

Journal of Organometallic Chemistry, 188 (1980) 277–291
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REACTIVITE DES CARBANIONS BENZYLIQUES

VIII *. ETUDE DE LA STRUCTURE D'ALKYL-9 LITHIO-10 DIHYDRO-9,10 ANTHRACENES PAR RMN DU PROTON ET SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ELECTRONIQUE; INFLUENCE DU SUBSTITUANT, DU SOLVANT ET DE LA TEMPERATURE

MICHELE DANAY, HENRI BOUAS-LAURENT,

Laboratoire de Chimie Organique et ERA 167 (Photophysique et Photochimie Moléculaire), Université de Bordeaux 1, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, Cedex (France)

BERNARD CALAS, LOUIS GIRAL

Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 3, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex (France)

et NICOLE PLATZER

Laboratoire de Chimie Structurale, Bât. F. Université de Paris VI, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 19 juillet 1979)

Summary

The structure of the 9,10-dihydroanthracenyl anion and of a series of 9-alkyl-10-lithio-9,10-dihydroanthracenes (9-R-10-LiDHA, I–V where R = H, Me, Et, i-Pr, t-Bu) was studied in solution by electronic absorption spectrometry and proton magnetic resonance. Our electronic absorption results, in addition to those of other authors, show that the contact ion pairs (c.i.p.) have an absorption at $\lambda_{\max} \approx 400$ nm (I–III) and 415 nm (V) whereas the loose ion pairs (l.i.p.) absorb at $\lambda_{\max} \approx 450$ nm (I–V). In the NMR the chemical shift of the proton *para* with respect to the carbanionic center was examined as a function of solvent (THF, THF/HMPA, and in some cases ether or pure HMPA) and temperature (+20 to –40°C). The *para* proton is shielded significantly with regard to the aromatic protons of the hydrocarbon ($\Delta\delta(H_{para})$ ca. 1–1.7 ppm). The weakest shielding was observed in ether, in agreement with the existence of c.i.p. The largest shielding (THF/HMPA or pure HMPA) is in connection with the presence of l.i.p. where the negative charge is less localised at position 10. Moreover, in the same solvent, and at the same temperature, $\Delta\delta(H_{para})$ was ob-

* Pour partie VII voir réf. 7e.

served to increase with the substituent bulk, up to the point that there are only l.i.p. present. As found previously (namely for the fluorenyl anion) the l.i.p./c.i.p. ratio increases when temperature decreases. The results of this structural study allow to rationalize the protonation stereochemistry of 9-alkyl-10-lithio-9,10-dihydroanthracenes in the above-mentioned solvents.

Résumé

La structure de l'anion dihydroanthracényle et de la série des alkyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes (R-9-Li-10-DHA, I à V où R = H, Me, Et, i-Pr, t-Bu) a été étudiée en solution fluide par spectrométrie d'absorption électronique et par résonance magnétique du proton. En spectrométrie d'absorption électronique, nos résultats, confrontés à ceux d'autres auteurs, montrent que les p.i.c. (paires d'ions de contact) absorbent à $\lambda_{\max} \approx 400$ nm pour I-III et 415 nm pour V alors que les p.i.l. (paires d'ions lâches) absorbent à $\lambda_{\max} \approx 450$ nm (I-V). Le déplacement chimique du proton situé en *para* par rapport au carbone anionique a été examiné en fonction du solvant (THF, THF/HMPT et éventuellement éther ou HMPT) et de la température (+20 à -40°C). On observe un blindage ($\Delta\delta(H_{para})$) par rapport au déplacement chimique des protons aromatiques de l'hydrocarbure d'environ 1 à 1.7 ppm. C'est dans l'éther que l'on observe le plus faible blindage, ce qui est en accord avec l'existence de p.i.c. Le plus fort blindage correspond à la présence de p.i.l. où la charge est moins localisée sur le sommet 10 (dans le THF/HMPT ou le HMPT pur). De plus, dans un même solvant, comme le THF, et à la même température, on constate que $\Delta\delta(H_{para})$ augmente avec le volume du substituant jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que des p.i.l. Comme déjà trouvé par ailleurs, et notamment pour l'anion fluorényle, la proportion de p.i.l. augmente lorsqu'on abaisse la température. Les résultats de cette étude structurale permettent de rendre compte de la stéréochimie de protonation dans les différents solvants cités plus haut.

I. Introduction

Les relations entre la structure et la réactivité des carbanions ont fait l'objet de nombreuses études. Des progrès sensibles ont été réalisés grâce à l'application des méthodes physiques à la détermination de la structure de ces espèces [1]. En solution, la spectrométrie d'absorption ultraviolette et la RMN ont été utilisées pour l'examen des carbanions benzyliques, comme les polyphénylméthyles [2], le fluorényle [2h,2j,3] le diphenyl-1,3 butényle [4]. Le carbanion fluorényle est un bon modèle pour l'identification et le dosage de certaines espèces ioniques en interconversion (paires d'ions de contact (p.i.c.), paires d'ions lâches* (p.i.l.)) par spectrométrie d'absorption électronique, car leurs

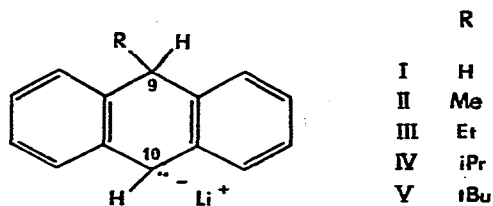
* Pour les carbanions, de nombreux auteurs ont utilisé la nomenclature de Winstein [5], qui décrit les espèces formées dans le cas de carbocations. Dans ce cas, la paire d'ions séparés par le solvant (p.i.s.s.) mérite bien son nom car le solvant solvate à la fois l'anion et le cation. Mais avec les éthers-oxydes (c'est la grande majorité des exemples) la solvatation de l'anion est négligeable. Aussi, au cours de notre étude nous préférons utiliser la nomenclature paires d'ions lâches (p.i.l.) lorsque le milieu solvant sera un éther-oxyde ou une espèce qui ne solvate pas spécifiquement l'anion.

bandes d'absorptions sont bien séparées [3a]. La même méthode a permis également la différenciation de p.i.c. et p.i.c. solvatées du carbanion diphenyl-1,3 butényle [4]. Cependant, il faut noter que les p.i.l. et les ions libres (i.l.) présentent des spectres d'absorption ultraviolette et de RMN semblables ce qui constitue une limitation pour la caractérisation des différentes espèces.

