

Structure Cristalline et Moléculaire des Bis(triméthylsilyl)-9,10 Dihydro-9,10 Anthracènes *cis* et *trans*

PAR F. LEROY ET C. COURSEILLE

*Laboratoire de Cristallographie associé au CNRS (LA 144), Université de Bordeaux I,
351 cours de la Libération, 33405 Talence, France*

ET M. DANÉY ET H. BOUAS-LAURENT

Laboratoire de Chimie Organique et E.R.A. 167, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

(Reçu le 19 mars 1976, accepté le 15 avril 1976)

The crystal and molecular structures of the *trans* and *cis* isomers of 9,10-bis-(trimethylsilyl)-9,10-dihydroanthracenes were determined by single-crystal X-ray diffraction. The *trans* compound is monoclinic ($P2_1/c$), $a=10.539$ (5), $b=10.377$ (5), $c=11.354$ (6) Å, $\beta=127.50$ (10)°, $Z=2$; the *cis* is orthorhombic ($Pna2_1$), $a=20.482$ (5), $b=10.094$ (3), $c=9.721$ (3) Å, $Z=4$. Both structures were solved by direct methods and refined by least squares to a final R of 0.10 (*trans*) and 0.04 (*cis*). The central ring is a deformed chair in the *trans* form and a deformed boat in the *cis* form. These results establish crucial evidence for the structure of the title compounds, which had been proposed by others on a questionable basis. They allow a comparison of the conformations of the structures of the series known to date to be made.

Introduction

L'étude systématique de la réduction et de la réduction alkylante de l'anthracène et de ses dérivés par les métaux dans l'ammoniac liquide (Harvey & Arzadon, 1969; Harvey & Davis, 1969; Harvey, 1970) ou dans d'autres solvants comme le mélange THF-HMPT (Labandibar, Lapouyade & Bouas-Laurent, 1969, 1971; Lapouyade, Labandibar & Bouas-Laurent, 1971; Labandibar, 1971) repose sur la connaissance des structures des dihydro-9,10 anthracènes qui en résultent. La plupart des structures ont été déterminées par RMN et effet Overhauser nucléaire (Zieger & Gelbaum, 1972; Panek & Rodgers, 1974; Fu, Harvey, Paschal & Rabideau, 1975); quelques-unes d'entre elles ont été obtenues par radiocristallographie (Ferrier & Iball, 1954; Brennan, Putkey & Sundaralingam, 1971; Bordner, Stanford & Zieger, 1973; Stanford, 1973). La réduction silylante de l'anthracène avec Me_3SiCl conduit, entre autres, à deux bis(triméthylsilyl)-9,10 dihydro-9,10 anthracènes isomères (Petrov & Tchernycheva, 1952; Cho & Harvey, 1975; Daney, Lapouyade

& Bouas-Laurent, 1976) dont nous avons déterminé la structure cristalline et moléculaire.

Données expérimentales

Le composé *trans* cristallise par sublimation et le dérivé *cis* par un lent refroidissement de sa solution dans l'hexane. Les paramètres cristallins et les intensités des différentes réflexions ont été mesurés sur un diffractomètre automatique en utilisant la radiation $\text{Cu K}\alpha$. Les résultats sont groupés dans le Tableau 1. Les structures ont été déterminées par méthodes direc-

Tableau 1. *Données cristallographiques*

Groupe spatial	Dérivé <i>trans</i> $P2_1/c$	Dérivé <i>cis</i> $Pna2_1$
a	10,539 (5) Å	20,482 (5) Å
b	10,377 (5)	10,094 (3)
c	11,354 (6)	9,721 (3)
β	127,50 (10)°	—
Z	2	4
Nombre de réflexions	1860 dont 1560 observées	1589 dont 1276 observées
R final	0,10	0,04

Tableau 2. *Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique du dérivé *trans**

