

REACTIVITE DES CARBANIONS BENZYLTIQUES

VI*. STRUCTURE ET REACTIVITE DU TRIMETHYLSILYL-9 DIHYDRO-9,10 ANTHRACENE; PREPARATION DES BIS(TRIMETHYLSILYL)-9,9 ET TRIMETHYLSILYL-9 ALKYL-9 DIHYDRO-9,10 ANTHRACENES

MICHELE DANNEY, BRIGITTE LABRANDE, RENE LAPOUYADE et
 HENRI BOUAS-LAURENT*

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

(Reçu le 24 avril 1978)

Summary

The structure of 9-trimethylsilyl-9,10-dihydroanthracene (Me_3SiDHA) has been studied by NMR; the coupling constants of the three 9,10 protons do not change at between 25 and 90°C (ABM spectrum; $J_{AB} \approx 18.2$; $J_{AM} \approx 1.2$; $J_{BM} \approx 0.3$ Hz in toluene- d_8), indicating that the Me_3Si group prefers the quasi axial position. In the presence of BuLi in THF, Me_3SiDHA reacts with Me_3SiCl to yield three new products: 9,9-bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydroanthracene (II_d) (major), (9,10-dihydroanthracen-9-yl)dimethylsilyl(trimethylsilyl)methane (V) and (9-trimethylsilyl-9,10-dihydroanthracen-9-yl)dimethylsilyl(trimethylsilyl)methane (VI) together with the known 9,10-bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydroanthracene (*cis* and *trans*). The carbanion of Me_3SiDHA can also be alkylated (alkyl = Me, Et, *i*-Pr) to the new 9,9-disubstituted derivatives: 9- Me_3Si -9-alkyl-DHA.

The formation of the carbanion of Me_3SiDHA has been investigated and reveals a competition in the abstraction by the base of H_9 and H_{10} ; the latter is less crowded but the 9-carbanion is stabilized by the vicinity of the silicon atom. The carbanion obtained from Me_3SiDHA reacts exclusively at C(9) with D_2O . A study of the alkylation of 9-trimethylsilyl-9-deuterio-9,10-dihydroanthracene shows that the generation of the 10-carbanion is followed by a 1,4 hydrogen rearrangement which yields the 9-carbanion. The mechanism is discussed and the roles of Me_3Si and *t*-Bu are compared in the DHA series.

* Pour la partie V, voir réf. 17.

Résumé

La conformation du triméthylsilyl-9 dihydro-9,10 anthracène (Me_3SiDHA) a été étudiée par RMN. Les trois protons fixés sur les sommets 9 et 10 forment un spectre ABM dont les constantes de couplage ($J_{AM} \approx 1.2$; $J_{BM} \approx 0.3$; $J_{AB} \approx 18.2$ Hz; solvant: toluène- d_6) ne varient pas entre 25 et 90°C. Ceci indique que le groupe Me_3Si occupe préférentiellement une position quasi axiale. En présence de BuLi, dans le THF, $\text{Me}_3\text{Si DHA}$ réagit sur $\text{Me}_3\text{Si Cl}$, pour donner naissance à trois produits nouveaux: le bis(triméthylsilyl)-9,9 dihydro-9,10 anthracène (II_d) (majoritaire), le (dihydro-9,10 anthracényl)-9 diméthylsilyltriméthylsilylméthane (V) et le (triméthylsilyl-9 dihydro-9,10 anthracényl)-9 diméthylsilyltriméthylsilylméthane (VI) accompagnés des isomères *cis* et *trans* (déjà connus) du bis(triméthylsilyl)-9,10 dihydroanthracène. Le carbanion de $\text{Me}_3\text{Si DHA}$ peut également subir une alkylation qui conduit aux dérivés 9,9 disubstitués: $\text{Me}_3\text{Si-9 alkyl-9 DHA}$ où alkyle = Me, Et, *i*-Pr.

La rigidité conformationnelle de Me_3SiDHA suggère que la base arrache plus facilement le proton en 10 (plus dégagé) mais la substitution en 9 implique la formation du carbanion en 9, qui reçoit un surcroît de stabilisation de l'atome de silicium voisin. Sous l'action de D_2O , le carbanion de $\text{Me}_3\text{Si DHA}$ est deutérié exclusivement en 9. L'étude de l'alkylation du triméthylsilyl-9 deutério-9 dihydro-9, 10 anthracène a permis de mettre en évidence la formation, partielle, du carbanion en 10 suivie d'une transposition [1,4] d'hydrogène qui engendre le carbanion en 9. L'ensemble de ces résultats est discuté et le rôle de Me_3Si comparé avec celui de *t*-Bu.

