diméthyl-3,4 germacyclopentanol-3 (X) par 3 g de nickel de Raney, il faut chauffer 20 h à 180°. On filtre, lave au pentane et isole à la distillation 1.9 g d'un produit liquide entre 134 et 140°/0.1 mm. La CPV indique la formation de deux composés à long temps de rétention. Le spectre IR confirme la présence du groupement Ge-O-Ge. La réduction de 1.7 g de ce mélange par 1.0 g de AlLiH₄ au reflux de l'éther permet d'isoler 1.3 g d'un liquide (Eb. 92–97°/14 mm). La CPV indique l'existence de deux produits (XIII) et (XIV) à temps de rétention voisins séparés en CPV. (XIII): n_D^{20} 1.4750; d_4^{20} 1.0099. (Trouvé: C, 55.61; H, 10.12; RM_D 59.9. C₁₀H₂₂Ge calc.: C, 55.89; H, 10.32%; RM_D 59.9.)

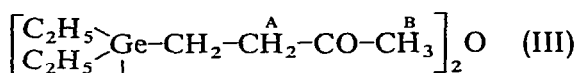
bandes intenses $\nu(\text{Ge}-\text{O}-\text{C})$ à 1045 et 680 cm^{-1} . Spectre RMN (réalisé dans C_6D_6): massifs entre 3.5 et 4.5 ppm (H_A); entre 0.7 et 2.2 ppm (H_C et H_D); doublet centré à 1.25 ppm (3H_B) et massif entre 0.8 et 1.1 ppm (2 C_2H_5 et CH_2 liés au germanium).



Oxyde de (oxa-3 butyl)diéthylgermanium (III)

(a). On traite pendant 5 h à 180°, 5.9 g (29.1 mmoles) de diéthyl-1,1 germacyclopentanol-3 (I) par 2.0 g de nickel de Raney préalablement désactivé par un chauffage de 1 h au reflux de l'acétone. On obtient à la distillation 2.7 g (13.3 mmoles) de produit (II) et 2.0 g (4.7 mmoles) d'oxyde (III). Rdt. 34%.

(b). On met 2.1 g (10.3 mmoles) d'alcool (I) en solution dans 250 ml de benzène sec et introduit 25 g du mélange Kieselguhr/ Ag_2CO_3 fraîchement préparé selon la méthode de Fétizon⁴. On maintient 4 h au reflux du solvant sous agitation, filtre, chasse le solvant, distille sous vide poussé et isole 1.7 g (4.0 mmoles) d'oxyde (III). Rdt. 84%. Eb. 130°/0.03 mm; n_D^{20} 1.4820; d_4^{20} 1.2015. (Trouvé: C, 46.79; H, 8.20; RM_D , 99.6. $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{Ge}_2\text{O}_3$ calc.: C, 45.80; H, 8.17%; RM_D , 99.8.) Spectre IR: bandes intenses $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1720 cm^{-1} ; $\nu(\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge})$ à 850 cm^{-1} . Spectre RMN: triplet centré à 2.52 ppm (2 H_A); singulet à 2.08 ppm (3 H_B); massifs entre 0.5 et 1.3 ppm (2 C_2H_5 , CH_2 liés au germanium).



(Hydroxy-3 butyl)diéthylgermane (IV), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{H})\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$

(a). On maintient 4 h au reflux du solvant une solution étherée de 3.1 g (15.3 mmoles) de composé (II) en présence de 1.5 g de AlLiH_4 . Après hydrolyse, on distille 2.8 g (13.7 mmoles) d'hydrure (IV). Rdt. 90%.

(b). On réduit 2.0 g (4.7 mmoles) de composé (III) par 1.0 g de AlLiH_4 et isole après traitements habituels 1.6 g (7.8 mmoles) d'hydrure (IV). Rdt. 80%. Eb. 105°/16 mm; n_D^{20} 1.4638; d_4^{20} 1.0795. (Trouvé: C, 47.01; H, 9.82; RM_D , 52.3. $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{GeO}$ calc.: C, 46.91; H, 9.87%; RM_D , 52.6.)