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C(1)	821 (9)	2346 (7)	5178 (9)	179 (11)	90 (7)	159 (11)	22 (14)	186 (20)	14 (14)
C(2)	1688 (10)	1915 (7)	4709 (10)	220 (14)	78 (6)	219 (15)	84 (15)	241 (25)	-5 (16)
C(3)	2102 (10)	2793 (8)	4069 (10)	194 (13)	136 (9)	197 (14)	-24 (17)	259 (24)	-95 (19)
C(4)	1721 (9)	4071 (8)	3979 (8)	177 (12)	131 (8)	144 (12)	1 (16)	215 (20)	-26 (16)
C(10)	780 (8)	5965 (6)	4661 (7)	164 (10)	88 (6)	116 (10)	15 (13)	179 (17)	32 (12)
C(12)	371 (7)	3640 (6)	5050 (8)	145 (10)	94 (6)	107 (9)	30 (12)	139 (16)	10 (12)
C(11)	922 (7)	4544 (6)	4518 (7)	141 (9)	94 (6)	105 (9)	11 (12)	143 (16)	1 (12)
Si(30)	2876 (2)	6540 (2)	6336 (2)	157 (3)	100 (2)	134 (3)	-53 (4)	174 (5)	-14 (4)
C(31)	4419 (10)	6283 (10)	6047 (11)	174 (13)	216 (15)	201 (16)	-24 (22)	225 (25)	2 (23)
C(32)	2907 (14)	8290 (11)	6696 (16)	306 (24)	164 (14)	346 (25)	-141 (28)	363 (43)	-197 (29)
C(33)	3422 (11)	5606 (10)	7973 (10)	239 (17)	212 (15)	138 (13)	-122 (25)	155 (25)	33 (21)

Tableau 3. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique du dérivé *cis*

	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
C(1)	758 (3)	6693 (5)	3994 (6)	37 (2)	121 (7)	161 (9)	12 (6)	-3 (7)	31 (14)
C(2)	965 (3)	7791 (5)	4707 (7)	44 (2)	92 (6)	238 (12)	5 (6)	27 (9)	-6 (15)
C(3)	1279 (3)	7646 (5)	5947 (8)	43 (2)	99 (6)	236 (12)	-16 (6)	27 (9)	-77 (15)
C(4)	1362 (3)	6381 (5)	6489 (6)	40 (2)	131 (7)	157 (9)	-9 (6)	-8 (7)	-41 (16)
C(5)	556 (3)	1854 (5)	6759 (6)	43 (2)	116 (6)	118 (9)	-18 (6)	8 (6)	28 (13)
C(6)	93 (3)	955 (5)	6310 (7)	49 (2)	119 (7)	214 (11)	-36 (6)	58 (9)	42 (16)
C(7)	-206 (3)	1090 (5)	5056 (7)	38 (2)	115 (7)	201 (11)	-37 (6)	0 (7)	-39 (15)
C(8)	-26 (3)	2140 (5)	4232 (6)	32 (2)	128 (7)	149 (8)	-19 (6)	7 (7)	-27 (14)
C(9)	596 (2)	4235 (4)	3709 (5)	24 (1)	102 (6)	124 (8)	4 (5)	-3 (6)	6 (12)
C(10)	1237 (2)	3909 (4)	6447 (5)	36 (2)	102 (6)	101 (6)	-8 (5)	4 (6)	0 (13)
C(11)	1156 (2)	5267 (4)	5772 (6)	27 (1)	97 (5)	128 (7)	-6 (5)	5 (6)	-13 (12)
C(12)	846 (2)	5416 (5)	4519 (6)	27 (2)	88 (6)	150 (9)	7 (5)	18 (6)	13 (13)
C(13)	442 (2)	3067 (4)	4623 (6)	24 (1)	90 (6)	134 (8)	2 (5)	0 (6)	-8 (12)
C(14)	732 (2)	2929 (4)	5922 (6)	27 (1)	88 (6)	147 (8)	3 (5)	13 (6)	-10 (12)
Si(29)	1126 (1)	3840 (1)	2143 (2)	29 (0)	117 (2)	109 (2)	-2 (2)	8 (2)	0 (4)
C(26)	2023 (2)	3895 (6)	2502 (6)	32 (2)	211 (9)	148 (10)	19 (7)	21 (7)	85 (17)
C(27)	959 (3)	5100 (7)	743 (7)	51 (3)	262 (11)	164 (10)	56 (8)	-16 (9)	127 (20)
C(28)	895 (3)	2180 (6)	1407 (8)	71 (3)	198 (10)	236 (13)	-91 (9)	103 (12)	-205 (20)
Si(30)	2095 (1)	3158 (2)	6515 (2)	32 (0)	137 (2)	125 (2)	13 (2)	-15 (2)	48 (4)
C(31)	2137 (3)	1625 (6)	5382 (7)	47 (2)	153 (8)	187 (11)	34 (7)	0 (8)	5 (16)
C(32)	2241 (3)	2666 (8)	8389 (7)	52 (2)	314 (12)	124 (9)	48 (10)	-30 (8)	79 (20)
C(33)	2729 (3)	4369 (7)	6033 (8)	31 (2)	245 (11)	251 (13)	-21 (7)	-16 (8)	55 (21)