I. Introduction

Nous avons rapporté, dans une publication antérieure [1], l'étude stéréochimique de la silylation d'alkyl-9-lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes (R-9 Li-10 DHA) et montré que les produits sont principalement de configuration *cis*. Dans nos conditions opératoires il nous a été impossible d'isoler les isomères *trans* à cause de leur trop faible concentration. Or leur préparation s'avérait nécessaire pour attribuer avec certitude les configurations par comparaison des données spectrales des deux isomères. Nous avons pensé que par analogie avec l'alkylation du tertio-butyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracène [2,3] qui conduit à de fortes proportions de dérivés *trans* disubstitués, le triméthylsilyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracène ($\text{Me}_3\text{Si-9 Li-10 DHA}$) pourrait engendrer les isomères *trans* attendus.

Cependant, il se posait un problème de régiosélectivité pour la métallation de $\text{Me}_3\text{Si-9 DHA}$ (I); dans le cas de *t*-Bu-9 DHA, le groupe *t*-Bu dirige la métallation en 10 parce que, figé en position axiale (la moins encombrée) [10] il ne laisse disponible en 9 que la position équatoriale dont l'hydrogène est moins acide pour des raisons stéréoélectroniques. De plus, dans nos conditions un carbanion est déstabilisé par un group alkyle en α [4] mais stabilisé par un groupe triméthylsilyle [5]. Enfin, la longueur de la liaison C—Si, beaucoup plus grande que celle de la liaison C—C, permet peut-être au groupe Me_3Si d'adopter en partie la position équatoriale, donc l'arrachement plus facile de l'hydrogène en 9 qui est alors axial.

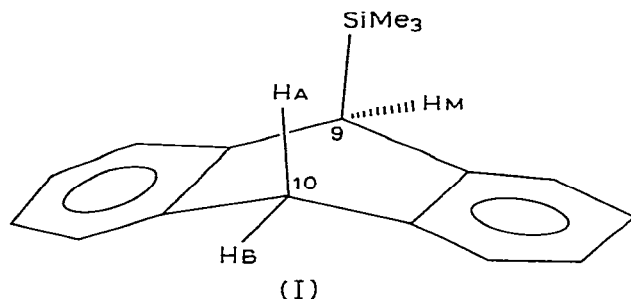
Effectivement, l'alkylation et la silylation de l'anion de I (A) ont conduit à des dérivés 9-9 disubstitués. Nous décrivons leur préparation et l'établissement de leur structure. Nous rapporterons aussi l'étude de la conformation de Me₃Si-9 DHA et celle de la structure de son anion qui nous a permis de montrer qu'il se produit une transposition [1,4] d'hydrogène au sein de celui-ci.

II. Résultats

1. Etude de la structure de I

Le composé I [8] est préparé à 0°C, dans le THF, par action de Me₃SiCl sur le lithio-9 DHA, avec un rendement de 90%. Sa conformation a été déduite de son spectre RMN, par comparaison avec celui du t-Bu-9 DHA bien connu [9]. Dans le chloroforme deutérié les 2H^β benzyliques en 10 apparaissent * sous forme d'un signal unique à δ 3.80 ppm. Cette observation a laissé supposer à certains auteurs [6] que la conformation du Me₃Si-9 DHA était sensiblement plane. Or, en utilisant du benzène deutérié ou du toluène deutérié comme solvants le spectre RMN des H en 10 se présente sous la forme d'un spectre AB (J_{AB} 18.2 Hz). Par double résonance, en irradiant les protons aromatiques, on met en évidence les couplages entre les protons *méso*. La constante de couplage J 1.2 Hz est en accord avec un couplage H_{ax}—H_{eq} et J 0.3 Hz avec un couplage H_{eq}—H_{eq} [10–12]. Ces valeurs permettent d'attribuer une conformation moyenne dans laquelle le groupe Me₃Si, volumineux, occupe la position axiale.

SCHEMA 1. Spectre RMN des trois protons *méso* (ABM) de Me₃Si-9 DHA (I) (δ, ppm): H_A 3.83; H_B 3.59; H_M 3.33; J (Hz): J_{AB} 18.2; $J_{AM} \approx 1.2$; $J_{BM} \approx 0.3$. (solvant, C₆D₆); température, 25°C.



Entre 25 et 90°C il n'intervient aucune variation notable des constantes de couplage (solvant: toluène deutérié); seul un léger glissement du spectre ABM des protons *méso* vers les champs faibles est observé. Dans cet intervalle de température, le cycle central conserve donc la même conformation moyenne où le groupe Me₃Si occupe la position axiale.

