

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CONDENSATIONS DE COMPOSÉS DIHYDROXYLÉS AVEC DES DIALCOYLDIALCOXYGERMANES I. CONDENSATIONS AVEC DES DIOLS

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

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

(Reçu le 19 février 1970)

SUMMARY

On condensation of dialkyldialkoxygermanes, in the pure state or in benzene solution, with diols, cyclic compounds of the type $[-\text{GeR}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-]_n$ were obtained. For dibutyldiethoxygermane ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$) with propane-1,3-diol a cyclic compound with $n=1$ was obtained. For dimethyldiethoxygermane ($\text{R}=\text{CH}_3$) or dibutyldiethoxygermane ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$) with hexane-1,6-diol ($x=6$) a mixture of cyclic compounds was obtained with a mean value of $n=3$.

RÉSUMÉ

La condensation en masse ou en solution benzénique de dialcoyldialcoxygermanes avec des diols conduit essentiellement à des composés cycliques du type $[-\text{GeR}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-]_n$. Pour le dibutyldiéthoxygermane ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$) avec le propanediol-1,3 ($x=3$) on obtient un composé cyclique où $n=1$. Pour le diméthyl-diéthoxygermane ($\text{R}=\text{CH}_3$) ou le dibutyldiéthoxygermane ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$) avec l'hexanediol-1,6 ($x=6$) on obtient un mélange de composés essentiellement cycliques où n moyen est égal à 3.

INTRODUCTION

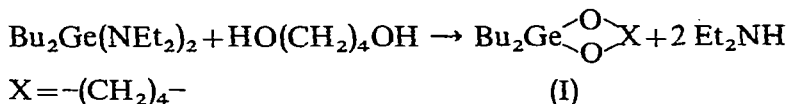
Le développement considérable de la chimie des composés organométalliques et des dérivés organiques du germanium en particulier, nous a amené à étudier des réactions de condensation pouvant, en principe, conduire à des composés à masse moléculaire élevée, constitués de séquences >Ge-O-C< .

Des composés définis ou des polymères constitués par de telles séquences ont déjà été décrits^{1,2,3,4}.

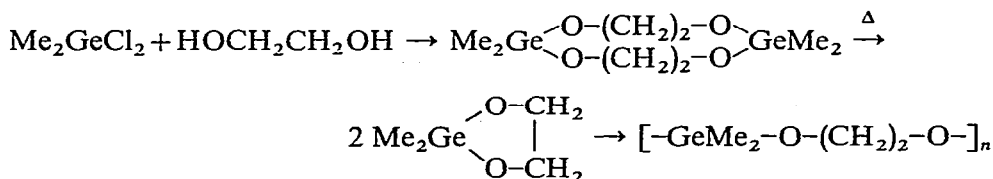
Lesbre et Satgé¹ étudient la réaction d'hydrures d'alcoylgermanes avec, entre autres, des alcools, glycols et phénols, en présence de poudre de cuivre. Les dialcoyl-

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

germanes R_2GeH_2 réagissent avec le butanediol-1,4, pour former des composés du type (I), caractérisés par leurs spectres infrarouge.



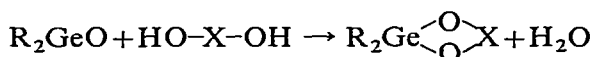
Wieber et Schmidt² étudient l'action du diméthylchlorogermane sur des glycols et thioglycols. Avec l'éthylène glycol un composé du type (I) aurait été obtenu, mais il serait peu stable. En effet, en suivant les variations de masse moléculaire du produit de réaction, ces auteurs indiquent qu'il se forme d'abord un cycle à dix atomes qui, par chauffage, conduit au composé du type (I). Par repos pendant quelques jours, ce dernier se transforme en un polymère par rupture d'une liaison Ge-O. La succession des réactions serait donc la suivante :



L'action de certains dialcoyldialcoxygermanes sur différents alcools et glycols a été étudiée par Mathur et coll.³ Avec les glycols étudiés (dont les groupes hydroxyles n'étaient jamais séparés par plus de 6 atomes), des composés cycliques du type (I), caractérisés par leur masse moléculaire et leur composition élémentaire en carbone et hydrogène, ont également été obtenus. Selon ces auteurs, ces composés cycliques seraient stables, ce qui n'est pas en accord avec les observations de Wieber et Schmidt² pour $X = -(CH_2)_2-$.

De plus, dans le cas de la réaction avec l'hexanediol-1,6, l'obtention d'un tel produit cyclique stable paraît surprenante car le cycle formé comporte 9 atomes. Cependant, la réaction ayant été réalisée avec le diphenyldiéthoxygermane, les substituants phényles pourraient stabiliser ce cycle.