(Méthoxycarbonyl-3 butyl)diéthylbromogermane (V), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Br})\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$

On pèse 1.42 g (7.0 mmoles) de cycle (II) et introduit goutte à goutte 1.0 g (8.1 mmoles) de bromure d'acétyle; la réaction exothermique conduit, après distillation, à 1.95 g (6.0 mmoles) de liquide incolore (V). Rdt. 86%. Eb. 152°/18 mm; n_D^{20} 1.4828; d_4^{20} 1.3489. (Trouvé: C, 37.07; H, 6.63; RM_D , 68.9. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{BrGeO}_2$ calc.: C, 36.87; H, 6.50%; RM_D , 68.3.) Spectre IR: bande intense $\nu(\text{COO})$ à 1720 cm^{-1} .

Diéthyl-2,2 diméthyl-4,5 oxa-1 germa-2 cyclopentane (VII)

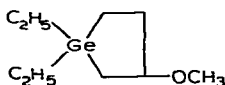
(a). On chauffe 4 heures à 190°, 4.30 g (19.8 mmoles) de diéthyl-1,1 méthyl-4 germacyclopentanol-3 (VI) avec 2.5 g de nickel de Raney, filtre, lave à l'éther et isole

(XIV): n_D^{20} 1.4540; d_4^{20} 0.9870. (Trouvé: C, 55.30; H, 11.14; RM_D , 59.5. $C_{10}H_{24}Ge$ calc.: C, 55.37; H, 11.16%; RM_D , 60.3.)

(b). On obtient 0.53 g (2.46 mmoles) de composé (XIII) par réduction de 0.94 g (3.77 mmoles) de composé chloré $(C_2H_5)_2(Cl)Ge-CH_2-C(CH_3)=C(CH_3)_2$ par 1 g de $AlLiH_4$ (Rdt. 65%) et vérifie l'identité des constantes physiques et des propriétés spectrales des produits obtenus par les deux méthodes.

Le composé (XIV) a été obtenu en traitant 5.27 g (28.5 mmoles) de diéthyl-1,1 germacyclopentène-3 par l'acide chlorhydrique gazeux à -80° pendant 10 min. La CPV indique la formation de plusieurs produits. Après réduction par $AlLiH_4$, on isole en CPV un composé prépondérant dont les constantes et les propriétés spectrales sont identiques à celles du composé (XIV) précédemment décrit.

Méthoxy-3 diéthyl-1,1 germacyclopentane (XV)



On traite 2.02 g (9.9 mmoles) de diéthyl-1,1 germacyclopentanol-3 (I) par 0.44 g (11.2 mmoles) de potassium dans 20 ml de benzène et observe une très lente disparition du métal au reflux du solvant. On prélève 0.22 g de potassium n'ayant pas réagi et injecte 2 ml de ICH_3 , puis 10 ml de pentane. On filtre et distille 1.85 g de liquide renfermant l'alcool initial et le produit (XV); on isole 0.52 g (2.4 mmoles) de produit pur en CPV. Rdt. 24%; n_D^{20} 1.4721; d_4^{20} 1.1082. (Trouvé: C, 49.68; H, 9.22; RM_D , 54.8. $C_9H_{20}GeO$ calc.: C, 49.85; H, 9.30%; RM_D , 55.3.)

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur Frank Tao de la Société Electronic Associates, Inc., Palo Alto, Californie qui s'est chargé d'effectuer le spectre de masse du composé (II).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. MAZEROLLES, G. MANUEL ET F. THOMAS, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 267 (1968) 623.
- 2 P. MAZEROLLES ET G. MANUEL, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 267 (1968) 1158.
- 3 C. DJERASSI, M. GORMAN ET J. A. HENRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4647.
- 4 M. MASSOL, J. BARRAU ET J. SATGÉ, travaux non publiés.
- 5 M. FETIZON ET M. GOLFIER, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 267 (1968) 900.
- 6 J. SATGÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 630.
- 7 J. SATGÉ, M. MASSOL ET M. LESBRE, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 241.
- 8 I. F. LUTSENKO, YU. I. BAUKOV, I. YU. BELAVIN ET A. N. TVOROGOV, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 229.
- 9 YU. I. BAUKOV ET I. F. LUTSENKO, *IP Symposium sur la chimie des composés organiques du silicium*, Bordeaux, juillet 1968, p. 16.