Tableau 3 (suite)

	x	y	z	B _{iso}
H(51)	528 (19)	6761 (38)	3113 (48)	5,7
H(52)	905 (19)	8730 (43)	4276 (51)	7,1
H(53)	1451 (20)	8460 (39)	6486 (50)	7,0
H(54)	1574 (19)	6283 (40)	7448 (50)	6,0
H(58)	-238 (19)	2307 (38)	3296 (47)	5,6
H(57)	-555 (22)	427 (41)	4752 (51)	7,0
H(56)	-19 (21)	175 (42)	6900 (49)	6,6
H(55)	781 (22)	1756 (41)	7746 (55)	7,6
H(90)	1093 (20)	4114 (41)	7381 (55)	7,7
H(59)	164 (19)	4528 (37)	3299 (47)	5,9
H(126)	2288 (25)	3886 (51)	1654 (67)	13
H(136)	2204 (25)	4598 (52)	3275 (69)	12
H(146)	2146 (29)	3126 (60)	3144 (76)	17
H(127)	1086 (24)	5909 (49)	1181 (64)	10
H(137)	1249 (32)	4868 (62)	-190 (75)	15
H(147)	493 (27)	5163 (56)	523 (67)	14
H(128)	1102 (25)	1907 (50)	2181 (71)	13
H(138)	426 (26)	1990 (55)	1292 (66)	14
H(148)	1099 (27)	1886 (54)	446 (75)	13
H(131)	1976 (22)	933 (47)	5837 (64)	9,0
H(141)	1864 (25)	1749 (52)	4587 (72)	11
H(151)	2627 (25)	1454 (54)	5112 (58)	11
H(132)	1950 (25)	1722 (52)	8352 (66)	12
H(142)	2694 (24)	2390 (51)	8191 (58)	10
H(152)	2046 (24)	3496 (56)	8918 (70)	13
H(133)	3181 (25)	3744 (56)	6067 (73)	13
H(143)	2818 (25)	5088 (55)	6840 (67)	12
H(153)	2628 (28)	4704 (55)	5058 (60)	11

Les Tableaux 2 et 3 donnent les paramètres atomiques et thermiques de ces deux structures ainsi que leurs écarts types.

Conformations moléculaires

Les distances, les angles interatomiques et les angles dièdres des deux molécules sont reportés sur la Fig. 1.

On observe aucune différence notable pour les distances et angles interatomiques des noyaux dihydro-

anthracéniques. Seule mérite la mention le raccourcissement de la distance Si(30)-C(33) (1,843 Å) par rapport aux autres distances Si-C présentes sur les deux molécules (1,90 à 1,91 Å). Cependant de tels écarts ont déjà été rencontrés pour de telles liaisons (Smith & Alexander, 1963).