Certains des auteurs précédents signalent également par ailleurs⁴, avoir obtenu des composés de structure (I) par action de diols sur des dialcoylgermanoxanes selon la réaction :



Cette réaction, réalisée par chauffage sous reflux en solution benzénique, nous semble inattendue à cause de l'extrême sensibilité à l'hydrolyse des composés formés.

RÉSULTATS

Condensation du dibutyldiéthoxygermane avec le propanediol-1,3

Nous avons repris l'étude de la condensation de diols avec des dialcoyldialcoxygermanes, et tout d'abord la réaction du dibutyldiéthoxygermane sur le propanediol-1,3, déjà réalisée par Mathur et coll.³ Dans ce cas, nous avons obtenu un composé liquide incolore, distillable, légèrement visqueux, dont les constantes physiques ainsi

que les résultats d'analyses et de masses moléculaires, donnés dans le Tableau 1 ci-dessous, sont en bon accord avec ceux obtenus par Mathur³ pour le produit qu'ils ont identifié comme étant un composé cyclique de structure :

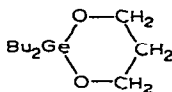


TABLEAU 1

RÉSULTATS DE LA RÉACTION DE DIBUTYLDIÉTHOXYGERMANE AVEC LE PROPANEDIOL-1,3

	Eb. (°C/mm)	n_D^{20}	C(%)	H(%)	PM ^a
Ce travail	112-115/8	1.4710	50.51	9.45	284
Mathur ³	104-108/4	1.4705	50.55	9.58	270
			50.65 ^b	9.27 ^b	261 ^b

^a Par cryométrie dans le benzène. ^b Calculé.

Action du diméthyl- ou dibutyldiéthoxygermane sur l'hexanediol-1,6

Ces condensations ont été réalisées, d'une part en solution benzénique, en présence d'une trace d'acide *p*-toluènesulfonique, d'autre part en masse. Pour chacun des deux diéthoxygermanes étudiés, les produits de réaction respectifs sont des liquides visqueux, totalement distillables si la réaction est effectuée en solution benzénique. Lorsque la réaction est réalisée en masse, une partie seulement du produit de réaction est distillable, conduisant à l'obtention d'une fraction liquide visqueuse et d'un reste solide vitreux constituant 55 à 65%, selon les essais, du produit brut de réaction. Les principaux résultats sont donnés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

RÉSULTATS DE LA RÉACTION DE DIMÉTHYL- OU DIBUTYLDIÉTHOXYGERMANE, R₂Ge(OEt)₂, AVEC L'HEXANEDIOL-1,6

R	Solvant	Rdt. ^a (%)	Eb. (°C/mm)	Analyse			PM ^c
				Fr. ^b	Elém.	Trouvé	
Me	Benzène	80 ^d	76-83/0.001	D ₁	C	42.85 à 43.80	550
					H	8.37 à 8.56	
	Masse	79 ^e	76-84/0.001	D ₂	C	42.85 à 43.88	550
H	8.35 à 8.55						
Bu	Benzène	78.5 ^d	128-135/0.05	D' ₁	C	53.42 à 53.87	850
					H	9.65 à 9.95	
					Masse	82 ^e	128-135/0.05
	H	9.65 à 9.96					
	R' ₂	C	53.39 à 53.87	1000			
		H	9.63 à 10.06				

^a Déterminé par rapport à la quantité d'alcool éthylique recueillie. ^b Désignation des fractions obtenues: D₁, D₂, D'₁, D'₂ distillats liquides; R₂, R'₂ restes solides non distillables. ^c Poids moléculaire par tonométrie dans le benzène, ±100. ^d Totalement distillable. ^e Partiellement distillable.

Nous avons essayé de déterminer la masse moléculaire des différentes fractions par spectrométrie de masse, mais les spectres obtenus ne nous ont pas permis d'identifier les pics de masse. En effet, selon la tension du multiplicateur d'électrons, des groupes de pics apparaissent pour des valeurs de masse de plus en plus élevées. Des fragments de masse allant jusqu'à 560 pour R_2 et supérieure à 600 pour R'_2 ont été observés. De plus, dans le cas des restes R_2 et R'_2 , l'échantillon n'est que partiellement volatilisé même à la température maximum d'introduction (320°) et les intensités relatives des groupes de pics obtenus varient avec cette température.

Les distillats D_1 et D_2 d'une part, D'_1 et D'_2 d'autre part, semblent identiques; par ailleurs, ils ne diffèrent des restes R_2 et R'_2 respectivement que par leur masse moléculaire moyenne. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'étude spectrométrique.

Nous avons constaté, en effet, que les spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire sont très voisins pour les composés D_1 , D_2 et R_2 d'une part, et D'_1 , D'_2 et R'_2 d'autre part. Nous donnons, dans le Tableau 3, les fréquences en cm^{-1}

TABLEAU 3

SPECTRES INFRAROUGES DES FRACTIONS OBTENUES

Les fréquences sont indiquées en cm^{-1} . Les intensités sont désignées par: TF: très forte. F: forte. M: moyenne, f: faible, Tf: très faible, e: épaulement.