Il est dangereux de transposer directement les données d'un type de molécules à un autre, et en particulier celles du fluorényle au dihydroanthracényle et à ses dérivés alkylés, car des variations minimales de structure peuvent provoquer des modifications importantes dans la nature et la proportion des espèces en présence [6].

Dans nos publications précédentes [7] nous avons examiné systématiquement la stéréochimie de protonation, d'alkylation et de silylation d'une série de carbanions dérivés d'alkyl-9 dihydro-9,10 anthracènes (R-9-DHA). Pour tenter de l'interpréter, il était nécessaire de connaître la structure de ces carbanions en fonction du substituant (R = Me, Et, i-Pr, t-Bu) et du solvant dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour l'étude de la réactivité. Toutefois ces données s'avèreraient insuffisantes si les espèces réactives ne peuvent pas être caractérisées en raison de leur trop faible concentration (Curtin-Hammett [8]).

Plusieurs travaux partiels et sans liens entre eux ont déjà été réalisés en UV et RMN sur l'anion dihydroanthracényle et des dérivés alkylés ou dialkylés [9-11]. Ils seront discutés et leurs résultats intégrés aux nôtres. Nous rapportons ici les résultats d'une étude systématique par spectrométrie ultraviolette et par RMN du proton de la structure des alkyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes (I à V), en fonction de la taille du substituant, du solvant et de la température.



II. Résultats

(1) Spectrométrie d'absorption électronique

(a) *Préparation des échantillons.* Les spectres d'absorption électronique du t-Bu-9-Li-10-DHA ont été enregistrés à température ambiante, à des concentrations de l'ordre de 5×10^{-4} M. Les solutions sont obtenues par réaction du t-Bu-9-DHA avec le n-butyllithium, sous vide, dans les solvants appropriés. A la faible concentration en t-Bu-9-Li-10-DHA à laquelle nous avons opéré, il a été souvent nécessaire d'utiliser une quantité de n-butyllithium supérieure à la quantité stoechiométrique pour maintenir l'absorbance à une valeur suffisante ($A \approx 0.5$ à 1) car il est très difficile d'éliminer toute trace d'humidité du milieu réactionnel.

(b) *Examen des spectres.* Précédemment, Nicholls et Szwarc avaient réalisé l'étude spectroscopique du dihydroanthracényllithium et de ses dérivés méthylé (II) et éthylé (III), dans le THF, et en fonction de la température [9a] ($c \approx 3 \times$

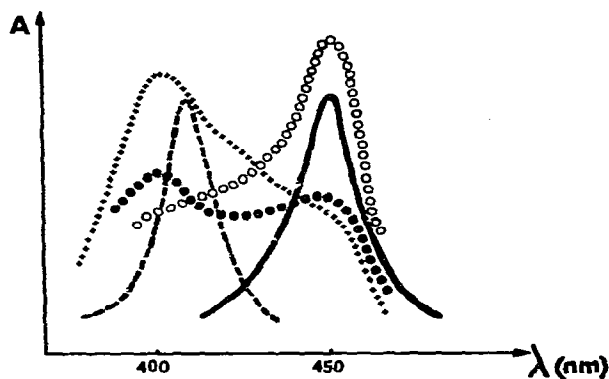


Fig. 1. Spectres d'absorption électronique des anions dihydroanthracéniques. 1. Résultats personnels: t-Bu-9-Li-10-DHA, - - - - - éther, dioxanne, cyclohexane + TMEDA; ——— THF, HMPT, éther + cryptant-[2.1.1] (20°C). 2. Résultats de Szwarc (Solvant: THF) [9a]. Li-9-DHA, + + + + (-83°C); Et-9-Li-10-DHA, ● ● ● ● (+20°C); ○ ○ ○ ○ (-45°C).

$10^{-3} M$). Les spectres correspondants sont rapportés sur la Fig. 1. Sur la même figure sont aussi représentés les spectres d'absorption que nous avons obtenus pour le t-Bu-9-Li-10-DHA (V) dans plusieurs solvants, à température ambiante.

Dans le THF, le spectre d'absorption de l'anion III présente deux pics (λ_{\max} 400 nm et 450 nm), dont les proportions varient en fonction de la température (on note la présence d'un point isobestique). L'intensité de la bande à 450 nm augmente lorsque la température passe de 20 à -45°C. Par contre, l'anion I ne présente que la bande à λ_{\max} 400 nm jusqu'à -60°C. A de plus basses températures un épaulement se développe vers 450 nm. Les variations spectrales provoquées par l'addition d'un agent complexant ont permis aux auteurs d'attribuer la bande à 400 nm à des p.i.c. et celle à 450 nm à des p.i.l.; des mesures conductimétriques ont confirmé l'absence d'i.l. dans ce cas. Les deux types de paires d'ions coexistent en quantités égales à 20°C pour l'anion III; pour l'anion II, il faut abaisser la température jusqu'à -20°C pour que les deux espèces soient en proportions égales.

Si l'on observe les spectres d'absorption de l'anion V, on note une seule bande d'absorption, relativement étroite, pour chacun des solvants étudiés, dont la position varie suivant le pouvoir solvatant du milieu. La longueur d'onde du maximum de la transition électronique se situe à 415 nm dans l'éther. L'anion présente la même fréquence d'absorption dans le cyclohexane, en présence d'une quantité stoechiométrique de TMEDA. La position de cette bande, intermédiaire entre celles observées par Nicholls et Szwarc pour les anions I-III (λ_{\max} 400 nm) [9a] et par Panek et Coll. [11] pour les sels de lithium des t-(Bu-9-Me-10-DHA et t-Bu-9-Et-10-DHA ($\lambda_{\max} \approx 442$ nm) suggère la présence de p.i.c. Les valeurs un peu différentes rapportées par les autres auteurs sont vraisemblablement dues à un effet de substituant.