2. Alkylation de I

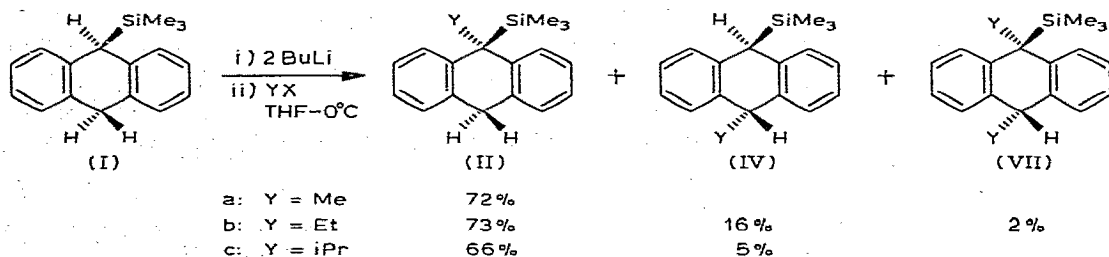
En présence de n-butyllithium (1 éq.), dans le THF, I ($\approx 10^{-2}$ M) réagit avec les halogénures d'alkyle (YX = MeI, EtBr, i-PrI) pour donner exclusivement les triméthylsilyl-9 alkyl-9 DHA correspondants (Y = Me (IIa), Et (IIb), i-Pr (IIc)). Le rendement varie entre 40 et 60% indépendamment de la nature du groupe alkyle. Le milieu réactionnel étant particulièrement sensible à toute trace d'agent

* Spectre enregistré à 60 MHz.

protonant nous avons utilisé 2 éq. de *n*-butyllithium afin d'améliorer le rendement en II car la purification de ces composés était délicate. Le pourcentage de substitution est de l'ordre de 60 à 70% dans les meilleures conditions expérimentales (Tableau 1). L'existence éventuelle de réactions d'élimination pouvait expliquer que les rendements en II ne puissent atteindre des valeurs supérieures. Afin de le vérifier nous avons déterminé le pourcentage d'oléfine formée avec des halogénures primaire et secondaire (bromo-1 octane et bromo-2 octane). Les expériences ont été menées sur environ 0.35×10^{-3} mol de I et un équivalent de *n*-butyllithium, à 20°C. Le dosage par CPV de l'octène-1 et de l'octène-2 formés permet de mettre en évidence 7% d'élimination avec l'halogénure primaire et 19% avec l'halogénure secondaire.

Notons, lors de l'éthylation, la formation de l'isomère *trans* substitué en 10 (IVb), et d'un dérivé trisubstitué: le triméthylsilyl-9 diéthyl-9,10 DHA (VII), en faible quantité. Quand Y = *i*-Pr on note également la présence de IVc.

SCHEMA 2



Les produits purs sont obtenus soit par recristallisation directe, soit après chromatographie sur colonne de silice suivie d'une recristallisation.

3. Silylation de I

Elle a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que l'alkylation. Lorsque 1 équivalent de *n*-butyllithium est ajouté à I, l'addition de chlorotriméthylsilane sur l'anion (A) formé conduit au bis(triméthylsilyl)-9,9 DHA (IIId) avec un rendement inférieur à 50%. L'emploi d'un excès de *n*-butyllithium (2 éq.) améliore peu le rendement en IIId (54%) (Tableau 1); il est alors accompagné de deux produits nouveaux: le (dihydro-9,10 anthracényl)-9 diméthylsilyl, triméthylsilylméthane (V) et le (triméthylsilyl-9 dihydro-9,10 anthracényl)-9

TABLEAU 1

PREPARATION DES TRIMETHYLSILYL-9 DIHYDRO-9,10 ANTHRACENES SUBSTITUES EN 9 (IIa-IIId)

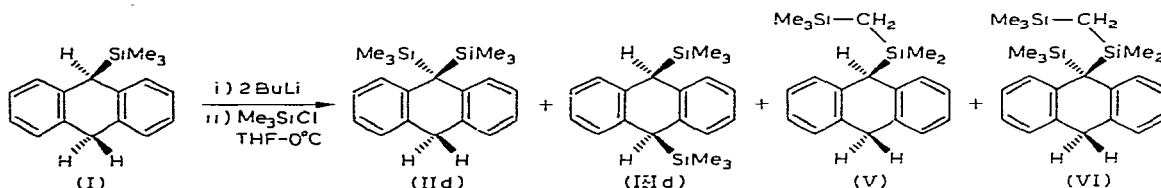
Meilleurs rendements obtenus pour la préparation de II: solvant THF; concentration en I, 10^{-1} M; 2 éq. de *n*-butyllithium; T 0°C

Composés	Rendement (%) ^a	F. (°C)
IIa	72	110-111
IIb	73	114
IIc	70	120-121
IIId	54	72

^a Les rendements en produits isolés sont donnés dans la partie expérimentale.

diméthylsilyltriméthylsilylméthane (VI) ainsi que du bis(triméthylsilyl)-9,10 DHA *cis* (IIId) déjà connu [7,8]. Leurs pourcentages relatifs sont rapportés dans

SCHEMA 3



la partie expérimentale. Les produits sont isolés après chromatographie sur colonne de silice et recristallisation (VI n'est pas recristallisé mais chromatographié sur plaque de silice). Ces dérivés sont relativement instables et ont tendance à se décomposer au cours de leur purification.