Les attributions ont été données par comparaison de nos spectres à ceux de dérivés du silicium, du germanium et de l'étain possédant les mêmes types de groupements⁵⁻¹⁰.

D_1, D_2 et R_2	D'_1, D'_2 , et R'_2	Attributions
3448 Tf	3448 Tf	-OH
2998 Tf	2958 TF	Vibration de valence de >C-H ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$)
2940 TF	2907 TF	
2880 F		
2740 f	2737 TF	Vibration de déform. de >C-H ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$)
1480 f	1470 F	
1460 f		
1440 f	1418 f	
1410 f		
1390 F	1382 F	Déformation asym. de $-\text{CH}_3$
1300 Tf	1298 f	Déform. sym. de $(\text{Ge})\text{CH}_3$
1250 F		
1175 f		Déform. sym. de CH_2 du radical Bu et vibration de Ge-OEt
	1158 M	
1070 TF	1070 TF	Vibration du groupement Ge-O-C
1020 Tf	1020 Tf	
1002 e	1005 e	
	963 f	
920 f	920 f	Ge-OEt
860 Tf	890 M	Déform. dans le plan de:
810 F	850 f	$(\text{Ge})\text{CH}_3$
755 M	780 M	$-\text{CH}_2-$ de Bu
	720 M	$(\text{Ge})\text{CH}_2$
685 f	685 f	
660 M	660 M	
625 M		

des bandes d'absorption infrarouge des produits de réaction ainsi que des attributions que nous pensons pouvoir donner à la plupart d'entre elles.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire sont également semblables pour les groupes de produits D_1 , D_2 , et R_2 d'une part, et D'_1 , D'_2 , et R'_2 d'autre part. Pour ce dernier groupe, l'interprétation des spectres est assez complexe à cause des nombreux types différents de protons des radicaux butyles dont les signaux interfèrent avec ceux des protons des groupements méthylènes provenant du diol.

Pour les produits D_1 , D_2 et R_2 , les spectres de résonance magnétique nucléaire présentent trois signaux principaux centrés à 0,42, 1,33 et 3,56 ppm/TMS (le signe positif étant attribué dans le sens des champs décroissants). Les deux premiers semblent être des singulets, le troisième un triplet non symétrique. Cependant, en étalant ces signaux, on constate l'apparition de petits pics mal séparés des signaux principaux correspondants.

Hydrolyse

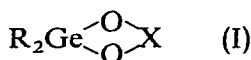
Tous les distillats et solides obtenus sont extrêmement sensibles à l'humidité; l'hydrolyse est très rapide, ce qui nécessite d'importantes précautions lors des manipulations. En effet, l'intensité de la bande d'absorption infrarouge située à 3448 cm^{-1} , correspondant au groupement hydroxyle est très faible lorsque les produits sont bien protégés de l'humidité; elle augmente considérablement lorsqu'ils sont exposés à l'air pendant quelques secondes seulement. Cette difficulté de conservation et de manipulation contribue très vraisemblablement à l'imprécision des résultats expérimentaux indiqués dans notre texte.

Par ailleurs, nous avons réalisé une hydrolyse totale des produits de réaction dans le but de déterminer, par dosage chromatographique de l'alcool éthylique formé, la proportion de groupements ethoxy résiduels. Nous avons pu montrer que la proportion en masse de groupements EtO par rapport au produit de réaction est au plus égale à 0,2%.

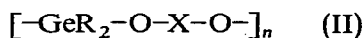
DISCUSSION

La réaction, en proportions stoechiométriques, d'un composé dihydroxylé HO-X-OH aliphatique sur un dialcoyldialcoxygermane, peut conduire, en principe, à l'un des composés suivants:

(a). Soit un composé cyclique stable à un atome de métal, du type

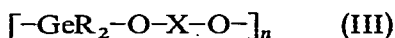


(b). Soit un composé cyclique constitué par plus d'un atome de métal, de structure



Des composés de ce type ont été obtenus par Jacovic¹¹, par action du diméthyl-dichlorosilane sur l'hydroquinone en solution étherée diluée, et par Krieble et Burckard¹² par action du diméthyl-diéthoxysilane sur l'éthylène glycol.

(c). Soit à un produit linéaire de polycondensation, du type



Les valeurs des masses moléculaires que nous avons mesurées (Tableau 2) ne nous permettent pas de retenir l'hypothèse de l'obtention de composés du type (I). En effet, les masses moléculaires calculées pour de tels cycles sont respectivement de 218 si $R = \text{CH}_3$ et de 302 si $R = \text{C}_4\text{H}_9$.