Quand le solvant est le THF ou le HMPT, on note un déplacement bathochrome de la bande d'absorption de V. Le même effet est observé quand on ajoute le cryptant[2.1.1]* à la solution de V dans l'éther. La position du maximum d'absorption dans le THF (448 nm) ne varie pas lorsque la température

* Cryptant[2.2.1] = tetraoxa-4,7,13,18-diaza-1,10-bicyclo[8,5,5]eicosane.

passé de 20 à -60°C . Les travaux de Nicholls et Szwarc montrent que, dans le THF, l'anion III existe sous forme de p.i.c. et p.i.l., cette dernière espèce étant favorisée à basse température. Par contre, comme nous, Panek n'observe qu'une transition électronique pour les sels de lithium des t-Bu-9-DHA alkylés en 10 [11].

Il apparaît donc que, même à température ambiante, le t-Bu-9-Li-10-DHA existe sous forme de p.i.l. dans le THF. Dans le HMPT, ou dans la solution éther + cryptant [2.1.1] on a affaire soit à des p.i.l. soit à des ions libres. Les résultats de Szwarc, ajoutés aux nôtres, montrent une progression, de I (Li-9-DHA) à V (t-Bu-9-Li-10-DHA), dans l'influence de la taille du substituant sur le spectre d'absorption ultraviolette. Postulant que le dérivé isopropylé devait avoir un comportement intermédiaire nous n'avons pas étudié son spectre d'absorption électronique.

(2) Spectrométrie de RMN

(a) *Données de la littérature.* Antérieurement à notre étude, de nombreux travaux avaient été consacrés à la RMN des carbanions benzyliques [2b,2e,2j; 3b,3c,3e; 6b,9b,10-14], mais peu concernaient les anions dihydroanthracéniques [9b,10,11]. Nous avons regroupé dans le Tableau 1 les résultats obtenus dans cette série. Ils sont relatifs aux déplacements chimiques des protons aromatiques (et dans trois cas des protons en α du carbanion) de sels de lithium du DHA et de dérivés mono- et dialkylés.

Nicholls et Szwarc ont été les précurseurs [9b] en étudiant la RMN des anions I et III, dans le THF deutérié, à température ambiante. Le blindage des protons aromatiques de ces anions, par rapport aux protons équivalents des hydrocarbures correspondants, révèle une délocalisation de la charge négative sur les noyaux latéraux et implique un certain caractère d'hybridation sp^2 pour le carbone C_{10} ; le déblindage du proton H_{10} corrobore cette hypothèse. Le spectre RMN de III, analysé dans l'éther méthylique, a conduit Schaeffer [10] à des conclusions voisines de celles des auteurs précédents.

TABLEAU 1

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS AROMATIQUES D'ANIONS DIHYDROANTHRACÉNIQUES RELATIFS AU TMS.

| Carbanion | Solvant | T ($^{\circ}\text{C}$) | $\delta(\text{H}_Q)$ | $\delta(\text{H}_{m_1})$ | $\delta(\text{H}_{m_2})$ | $\delta(\text{H}_P)$ | $\delta(\text{H}(\text{C}_{10}^-))$ |
|-----------------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| Li-10-DHA [9b] | THF | 40 | 6.1 | 6.44 | 5.86 | 6.5 | 4.04 |
| Et-9-Li-10-DHA [9b] | THF | 40 | 6.1 | 6.44 | 5.86 | 6.5 | 4.19 |
| Et-9-Li-10-DHA [10] | Me_2O | 35 | | 5.84 | à 7 | | 3.90 |
| t-Bu-9-Me-10-Li-10-DHA [11] | Et_2O | 30 | 6.35 | 6.70 | 6.53 | 6.00 | |
| | Et_2O | -65 | 6.27 | 6.65 | 6.46 | 5.94 | |
| | THF | 30 | 6.12 | 6.48 | 6.31 | 5.72 | |
| | THF | -65 | 6.04 | 6.43 | 6.24 | 5.68 | |
| | HMPT | 30 | 6.10 | 6.48 | 6.30 | 5.72 | |
| t-Bu-9-Et-10-Li-10-DHA [11] | Et_2O | 30 | 6.41 | 6.73 | 6.60 | 6.05 | |
| | THF | 30 | 6.31 | 6.67 | 6.51 | 5.72 | |
| | HMPT | 30 | 6.10 | 6.48 | 6.30 | 5.71 | |
| t-Bu-9-Me-10-Li-10-DHA | Et_2O | 30 | 6.41 | 6.73 | 6.00 | 6.60 | |
| | THF | 30 | 6.31 | 6.67 | 5.90 | 6.51 | |
| | HMPT | 30 | 6.10 | 6.48 | 5.72 | 6.30 | |

TABLEAU 2
 DÉPLACEMENTS CHIMIQUES^a (δ en ppm) ET CONSTANTES DE COUPLAGE (J en Hz) DES PROTONS AROMATIQUES DES ANIONS I—V À 20°C

| Car. | Solvant | $\delta(H_{m_1})$ | $\delta(H_{m_2})$ | $\delta(H_O)$ | $\delta(H_P)$ | $\delta(H)(HC)^a$ | J_{op} | J_{pm_1} | J_{pm_2} | J_{om_1} | $J_{m_1m_2}$ |
|------|-----------------------|-------------------|-------------------|---------------|---------------|-------------------|----------|------------|------------|------------|--------------|
| I | THF | 6.47 | 6.50 | 6.21 | 5.97 | 7.17 | | | | | d |
| | THF/HMPT ^e | 6.19 ^b | | 5.83 | 5.55 | 7.18 | | | | | d |
| | HMPT | 6.22 ^b | | 5.86 | 5.58 | 7.23 | | | | | d |
| II | THF | 6.34 | 6.43 | 6.07 | 5.80 | 7.13 | 1.40 | 7 | 7 | 7.60 | 1.40 |
| | THF/HMPT ^e | 6.22 | 6.27 | 5.91 | 5.57 | 7.21 | 1.60 | 6.7 | 6.7 | 7.60 | 1.6 |
| III | THF | 6.30 | 6.35 | 6.02 | 5.72 | 7.07 | 1.40 | 7 | 7 | | |
| | THF/HMPT ^e | 6.27 | 6.32 | 5.99 | 5.63 | 7.19 | 1.40 | 6.40 | 7.10 | 7.80 | 1.60 |
| IV | THF | 6.36 | 6.44 | 6.12 | 5.79 | 7.16 | 1.40 | 7 | 7 | 7.60 | 1.50 |
| | THF/HMPT ^e | 6.24 | 6.33 | 6.01 | 5.63 | 7.18 | 1.40 | 6.60 | 7.20 | 8 | 1.40 |
| V | Ether | 6.65 | 6.62 | 6.27 | 6.12 | 7.14 | | | | | d |
| | THF | 6.37 | 6.34 | 6.08 | 5.74 | 7.16 | 1.4 | 6.5 | 6.9 | 8.3 | 1.5 |
| | THF/HMPT ^e | 6.29 | 6.27 | 6.04 | 5.66 | 7.18 | 1.5 | 6.5 | 6.9 | 8.3 | 1.5 |
| | HMPT | 6.30 | 6.27 | 6.04 | 5.68 | 7.22 | | | | | d |