4. Structure des nouveaux produits

La structure des nouveaux composés a été déterminée essentiellement à partir de la RMN du proton et parfois de la spectrométrie de masse (voir partie expérimentale). Les données RMN sont rassemblées dans les Tableaux 2 (composés IIa–IIId) et 3 (composés V et VI). Examinons d'abord les caractéristiques des dérivés alkylés (IIa–IIc). Les 2 hydrogènes benzyliques apparaissent sous forme d'un système AB pour IIa (δ 3.91 et 4.07 ppm, J_{AB} 19.3 Hz) et IIb (δ 3.93 et 4.05 ppm, J_{AB} 19.5 Hz). Sur le spectre de IIc on n'observe qu'un signal pour ces deux protons (δ 4.06 ppm). Par ailleurs les signaux des groupes alkyle ne révèlent aucun couplage entre les protons H _{α} et le substituant porté par le C₉ voisin. Ceci montre bien que les 2 hydrogènes benzyliques sont géminés et que la substitution a lieu au pied de SiMe₃. Le produit IIId présente un spectre RMN dont les signaux (singulets à δ 0.06 et 4.11 ppm, massif fin à δ 6.95 ppm) et l'intégration correspondent à un bis(triméthylsilyl) DHA substitué en 9,9 ou en 9,10. La structure des isomères 9,10, *cis* et *trans*, a été précédemment établie par rayons

TABLEAU 2
DONNEES RMN POUR LES DIHYDRO-9,10 ANTHRACENES SUBSTITUES EN -9 (IIa–IIId)^a

Composés	Y	Me ₃ Si	H _{α}	H _{β}	H ₁₀	H arom
IIa ^b	Me	-0.15	1.8(s)		3.91–4.07 (AB; 19.3)	7.03–7.83
IIb	α (CH ₂ -CH ₃) β	-0.17	2.42(q)	0.63 (t; 6.6)	3.93–4.05 (AB; 19.5)	6.97–7.38
IIc	α (CH-CH ₃) β	-0.07	3(m)	1.06 (d; 6.9)	4.06(s) ^c	6.86–7.56
IIId	SiMe ₃	+0.06			4.11(s)	6.95(m) ^d

^a Perkin–Elmer R12. Solvant CCl₄; déplacements chimiques δ (ppm); référence interne TMS; entre parenthèses sont données les caractéristiques du signal et la constante de couplage en Hz. ^b Solvant CDCl₃.

^c Signal unique. ^d Massif fin.

TABLEAU 3

DONNEES RMN POUR LES COMPOSES V ET VI^a

Composé	Z	(Me ₂ Si) _α	(Me ₃ Si) _γ	(CH ₂) _β	Z	H ₁₀	H _{arom.}
V	H	-0.06(s)	+0.24(s)	-0.013	3.52(s)	3.77-3.93 (AB, 18.6)	6.87-7.40
VI	SiMe ₃	+0.05(s)	+0.27(s)	+0.05(s)	+0.05(s)	4.12(s)	7-7.2

^a Perkin-Elmer R12; solvant CDCl₃; référence interne TMS; δ en ppm; entre parenthèses sont données les caractéristiques du signal et de la constante de couplage en Hz. Pour V et VI, on conviendra de noter la chaîne siliciée fixée sur le sommet 9 de la façon suivante: $\text{—SiMe}_2\text{—CH}_2\text{—SiMe}_3$; Z désigne l'autre groupe fixé en 9.

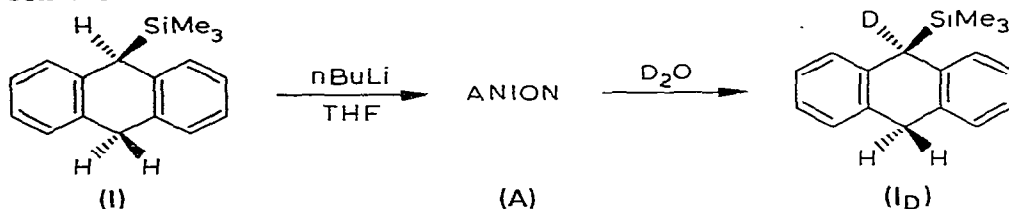
X [16]; leurs spectres RMN présentent des déplacements chimiques différents de celui de IId [1]. Le composé IId est donc le bis(triméthylsilyl)-9,9 DHA.