Pour chaque molécule les cycles aromatiques sont plans. Le cycle central possède la forme bateau pour le dérivé *cis* et la forme chaise pour le dérivé *trans* (Fig. 2). Ces deux formes sont aplaties puisque les angles dièdres maximum sont respectivement de 25,9° et de 18° (Fig. 1).

Une valeur intéressante à signaler est l'angle dièdre existant entre les plans des cycles aromatiques d'une même molécule. Pour le dérivé *cis* l'angle dièdre vaut 150° et pour le dérivé *trans* 180°. Cette dernière valeur provient du fait que la molécule située sur un centre de symétrie a les plans des deux cycles parallèles et de plus pratiquement confondus. Les atomes constituant les cycles de la molécule *trans* sont donc coplanaires à l'exception des atomes C(9) et C(10), porteurs du groupement triméthylsilyle, qui s'écartent du plan moyen de 0,2 Å et en sens opposé.

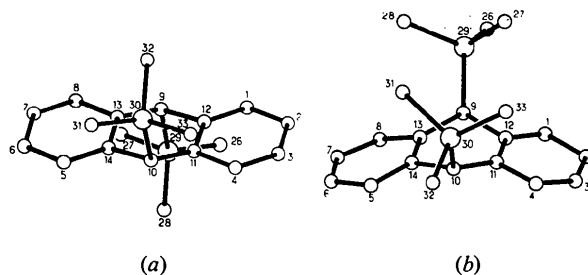


Fig. 2. Vue dans l'espace des deux molécules (a) dérivé *trans*, (b) dérivé *cis*.

Organisation des structures

La cohésion du cristal est assurée dans les deux structures par un ensemble de forces de van der Waals. La

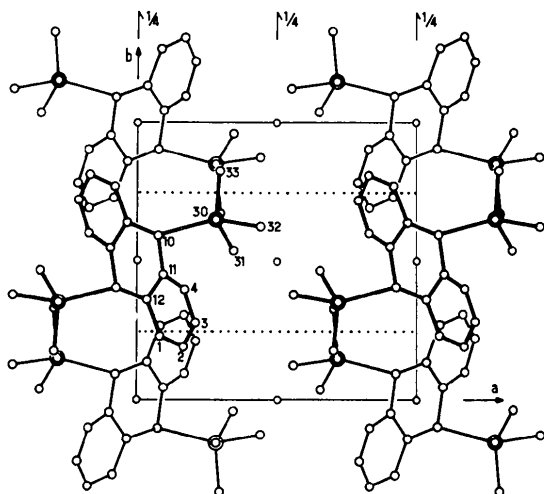


Fig. 3. Projection de la structure du dérivé *trans* selon l'axe *c*.

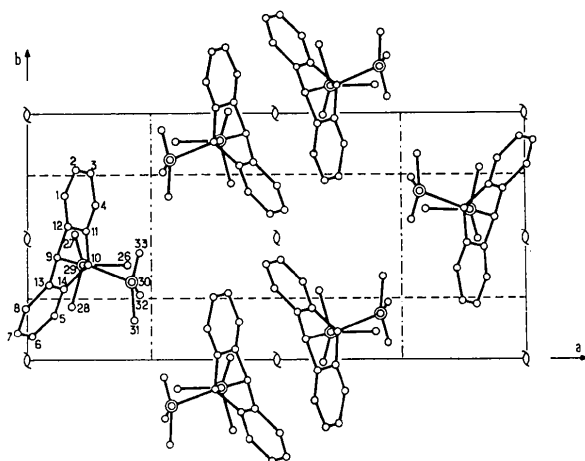


Fig. 4. Projection de la structure du dérivé *cis* selon l'axe *c*.

distance la plus courte est de 3,58 Å pour le composé *cis* et de 3,75 Å pour le composé *trans*. Les projections des deux structures montrant l'arrangement cristallin sont représentées sur les Figs. 3 et 4.