^a Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au solvant (milieu des massifs les plus blindés pour Et₂O et THF, doublet pour le HMPT) et rapportés au TMS. ^b m_1 et m_2 non différenciés. ^c Déplacement chimique des protons aromatiques de l'hydrocarbure de départ (HC). ^d J imprécis. ^e 3 volumes/2 volumes.

Panek a mesuré, de façon plus systématique, les valeurs des déplacements chimiques des protons aromatiques des sels de lithium et de sodium des t-Bu-9-Me-10-DHA et t-Bu-9Et-10-DHA [11]. Le blindage des protons aromatiques varie en fonction du solvant, dans l'ordre suivant: HMPT \sim THF $>$ Et₂O pour les sels de lithium et HMPT $>$ THF $>$ Et₂O pour les sels de sodium. De plus, dans le HMPT, le déplacement chimique des protons est indépendant de la nature du cation. Ces observations et les données obtenues par spectroscopie d'absorption électronique amènent Panek à conclure que dans le HMPT les espèces présentes sont des ions libres ou des paires d'ions faiblement associés, alors que dans l'éther (et le THF pour les sels de sodium) ce sont des p.i.c. ou des p.i.c. solvatées. Dans le THF les sels de lithium seraient vraisemblablement des p.i.l., mais peut-être aussi des ions libres.

En considérant l'ensemble des résultats de ces auteurs nous avons noté une relation qualitative entre les déplacements chimiques des protons aromatiques et la nature de l'association interionique. Néanmoins, la généralisation de ces résultats partiels était nécessaire, notamment, comme précisé dans l'introduc-

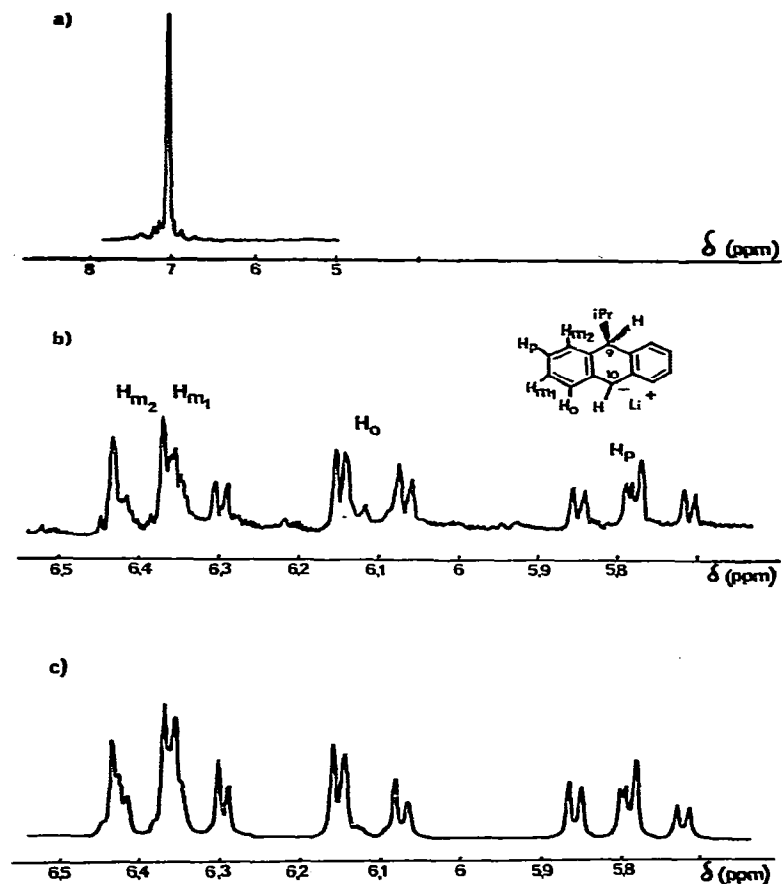


Fig. 2. (a) Spectre RMN des protons aromatiques de l'i-Pr-9 DHA (60 MHz) dans le THF, à 20°C. (b) Spectre RMN (100 MHz) des protons aromatiques de l'i-Pr-9-Li-10-DHA (IV) dans le THF, à 20°C. (c) Spectre calculé de l'i-Pr-9-Li-10-DHA dans le THF à 20°C (voir partie expérimentale).

tion, pour connaître l'effet du substituant dans la série des carbanions mono-alkylés du DHA (R = H, Me, Et, i-Pr, t-Bu).

(b) *Résultats de l'étude présente.* Les anions I–V sont préparés par action du n-butyllithium sur les dihydro-9,10 anthracènes correspondants, en solution dans les solvants appropriés ($c \approx 5 \times 10^{-2} M$). Les solvants utilisés sont essentiellement ceux qui ont été employés lors des études stéréochimiques de la protonation, de l'alkylation et de la silylation de ces carbanions: éther, THF, mélange de THF/HMPT et HMPT.

Les spectres des protons aromatiques des anions I–V se présentent sous forme de trois massifs (Fig. 2b) dans l'ordre suivant: hydrogènes en *méta* (les plus déblindés), hydrogènes en *ortho*, hydrogènes en *para*.

Par simulation des spectres de II, III et IV dans le THF, en prenant un système à 5 spins, les valeurs obtenues diffèrent peu des valeurs mesurées directement au premier ordre (voir Fig. 2c et partie expérimentale) ce qui justifie l'approximation faite.