Le composé V présente un système AB pour les protons H₁₀ (δ 3.77 et 3.93 ppm, *J*_{AB} 18.6 Hz) et un "singulet" large pour l'hydrogène en 9 (δ 3.52 ppm). Les signaux à -0.06, -0.013 et 0.24 ppm ainsi que leur intégration sont la preuve de la substitution d'un CH₃ du groupe triméthylsilyle. Les valeurs des déplacements chimiques et l'intégration des signaux à 0.05 et 0.27 ppm, pour le composé VI indiquent également une substitution au niveau de l'un des groupes Me₃Si. Les 2 hydrogènes benzyliques apparaissent sous forme d'un signal unique (δ 4.12 ppm). La structure de VI est confirmée par son spectre de masse (pic moléculaire à *m/e* 396; les pics de fragmentation caractéristiques sont précisés dans la partie expérimentale). Le dérivé VII possède les deux groupes éthyles respectivement en 9 et en 10. En effet le seul H *méso* résonne sous forme d'un triplet à 4.22 ppm (voir partie expérimentale). Il est difficile d'attribuer une conformation axiale ou équatoriale aux groupes éthyles; cependant la constante de couplage *J*(H₁₀-H_α) 4 Hz laisse supposer que le groupe éthyle en 10 est en équatorial par analogie avec les résultats observés pour des dérivés disubstitués et trisubstitués en 9,10 [1].

5. Etude de la structure de l'anion de Me₃SiDHA

(a) Deutériation de l'anion de Me₃Si-9 DHA. Pour étudier le mécanisme de formation de l'anion nous avons essayé de marquer par du deutérium la position 9 du Me₃Si-9 DHA. L'anion est préparé par action du *n*-butyllithium (1 éq.) sur I, dans le THF, et piégé par D₂O (teneur isotopique ~99%) après 1 h d'agitation. Le taux de deutérium introduit est dosé par RMN et spectrométrie de masse; il varie entre 70 et 90% suivant les expériences car l'anion doit être en partie protoné par le solvant; en effet lorsque la deutériation est réalisée dans une boîte à gants soigneusement desséchée et sous atmosphère d'argon, le taux de deutérium du produit n'est pas supérieur à 91%. La RMN permet de localiser le deutérium en 9 et d'exclure sa présence en 10 dans les limites de précision de la technique. De plus aucun composé dideutéié n'a été détecté par spectrométrie de masse (le spectre de masse est décrit dans la partie expérimentale). Nous appellerons I_D le composé deutérié pour le distinguer de I, le composé complètement hydrogéné.

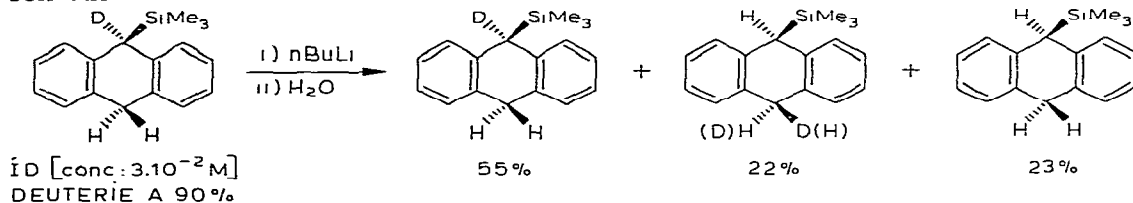
SCHEMA 4



(b) *Alkylation et protonation de I_D* . A priori l'action du n -butyllithium (quantité stoechiométrique) sur I_D , suivie d'une alkylation (ou d'une protonation) devait nous renseigner sur la formation de l'anion primaire. Nous avons effectué les expériences dans une boîte à gants rigoureusement anhydre, sous atmosphère d'argon; pour apprécier l'effet du deutérium nous avons réalisé en parallèle l'alkylation de I dans les mêmes conditions expérimentales. L'anion A est obtenu par réaction du n -butyllithium (1 éq.) avec I ou I_D dans le THF à température ordinaire. Après agitation de l'anion on ajoute l'halogénure d'alkyle (ou l'eau). Le produit brut est analysé par CPV et RMN; le taux de deutérium des composés formés à partir de I_D est déterminé par RMN et spectrométrie de masse (le spectre de masse est décrit dans la partie expérimentale).

L'alkylation de I conduit exclusivement aux dérivés substitués en 9 (IIa–IIc), avec des rendements légèrement supérieurs à ceux obtenus dans les conditions expérimentales classiques ($\sim 60\%$). Les résultats de l'alkylation de I_D sont rapportés dans le Tableau 4: on note la formation des composés II et V. Les produits de la protonation de I_D ont été analysés par RMN et spectrométrie de masse (le spectre de masse est décrit dans la partie expérimentale). On en déduit la repartition et le taux de deutérium; ceux-ci sont indiqués dans le Schéma 5.