Discussion

Les résultats présents permettent la première étude comparée de deux isomères de la série du dihydro-9,10 anthracène (DHA). Nous avons repris sous forme de tableaux les principaux résultats concernant les angles dièdres des cycles aromatiques des molécules déjà étudiées (Tableau 4). Malgré le volume important des groupes SiMe_3 , l'isomère *cis* [1(*d*)] n'est pas sensiblement aplati (angle dièdre $\alpha = 150^\circ$) sans doute en raison de la grande longueur de la liaison C-Si (1,91 Å). L'angle dièdre de l'isomère *cis* de l'éthyl-9 méthyl-10 DHA (152°) est très proche de celui de 1(*d*). En revanche, l'isomère *trans* [2(*d*)] est presque plan (forme chaise du cycle central) pour minimiser la tension en *peri*. Un cas semblable a été signalé pour le tétrachloro-9,9,10,10 DHA (Yannoni, Krukoniš & Silverman, 1965). On peut constater que, au moins à l'état cristallin, l'augmentation de volume des substituants se traduit en *cis* par un léger aplatissement de la molécule, mais la déformation pour les isomères *trans* est plus intense et son sens n'est pas facile à prévoir.

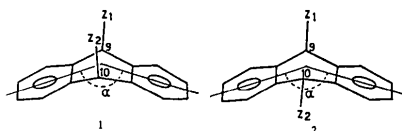
Harvey a attribué les structures de 1(*d*) et 2(*d*) (Tableau 4) (Cho & Harvey, 1975) uniquement sur la base des déplacements chimiques des protons *meso*. Cet argument n'est pas suffisamment convaincant.

Notre résultat apporte la preuve décisive de la structure ainsi que des renseignements plus précis sur la conformation et la géométrie moléculaire. La connaissance de la géométrie relative de ces deux isomères est très importante pour l'étude de leur réactivité, en particulier pour l'acidité des protons benzyliques.

Les auteurs remercient le Dr J. P. Desvergne pour l'obtention d'un cristal d'isomère *trans* par sublimation. Ils sont également très reconnaissants au professeur C. Eaborn et au Dr D. R. M. Walton pour la communication de résultats non publiés sur la préparation des isomères siliés.

Tableau 4. Angles dièdres de quelques dérivés *cis* et *trans* du dihydro-9,10 anthracène

	Z_1	Z_2	α	$d[\text{C}(9)-\text{C}(10)]$	
1(<i>a</i>)	H	H	145°		Ferrier & Iball (1954)
(<i>b</i>)	tBu	H	147		Brennan, Putkey & Sundaralingam (1971)
(<i>c</i>)	Et	Me	152	2,95 Å	Bordner, Stanford & Zieger (1973)
(<i>d</i>)	SiMe_3	SiMe_3	150	2,98	Présente étude
2(<i>e</i>)	iPr	Me	129	2,85	Stanford (1973)
(<i>d</i>)	SiMe_3	SiMe_3	180	2,97	Présente étude