Les déplacements chimiques des protons aromatiques des anions I–V à 20°C, et les constantes de couplage sont rassemblés dans le Tableau 2, en fonction de la nature du solvant.

Dans le Tableau 3 nous rapportons les variations des déplacements chimiques

TABLEAU 3

VARIATION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS AROMATIQUES DES ANIONS I–V EN FONCTION DE LA NATURE DU SOLVANT ET DE LA TEMPERATURE ^c

| Carbanion | Solvant | T(°C) | $\Delta\delta(H_p)$ |
|------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| I ^a | THF | 20 | 1.20 |
| | | –40 | 1.30 |
| | THF/HMPT ^d | 20 | 1.63 |
| | | –40 | 1.67 |
| | HMPT | | 1.65 |
| II ^b | THF | 20 | 1.35 |
| | | –40 | 1.50 |
| | THF/HMPT ^d | 25 | 1.65 |
| | | –40 | 1.65 |
| III ^b | THF | 20 | 1.35 |
| | | –40 | 1.45 |
| | THF/HMPT ^d | 20 | 1.55 |
| | | –40 | 1.60 |
| IV ^b | THF | 20 | 1.35 |
| | | –40 | 1.45 |
| | THF/HMPT ^d | 20 | 1.55 |
| | | –40 | 1.60 |
| V ^a | Ether | 20 | 1.02 |
| | | –40 | 1.04 |
| | THF | 20 | 1.42 |
| | | –40 | 1.48 |
| | | THF/HMPT ^d | 20 |
| | | –40 | 1.56 |
| | HMPT | 20 | 1.54 |

^a Mesures effectuées sur un spectromètre HA 100. ^b Mesures effectuées sur un spectromètre A60. ^c Variations du déplacement chimique des protons par rapport à l'hydrocarbure correspondant. ^d 3 volumes/2 volumes.

des protons aromatiques, entre 20 et -40°C , par rapport aux hydrocarbures correspondants. L'emploi de solvants non deutériés ne nous a pas permis de déterminer le déplacement chimique du proton en α du carbanion.

III. Discussion

Plusieurs auteurs ont attribué les variations des déplacements chimiques des protons aromatiques des anions, en fonction de la nature du solvant et du cation, à un changement dans la distribution des électrons π de la paire d'ions, et établi des corrélations empiriques [2e,2i,2j,3b,3e,12,13,14,15]. Mais, comme l'a fait remarquer Streitwieser [1d] ces relations sont sujettes à caution. En effet les déplacements chimiques considérés sont relatifs soit au TMS, soit au benzène, soit à l'hydrocarbure correspondant. Or l'effet du cation et de son solvant associé sur le déplacement chimique des protons du carbanion doit être différent de l'effet du solvant sur le déplacement chimique des protons du composé de référence. De plus le blindage des protons de l'anion doit également être influencé par la distance du cation au noyau, et par l'orientation du solvant autour du cation et ce facteur a été en général négligé [1d].

C'est pourquoi nous nous référerons uniquement aux variations du déplacement chimique des protons *para* ($\Delta\delta(\text{H}_{para})$). Ceux-ci sont les plus éloignés du site d'association dans la paire d'ions d'où moins directement affectés que les protons *ortho* et *méta* par les éventuels changements de la géométrie moléculaire; nous admettrons que leur déplacement chimique sera principalement déterminé par la variation de la charge.

La RMN du ^{13}C nous aurait sans doute apporté des informations supplémentaires grâce à la grande sensibilité de la constante de couplage $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ à l'hybridation de l'atome de carbone anionique [15]. Néanmoins il eût été difficile d'en déduire une évaluation quantitative de la densité de charge car $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ est une fonction complexe de plusieurs facteurs [1d,2c,16].

Malgré le caractère qualitatif du critère choisi ($\Delta\delta(\text{H}_{para})$) il est porteur d'information dans le cas d'une série.

Nous envisagerons successivement l'influence de la nature du solvant, de la température et du substituant sur la variation du déplacement chimique du proton *para*, par rapport à celui de l'hydrocarbure de départ, et nous essaierons d'interpréter ces données par la nature des espèces ioniques en présence.

(1) Influence du solvant

L'examen du Tableau 2 montre que les protons *para* des carbanions subissent un blindage dans l'ordre $\text{HMPT} \approx \text{HMPT} + \text{THF} > \text{THF} > \text{Et}_2\text{O}$. Il est connu que plus l'association cation métallique-anion est forte, plus la délocalisation de la charge électronique est faible, donc le déplacement chimique des protons aromatiques vers les champs forts est moins important [2j,3b,3e,11]. Dans le cas présent, à partir des valeurs des déplacements chimiques des protons H_{para} on peut estimer que la force de l'association interionique varie dans le sens $\text{Et}_2\text{O} > \text{THF} > \text{THF}/\text{HMPT} \approx \text{HMPT}$. Ce résultat est conforme à ce qui est bien connu [11].

(2) Influence de la température

Nous considérons les variations de déplacements chimiques des protons *para*

(H_p) pour chaque solvant. Notons que entre 20 et -40°C l'allure du spectre ne varie pas: seul un déplacement de l'ensemble des massifs vers les champs forts est observé.

(a) *Ether*. Les données obtenues pour l'anion V (Fig. 3), dans l'éther, montrent que l'abaissement de la température a une influence négligeable sur le déplacement chimique des protons ($\Delta\delta \approx 0.02-0.03$ ppm), ce qui suggère l'existence d'une seule espèce carbanionique. Comme le blindage des protons *para* de V par rapport aux protons aromatiques du composé de départ est relativement faible, il s'agit vraisemblablement de p.i.c., ou d'agrégats, ou des deux.

(b) *THF*. Dans le THF, la variation de déplacement chimique du proton *para*, entre 20 et -40°C , est de 0.10 ppm pour l'anion I, 0.15 ppm pour II, 0.09 ppm pour III et IV et 0.06 ppm pour V. Le blindage observé est lié vraisemblablement à une augmentation de la charge en *para*, donc à une plus grande délocalisation électronique sur les noyaux latéraux. Cette variation de $\delta(H_p)$ paraît traduire l'évolution du système de p.i.c. (plus ou moins solvatées) vers des p.i.l., pour les anions II-V.