SCHEMA 5



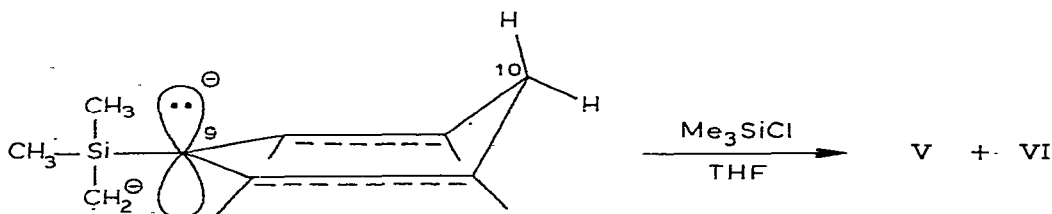
III. Discussion

1. Alkylation et silylation de $\text{Me}_3\text{Si-9 DHA}$

(a) *Réactivité des dianions*. L'étude conformationnelle de I, par RMN, a montré que jusqu'à 90°C la structure était figée avec le groupe Me_3Si en position axiale. Ceci permettait de prévoir un arrachement par le n -butyllithium du H_{10} axial (favorisé stéréoelectroniquement). Or l'alkylation ou la silylation de A, obtenue avec 1 éq. de BuLi , conduit surtout aux produits II. L'emploi de 2 éq. de BuLi améliore sensiblement le rendement en dérivés II, mais ils sont alors accompagnés des produits substitués en 9,10 et de V et VI (silylation), ou de VII (éthylation). L'obtention de ces derniers, en présence d'un excès de n -butyllithium, peut s'expliquer par la formation des dianions correspondants. L'arrachement d'hydrogène en 9 et en 10 conduit vraisemblablement à un dianion instable dans le THF que Harvey n'a pas réussi à oxyder par CdCl_2 pour préparer le

triméthylsilyl-9 anthracène [7]. La formation de VII doit cependant résulter de l'alkylation de ce dianion. En revanche, pour expliquer la formation de V et VI par silylation, il faut envisager la formation d'un autre dianion, représenté dans le Schéma 6, comme précédemment proposé par Eisch [13] dans un cas analogue.

SCHEMA 6



Cette espèce peut subir une silylation du CH₂ (centre le plus réactif) puis une seconde silylation, ou une protonation en 9, pour donner naissance respectivement à V et VI. L'arrachement d'un H d'un CH₃ fixé au silicium a déjà été observé en milieu fortement basique, notamment avec n-BuLi/TMEDA [18].

(b) *Réactions secondaires du monoanion.* On observe, même en présence d'un excès de n-butyllithium, une importante quantité de I récupérée (voir Tableau 4 et partie expérimentale); pour l'expliquer, on ne peut invoquer la difficulté de formation de l'anion puisque, lorsqu'il est préparé par action d'un équivalent de n-BuLi et piégé par D₂O, le taux de deutérium incorporé peut atteindre 90%. Il faut, au contraire, invoquer deux raisons:

(1) la protonation de l'anion par le milieu comme nous l'avons déjà signalé dans le "résultats"; (2) la réaction concurrente d'élimination; celle-ci est moins sensible à l'encombrement stérique que la substitution nucléophile autour du carbanion; c'est pourquoi, la carbanion α silicié, particulièrement encombré, entraîne des pourcentages d'élimination relativement élevés (7% avec un halogénure primaire et 19% avec un halogénure secondaire) et de substitution limités (rdt. max ≈ 60%). Dans les mêmes conditions, l'anion du t-Bu-9 DHA, situé en 10 et donc moins encombré, réagit avec environ 3% et 7% d'élimination respectivement avec les halogénures primaires et secondaires mais se laisse aisément substituer (rdt. 70–90%) [3].

TABLEAU 4

ALKYLATION DU TRIMETHYLSILYL-9 DIHYDRO-9,10 ANTHRACENE DEUTERIE EN 9, DANS LE THF, APRES REACTION AVEC LE n-BUTYLLITHIUM (1 EQ.)^a

Composé de départ	Conc. (M)	T (°C)	YX	Produits obtenus ^b			
				Id	II	IV ^c	
81	19	10 ⁻¹	25	EtBr	51 (90% de D)	41 (21% de D)	8 (D non dosé)
80	20	0,35 × 10 ⁻¹	25	i-PrI	51 (79% de D)	33 (25% de D)	16 (97% de D)

^a Les expériences sont effectuées dans une boîte à gants. ^b Le pourcentage a été déterminé sur le produit brut. ^c La structure des dérivés de configuration *trans* (IV) a été déterminée précédemment (ref. 1).