Par ailleurs, on doit également rejeter l'hypothèse de l'obtention de produits linéaires de condensation du type (III). En effet, compte tenu des valeurs mesurées des masses moléculaires, n serait compris entre 2 et 4. Pour de tels composés, l'influence des terminaisons de chaînes (que l'on peut supposer être des groupements OEt ou OH) devrait être bien plus importante que celle que nous avons effectivement observée :

- (a). Pour les composés $\text{EtO}-[-\text{GeMe}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-]_n-\text{H}$ ($n=2$ à 4) et $\text{EtO}-[-\text{GeMe}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-]_n-\text{GeMe}_2\text{OEt}$ ($n=2$ à 4) nous avons calculé que la proportion en masse de groupements OEt devrait être au moins égale à 4.89 pour $R = \text{CH}_3$ et à 3.58 pour $R = \text{C}_4\text{H}_9$. Nous n'en avons jamais décelé plus de 0.2%.
- (b). Pour le composé $\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-[-\text{GeMe}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-]_n-\text{H}$ ($n=2$ à 4) la proportion en masse de groupements OH serait au moins égale à 3.42% pour $R = \text{CH}_3$ et à 2.56% pour $R = \text{C}_4\text{H}_9$. Bien que nous n'ayons pas pu déterminer quantitativement la teneur précise en groupements hydroxyles, l'intensité de la bande d'absorption infrarouge à 3448 cm^{-1} est trop faible pour justifier l'obtention d'un tel produit.

L'hypothèse la plus plausible est celle de l'obtention d'un ou de plusieurs composés cycliques du type (II). Les très faibles proportions de groupements OH et OEt, présents dans nos produits, constituent un bon argument en faveur de cette hypothèse. De plus, la composition élémentaire en carbone et hydrogène, calculée pour ces produits, est en accord satisfaisant avec les valeurs trouvées: calculé pour $R = \text{Me}$: C, 43.91; H, 8.29%; pour $R = \text{Bu}$: C, 55.50; H, 9.98%.

TABLEAU 4

LES VALEURS n DES FRACTIONS OBTENUES

R	Produit	n
Me	Distillat D ₁ ou D ₂	2.5 ± 0.4
	Reste R ₂	3.2 ± 0.4
Bu	Distillat D' ₁ ou D' ₂	2.8 ± 0.4
	Reste R' ₂	3.3 ± 0.3

D'après les valeurs déterminées des masses moléculaires, les nombres n de motifs seraient ceux donnés dans le Tableau 4. Ces valeurs non entières de n peuvent s'interpréter :

- (a). Soit par l'imprécision due aux méthodes de détermination des masses moléculaires, à cause de l'extrême sensibilité à l'hydrolyse des produits.
- (b). Soit par la présence de mélanges de composés cycliques (à 2, 3 ou 4 motifs par exemple) ainsi que de produits secondaires de réaction, conduisant à des valeurs moyennes des masses moléculaires.
- (c). Soit à la superposition des 2 causes ci-dessus.

L'hypothèse de l'obtention de mélanges et de la présence de produits secon-

daïres doit en effet être envisagée, pour expliquer la présence des très faibles proportions de groupements résiduels OH et OEt. De tels groupements ne peuvent résulter de la seule structure cyclique proposée. La présence de plusieurs cycles de grandeurs différentes semble confirmée par les observations au spectrographe de masse: les spectres ne sont pas reproductibles et les pics de masse non repérables.

CONCLUSION

Nous pensons avoir pu montrer que les produits obtenus par réaction de dialcoyldiethoxygermanes avec des diols sont des produits cycliques:

Avec le propanediol-1,3, on obtient un cycle à six chaînons ne comportant qu'un atome de métal.

Avec l'hexanediol-1,6, on obtient des grands cycles comportant plusieurs atomes de métal. Le nombre moyen d'atomes de germanium dans les cycles est de 3, mais nous pensons qu'il résulte du fait que les produits de réactions sont constitués par des mélanges de cycles de grandeurs différentes (à 2, 3 ou 4 atomes de métal par exemple).

Dans tous les cas, la présence d'une faible proportion de produits secondaires, probablement linéaires, doit être envisagée. Cependant ces mélanges n'ont pas pu être séparés, ni par distillation ni par les techniques chromatographiques.

Le produit de la réaction réalisée en présence de solvant ne semble différer de celui obtenu par réaction sans solvant que par sa masse moléculaire moyenne qui est plus faible.

Enfin, une augmentation de la durée de chauffage ou une élévation de la température de réaction en absence de solvant n'ont que peu d'influence sur la nature des produits de la réaction: seule la masse moléculaire moyenne est légèrement élevée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Voir l'article suivant (p. 448).

BIBLIOGRAPHIE

Voir l'article suivant (p. 450).