Pour l'anion I, le spectre d'absorption électronique révèle l'apparition de p.i.l. seulement à partir de -63°C , pour une concentration de l'ordre de $3 \times 10^{-3} M$. Il semble donc qu'il n'existe que des agrégats ou des p.i.c. à la concentration de $5 \times 10^{-2} M$ utilisée pour l'étude RMN et que le blindage observé ($\delta(H_p)$ 0.10 ppm) puisse traduire l'évolution du système vers des p.i.c. solvatées.

(c) *THF + HMPT; HMPT PUR*. L'effet de la température sur le déplacement chimique du proton H_p est peu sensible ($\Delta\delta \leq 0.05$ ppm) entre 20 et -40°C , alors que le blindage par rapport à l'hydrocarbure de départ est important. Ceci traduit l'absence de p.i.c. dans ces deux milieux, même à température ambiante, donc suggère la présence de p.i.l. dans le THF + HMPT et peut-être d'un mélange de p.i.l. et d'i.l. dans le HMPT pur.

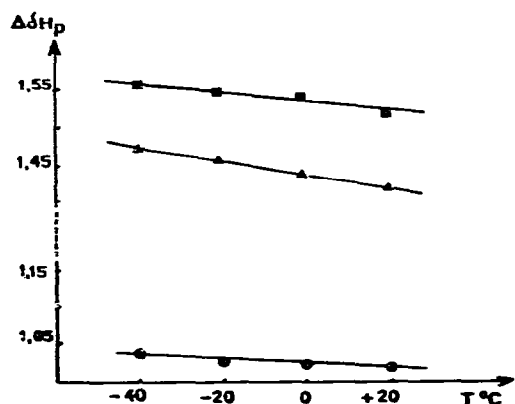


Fig. 3. Variations du déplacement chimique du proton H_p de l'anion V dans l'éther (●), le THF (▲), et le THF + HMPT (■).

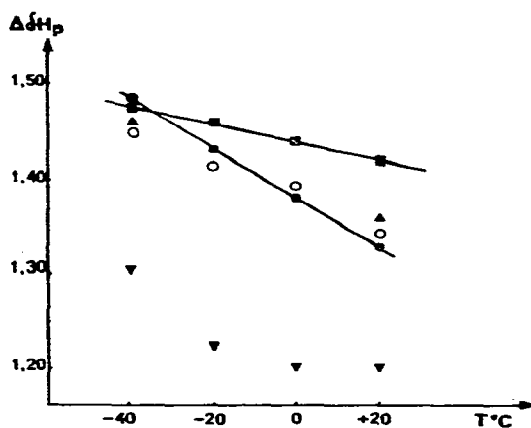


Fig. 4. Variations du déplacement chimique du proton H_p des anions I (▼), II (●), III (○), IV (▲), et V (■) dans le THF.

(3) Influence de la taille du substituant

Dans le THF, pour une température donnée, les protons H_p de l'anion I subissent un déplacement vers les champs forts moins important par rapport à l'hydrocarbure que ceux des anions substitués II, III, IV, V (Tableau 2 et Fig. 4). Alors que le proton H_p de I subit un blindage de 1.20 ppm, à 20°C, le proton équivalent de V par exemple est déplacé de 1.42 ppm vers les champs forts. Cette variation de $\delta(H_p)$ traduit une interaction anion-cation d'autant plus faible que le substituant est plus gros.

Cet effet de substituant disparaît par l'addition d'un solvant fortement complexant, le HMPT.

On retrouve la même tendance par spectroscopie ultraviolette mais à des concentrations qui sont de 10 à 100 fois plus faibles (voir Résultats). Ainsi à 20°C, dans le THF, I et V présentent respectivement une seule bande d'absorption. Celle de I (λ 400 nm) est caractéristique des p.i.c. et celle de V (λ 450 nm) des p.i.l., comme nous l'avons vu plus haut. Si nous nous référons aux spectres UV de la Fig. 1 nous constatons que la proportion de p.i.l. dans un même solvant et à la même température croît avec la taille du substituant, si bien que pour l'anion V, à cette concentration, il n'y aurait que des p.i.l. (ou des i.l.).

Pour l'expliquer, nous reprendrons ici l'argumentation développée par Szwarc à propos de I et III [9a].

Il est vraisemblable que comme le dihydroanthracène, l'anion I vibre rapidement autour d'une configuration plane, entraînant avec lui le cation. Ce mouvement doit être défavorisé quand le cation est coordonné au solvant. En effet l'augmentation de l'énergie libre du système résultant d'une moindre mobilité du cation entouré de son cortège de molécules de solvant, doit déplacer l'équilibre vers la formation de p.i.c. Ce facteur, défavorable à la formation des p.i.l., doit être moins important dans les anions substitués, dans la mesure où, comme les alkyl-9-DHA de départ ils occupent une conformation privilégiée, avec le substituant en position axiale [17,18].

Lors de l'addition d'un solvant complexant (HMPT) au THF, de même que lorsque I est en solution dans le HMPT pur, la formation de p.i.l. est favorisée. Dans ce cas le gain d'énergie apporté par la coordination est suffisamment élevé pour compenser la perte d'énergie attractive anion-cation de la p.i.c. Les résultats observés pour II, III et IV confirment cette hypothèse.

IV. Conclusion

Comme nous l'avons déjà mentionné, le déplacement chimique des protons des carbanions rend compte de la densité électronique mais d'autres facteurs interviennent aussi. Il est donc difficile de traduire en termes quantitatifs la répartition des charges dans l'anion.

Dans la série dihydroanthracénique étudiée, la nature de l'association interionique est fortement liée à la nature du solvant. Par ailleurs dans un milieu de pouvoir solvatant moyen, comme le THF, le rôle du substituant et de la température sont importants.