2. Régiosélectivité de métallation de $\text{Me}_3\text{Si-9 DHA}$ et transposition [1,4] d'hydrogène au sein du carbanion

(a) Protonation. (a_1) Mise en évidence du site d'arrachement de l'hydrogène.

L'addition de D_2O à l'anion A (Schéma 4) introduit le deutérium uniquement en 9; le carbanion en 9 (A_1) vraisemblablement plus stable, paraît être la seule espèce présente dans ce milieu (quelle que soit sa forme d'association avec le cation). Pour être renseigné sur le site d'arrachement de l'hydrogène, il faut observer les résultats de la protonation par H_2O de l'anion dérivé de I_D (Schéma 5). On obtient en effet I_D à 77% (55 + 22%) à partir de I_D à 90%. Par spectrométrie de masse, on n'observe pas de composé bideutéié. Ceci indique, sans ambiguïté, que la base a arraché 13% de deutérium en 9. Mais comme nous ignorons si tout le butyllithium a réagi et l'importance de l'effet isotopique éventuel, nous ne pouvons évaluer quantitativement la régiosélectivité de l'arrachement d'hydrogène. Il est donc possible d'affirmer que $\text{Me}_3\text{Si DHA}$ subit l'attaque de BuLi dans le THF, en partie sur H_{10} et en partie sur H_9 .

(a_2) Transposition [1,4] d'hydrogène. Considérant toujours les résultats exposés dans le schéma 5, on observe la formation de dérivé deutérié en 10 (22%) qui ne peut provenir que de l'arrachement de H_{10} suivi de la transposition [1,4] du deutérium en 9. Celle-ci est sans doute incomplète car on retrouve une grande proportion de I_D (55%) après protonation (rappelons qu'on piège environ 90% de carbanion A_1 lors de la deutériation de I). Ceci traduit un fort effet isotopique au niveau de la transposition: celle-ci doit être plus rapide dans le cas de l'hydrogène ($A_2 \rightarrow A_1$) que dans celui du deutérium ($A_3 \rightarrow A_4$) (Schéma 7).

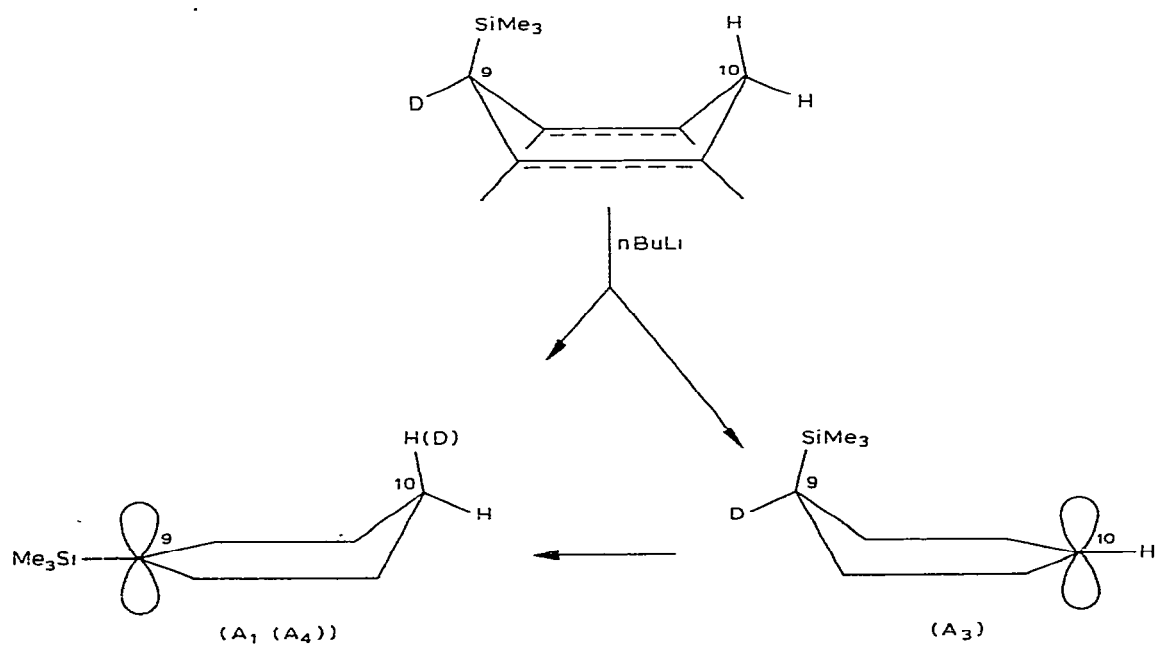
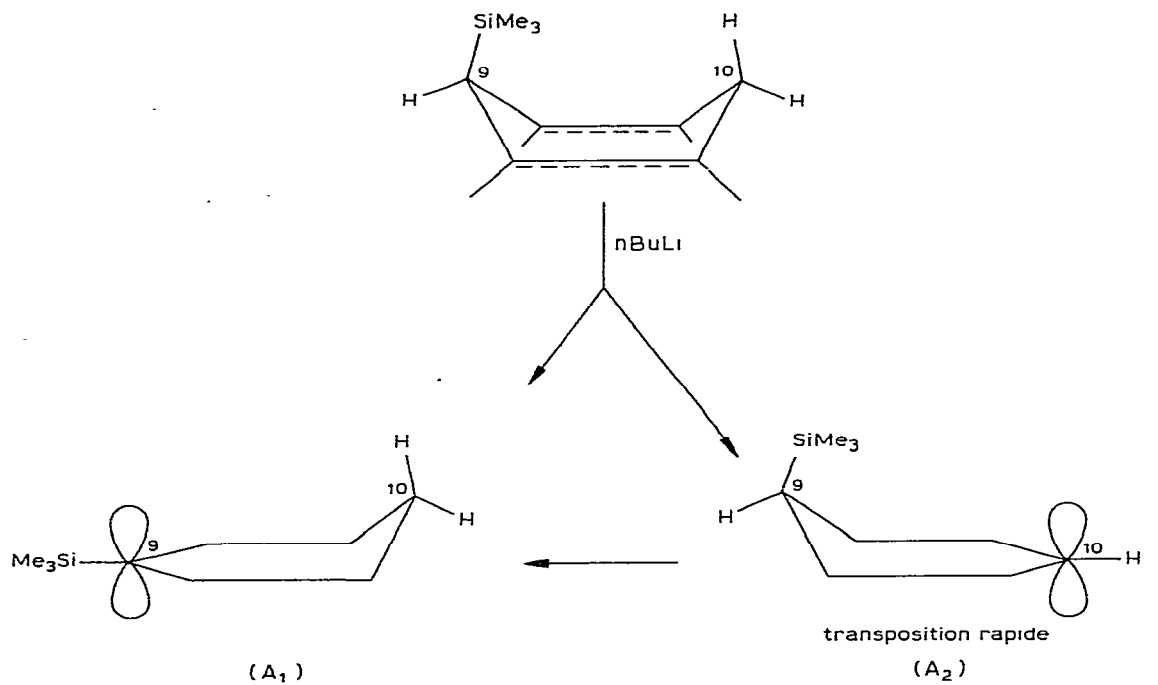
(b) Alkylation. Nous allons voir que l'étude de l'alkylation de I_D (Tableau 4) permet de confirmer les résultats qualitatifs obtenus à partir de la protonation.