Références

- BORDNER, J., STANFORD, R. H. JR & ZIEGER, H. (1973). *Acta Cryst.* B29, 313–318.
- BRENNAN, T., PUTKEY, E. F. & SUNDARALINGAM, M. (1971). *Chem. Commun.* pp. 1490–1491.
- CHO, H. & HARVEY, R. G. (1975). *J. Org. Chem.* 40, 3097–3100.
- DANEY, M., LAPOUYADE, R. & BOUAS-LAURENT, H. (1976). *J. Organomet. Chem.* A paraître.
- FERRIER, W. G. & IBALL, J. (1954). *Chem. Ind.* pp. 1296–1297.
- FU, P. P., HARVEY, R. G., PASCHAL, J. W. & RABIDEAU, P. W. (1975). *J. Amer. Chem. Soc.* 97, 1145–1153.
- HARVEY, R. G. (1970). *Synthesis*, pp. 161–172.
- HARVEY, R. G. & ARZADON, L. (1969). *Tetrahedron*, 25, 4887–4894.
- HARVEY, R. G. & DAVIS, C. C. (1969). *J. Org. Chem.* 34, 3607–3609.
- LABANDIBAR, P. (1971). Thèse 3e cycle Bordeaux.
- LABANDIBAR, P., LAPOUYADE, R. & BOUAS-LAURENT, H. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 269, 701–704.
- LABANDIBAR, P., LAPOUYADE, R. & BOUAS-LAURENT, H. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 272, 1257–1260.
- LAPOUYADE, R., LABANDIBAR, P. & BOUAS-LAURENT, H. (1971). *Tetrahedron Lett.* pp. 979–982.
- PANEK, E. J. & RODGERS, T. J. (1974). *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 6921–6928.
- PETROV, A. D. & TCHERNYCHEVA, T. J. (1952). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 84, 515–518.
- SMITH, G. S. & ALEXANDER, L. E. (1963). *Acta Cryst.* 16, 1015–1022.
- STANFORD, R. H. JR (1973). *Acta Cryst.* B29, 2849–2855.
- YANNONI, N. F., KRUKONIS, A. P. & SILVERMAN, J. (1965). *Science*, 148, 231–240.
- ZIEGER, H. E. & GELBAUM, L. T. (1972). *J. Org. Chem.* 37, 1012–1015.

Acta Cryst. (1976). B32, 2796

Neutron Diffraction Study of the Cation Ordering in $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{CuMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

BY R. E. VANDENBERGHE

Laboratory of Magnetism, University of Gent, B-9000 Gent, Belgium

E. LEGRAND AND D. SCHEERLINCK

Department of Materials Science, S.C.K.-C.E.N., B-2400 Mol, Belgium

AND V. A. M. BRABERS

Department of Physics, Eindhoven University of Technology, The Netherlands

(Received 10 March 1976; accepted 12 April 1976)

A structure refinement of the compounds $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{CuMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, based on neutron powder diffraction data, has been carried out; the degree of ordering, the cation distribution and the displacements of the ions from the ideal spinel positions are determined.

Introduction

Blasse (1966) has shown that the spinels $\text{CuMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ have interesting magnetic properties which are related to the ionic ordering of the cations on the octahedral sublattice. He reported weak superstructure reflexions in the X-ray diffraction pattern of $\text{CuMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ indicating a 1:3 octahedral ordering and suggested a similar ordering for the other compound, but no direct proof could be obtained from X-ray diffraction because of the small differences between the scattering powers of Cu and Mn. Brabers & Vandenberghe (1973) reinvestigated these materials with IR spectroscopy and, from the appearance of fine structure in the spectra, the existence of a 1:3 ordering in this compound could be proved. Moreover, from thermal expansion measurements it was deduced that the cation distribution in these compounds is temperature dependent; in particular the Cu and Mn ions follow the equilibrium $\text{Cu}^+(\text{tetr.}) + \text{Mn}^{4+}(\text{oct.}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{oct.}) + \text{Mn}^{3+}$

(tetr.) (Vandenberghe, Robbrecht & Brabers, 1973). At higher temperatures this equilibrium shifts to the right, consequently the order-disorder transition temperatures (410 and 450°C respectively) are rather low compared with those of similar ordered Li-spinels (Vandenberghe, Brabers & Robbrecht, 1974).

Neutron powder diffraction measurements were carried out on these compounds in order to refine the structure parameters, *i.e.* the cation distribution, the degree of ordering on octahedral sites and the displacements of the ions from the ideal spinel positions. The neutron diffraction technique is very well suited to studying the structure of these compounds since Cu and Mn have neutron scattering lengths of opposite sign [$b(\text{Cu}) = 0.76 \times 10^{-12}$, $b(\text{Mn}) = -0.36 \times 10^{-12}$ cm].

Experimental

Polycrystalline samples of $\text{CuMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ were prepared from co-precipitated