Ainsi, dans l'éther, le t-Bu-9-Li-10-DHA est sans doute sous forme de p.i.c. et d'agrégats (selon la concentration), alors que dans le THF et les mélanges THF + HMPT, éther + cryptant[2.1.1] on est surtout en présence de p.i.l. Dans le

TABLEAU 4
 DEPLACEMENTS CHIMIQUES (δ en ppm) ET CONSTANTES DE COUPLAGE (J en Hertz) CALCULES, A 20°C.

| Anion | Solvant | $\delta(H_0)$ | $\delta(H_{m1})$ | $\delta(H_p)$ | $\delta(H_{m2})$ | J_{op} | J_{pm1} | J_{pm2} | J_{om1} | J_{m1m2} | $J_{m2H_{10}}$ |
|-----------------------|----------|---------------|------------------|---------------|------------------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|----------------|
| Mg-9-LA-10-DHA (II) | THF | 6.07 | 6.31 | 5.81 | 6.43 | 1.40 | 6.90 | 6.90 | 7.60 | 1.30 | 0.8 |
| Et-9-LA-10-DHA (III) | THF | 6.01 | 6.27 | 5.72 | 6.30 | 1.40 | 6.90 | 6.90 | 7.60 | 1.40 | 0.8 |
| i-Pr-9-LA-10-DHA (IV) | THF | 6.10 | 6.35 | 5.78 | 6.38 | 1.40 | 6.90 | 7 | 7.70 | 1.30 | 0.8 |
| Et-9-LA-10-DHA (III) | THF/HMPT | 5.94 | 6.20 | 5.58 | 6.28 | 1.40 | 6.90 | 7 | 7.60 | 1.40 | 0.8 |

HMPT il existe vraisemblablement une forte proportion d'ions libres, non différenciés spectroscopiquement des p.i.l.

Dans le THF l'équilibre p.i.c. \rightleftharpoons p.i.l. est lié à l'encombrement du substituant en 9, l'augmentation du volume du groupe alkyle favorisant la formation des p.i.l. A température ambiante, alors que I est à l'état de p.i.c., V forme surtout des p.i.l. Pour un même substituant, la formation des p.i.l. est également favorisée par l'abaissement de la température. Les données obtenues nous permettent, notamment par comparaison avec celles du fluorényllithium, d'avoir une idée assez précise de la structure des carbanions dihydroanthracéniques.

Le blindage important des protons aromatiques des dérivés I, II, III, IV et V par rapport aux protons correspondants des hydrocarbures, indique une délocalisation de la charge négative sur les noyaux latéraux. Malgré l'absence de données sur le degré d'hybridation du carbone 10, il est possible, par analogie [2b,2i,3b,9b,10] de lui attribuer une hybridation proche de sp^2 . L'ensemble de nos résultats suggère un aplatissement de la molécule, variable selon la nature du substituant, du solvant et de la température.

Par ailleurs, dans le complexe fluorényllithiumbisquinuclidine à l'état cristallin [19], le lithium est situé au dessus du plan du noyau de telle sorte qu'il complète sa couche électronique par solvatation avec les électrons π des cycles voisins. Une position similaire du cation peut être envisagée pour les lithiens dihydroanthracéniques dans les milieux peu solvatants (éther, dioxanne, cyclohexane + TMEDA). Le cation Li^+ , solvate par les noyaux aromatiques, doit se trouver en position équatoriale, c'est à dire en "trans" par rapport au groupe alkyle. Une étude radiocristallographique permettrait de situer le cation lithium, mais jusqu'ici les cristaux obtenus n'ont pas pu être analysés complètement.

Néanmoins les résultats stéréochimiques observés lors de la protonation et de l'alkylation de ces carbanions [7a,7b,7d,7e] sont en accord avec les structures proposées.

Partie expérimentale

Méthodes générales

Les spectres d'absorption électronique ont été obtenus sur un spectromètre enregistreur Beckman DK 2A pour les mesures réalisées à 20°C, et sur un Beckman ACTA MIV pour les études effectuées entre 20 et -60°C.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur les spectromètres Varian HA100, XL100 ou A60, ces deux derniers étant équipés d'une sonde à température variable. Pour chaque étude nous avons pris le solvant de l'anion comme référence interne, après avoir contrôlé les variations de déplacements chimiques de son spectre, par rapport au TMS, en fonction de la température.

Matières premières

Le THF a été purifié suivant le processus que nous avons déjà décrit [7c].

Avant l'emploi, il est à nouveau distillé sous pression réduite en présence de sodium et d'anthracène. Le HMPT est séché et distillé sur CaH_2 avant utilisation. L'éther, le cyclohexane et la TMEDA sont distillés sous pression réduite immédiatement avant leur utilisation.

La concentration du n-butyllithium dans l'hexane (Merck) a été déterminée

suivant la méthode de double titration de Gilman [20].

Le dihydro-9,10 anthracène commercial (Fluka) est purifié par recristallisation dans l'éthanol.

Alkyl-9 dihydro-9,10 anthracènes. Ils sont obtenus par réduction des alkyl-9 anthracènes correspondants:

Les méthyl-9, éthyl-9 et isopropyl-9 anthracènes sont préparés selon la méthode de Krollpfeiffer et Branscheid [21]. Pour le t-butyl-9 anthracène nous avons suivi le mode opératoire de Parish et Stock [22], sans excès de P_2O_5 pour la déshydratation.

Les alkyl-9 anthracènes sont réduits par le sodium dans un mélange THF/HMPT, comme décrit dans un mémoire précédent [7c].

Préparation des solutions anioniques

(a) *Spectrométrie d'absorption électronique.* Les solutions sont préparées dans un ballon sur lequel est fixée latéralement une cellule en quartz de 0.1 cm d'épaisseur. Le ballon est muni d'un robinet "Rotaflo" et est adaptable à une rampe à vide.

Dans une boîte à gants rigoureusement anhydre, sous atmosphère d'argon, on introduit le t-Bu-9-DHA (1.4 mg; 0.6×10^{-5} mol) dans le ballon; puis on ajoute le n-butyllithium en solution dans l'hexane (1.6 N; 0.05 ml; 0.6×10^{-5} mol) à l'aide d'une seringue. Le ballon est ensuite fixé sur une rampe à vide: sous pression réduite ($<10^{-4}$ torr) on élimine l'hexane, puis on amène dans le ballon le solvant choisi (~ 10 ml) préalablement purifié. Pour l'addition de TMEDA, de cryptant[2.1.1] ou de HMPT on opère comme pour l'addition du n-butyllithium.

Remarque: Le cryptant[2.1.1] est très visqueux. Nous l'avons solubilisé dans l'éther pour faciliter son addition (la solution, de concentration connue, est conservée en présence de tamis moléculaire, sous argon).

Quand tous les produits sont introduits dans le ballon, le mélange est soigneusement dégazé par la méthode de gel et dégel (3 cycles). Puis la solution est agitée, à température ambiante, jusqu'à obtention de la couleur rouge caractéristique de l'anion. Une quantité suffisante est ensuite transvasée dans la cellule de quartz pour l'enregistrement du spectre d'absorption.

(b) *Spectrométrie de RMN.* La préparation de l'anion ($c \approx 5 \times 10^{-2}$ M) est réalisée dans les conditions précédemment décrites, la cellule de quartz étant remplacée par un tube RMN. Lorsque la solution anionique est obtenue, on fait passer une partie de cette solution dans le tube RMN et celui-ci est ensuite scellé.

Les spectres RMN sont enregistrés entre 20 et -40°C (par intervalles de 20°C). Nous avons vérifié que leur analyse au premier ordre donnait des résultats en accord avec les spectres calculés sur un appareil Bruker WP 80, en utilisant le programme de simulation et itération ITRCAL. Pour ce calcul un système à 5 spins a été utilisé pour tenir compte d'un faible couplage en H_{m2} et un autre proton de la molécule, vraisemblablement H_{10} . Les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage calculées pour les anions II, III et IV sont rapportées dans le Tableau 4.

Remerciements

Nous remercions vivement le Dr. René Lapouyade pour l'intérêt qu'il a manifesté pour cette étude et ses précieuses suggestions.

Bibliographie

- 1 (a) M. Szwarc, *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Wiley-Interscience, New-York, 1968; (b) M. Szwarc, *Ions and Ions Pairs in Organic Reactions*, Vol. 1, Wiley-Interscience, New-York, 1972; (c) idem, Vol. 2, 1974; (d) J.R. Murdoch et A. Streitwieser, *Intra-Science Chem. Rept.*, 7 (1973) 45 (Congrès de Cape Cod, U.S.A., 1973); (e) T.E. Hogen-Esch, dans V. Gold et D. Bethell (Réd.), *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 15, Academic Press, Londres, 1977, p. 153; (f) A.P. Marchand et R.E. Lehr, *Pericyclic reactions*, Vol. I, Academic Press, New-York, 1977 p. 199; (g) A.G. Abatjoglou, E.L. Eliel et L.F. Kuyper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8262.
- 2 (a) B. Menon et E. Buncl, *J. Organometal. Chem.*, 159 (1978) 357; (b) R. Waak, M.A. Doran, E.B. Baker et G.A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1272; (c) L.D. McKeever et R. Waak, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 145; (d) R. Waak, L.D. McKeever et M.A. Doran, *Chem. Commun.* (1969) 117; (e) K. Takahashi, Y. Kondo et R. Asami, *Org. Magn. Resonance*, 6 (1974) 580; (f) D. O'Brien, C.R. Russel et A.J. Hart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7427; (g) D.H. O'Brien, A.J. Hart et C.R. Russel, *ibid.*, 97 (1975) 4410; (h) D.H. O'Brien, C.R. Russel, A.J. Hart, *ibid.*, 101 (1979) 633; (i) V.R. Sandel, H.H. Freedman, *ibid.*, 85 (1963) 2328; (j) J.B. Grutzner, J.M. Lawlor, L.M. Jackman, *ibid.*, 94 (1972) 2306.
- 3 (a) J. Smid, in M. Szwarc (Réd.), *Ions and Ions Pairs in Organic Reactions*, Vol. 1, Wiley, Interscience, New York, 1972, pages 85—150 et réf. citées; (b) J.A. Dixon, P.A. Gwinner et D.C. Lini, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1379; (c) T. Schaefer et W. Schneider, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 966; (d) R.H. Cox, E.G. Janzen et J.L. Gerlock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5906; (e) R.H. Cox, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 2649; (f) R.H. Cox, H.W. Terry Jr. et L.W. Harrison, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3297.
- 4 J.W. Burley et R.N. Young, *J. Chem. Soc. B*, (1971) 1018.
- 5 S. Winstein, E. Clippinger, A.E. Fainberg et G.C. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 2597.
- 6 (a) L.L. Chan et J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4654; (b) M.M. Exner, R. Waak et E.C. Steiner, *ibid.*, 95 (1973) 7009.
- 7 (a) R. Lapouyade, M. Mary, H. Bouas-Laurent et P. Labandibar, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) C25; (b) M. Daney, R. Lapouyade, M. Mary et H. Bouas-Laurent, *ibid.*, 92 (1975) 267; (c) H. Bouas-Laurent, M. Daney, R. Lapouyade, C. Lang, N. Platzter et J.J. Basselier, *ibid.*, 118 (1976) 233; (d) M. Daney, R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 783; (e) M. Daney et R. Lapouyade, *J. Organometal. Chem.*, 172 (1979) 385.
- 8 E.L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, New-York, 1962, p. 238.
- 9 (a) D. Nicholls et M. Szwarc, *Proc. Roy. Soc., A*, 301 (1967) 223; (b) 301 (1967) 231.
- 10 D.J. Schaeffer, Thèse University of New York, 1970. *Ann. Arbor. Michigan, U.S.A.*, No. 70-12, 963.
- 11 E.J. Panek et T.D. Rodgers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6921.
- 12 F.J. Kronzer et V.R. Sandel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5750.
- 13 G. Pastor, B. Calas, B. Brun et L. Giral, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, (1973) 1159.
- 14 G. Fraenkel, R.E. Carter, A. McLachlan et J.M. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5846.
- 15 D.H. O'Brien, C.R. Russel et A.J. Hart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7427.
- 16 J.B. Stothers, in A.T. Blomquist et H. Wasserman (Réd.), *Carbon-13 NMR Spectroscopy* Academic Press, New-York, 1972.
- 17 R. Lapouyade et P. Labandibar, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1589.
- 18 A.W. Brinkmann, M. Gordon, R.G. Harvey, J.B. Stothers et A.L. Ternay Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5912.
- 19 J.J. Brooks, W. Rhine et G.D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7339.
- 20 H. Gilman, *Organic Reactions*, Vol. 8, Wiley, New-York, 1954, p. 286.
- 21 K. Krollpfeiffer et F. Branscheid, *Ber.*, 56 (1923) 1617.
- 22 R.C. Parish et L.M. Stock, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 4265.