(b_1) Régiosélectivité. La formation des composés II et IV, à partir de I_D , est en accord avec l'existence d'un double site de localisation (en 9 et 10) pour l'anion. De même, la présence de 21 à 25% environ de deutérium sur le sommet 10 de II s'explique par la transposition [1,4] de deutérium. Si on calcule le taux global de deutérium présent dans les produits d'alkylation de I_D et dans I_D récupéré, on trouve une diminution d'environ 15 à 20% par rapport au composé de départ; ceci est comparable à ce que l'on avait obtenu lors de la réaction de protonation (Schéma 5) et montre à nouveau qu'une fraction de A_1 résulte de l'arrachement de l'hydrogène (ou du deutérium) en 9.

En particulier, les résultats de l'isopropylation de I_D sont en accord avec le mécanisme proposé dans la partie 2a de la discussion; si on admet, en effet, que A_2 évolue plus rapidement vers A_1 que A_3 vers A_4 (schéma 7), le taux de deutérium de IVc (formé essentiellement à partir de A_3) doit être plus élevé que celui du composé de départ et le taux de deutérium de IIc (formé à partir de $A_1 + A_4$) doit être celui qui résulte de la transposition [1,4] de deutérium. C'est bien ce que l'on observe (Tableau 4).

(b_2) Stéréosélectivité. Au cours des expériences d'alkylation de I_D , nous n'avons pas détecté les isomères *cis* IIIb et IIIc. Nous attribuons ceci à un effet stérique, le groupe alkyle attaquant l'anion du côté opposé au groupe Me_3Si . Celui-ci paraît interdire la *cis* alkylation en 10 encore mieux que le groupe *t*-Bu puisque Harvey a mis en évidence un pourcentage de *cis* alkylation non négligeable à partir du *t*-butyl-9 dihydro-9,10 anthracène [3].

SCHEMA 7



IV. Conclusion

Le triméthylsilyl-9 dihydro-9,10 anthracène montre une rigidité conformationnelle comparable à celle des alkyl-9 dihydro-9,10 anthracènes (alkyle > méthyle): le groupe Me_3Si occupe préférentiellement la position axiale jusqu'à une température de 90°C . Néanmoins, contrairement aux dérivés alkylés, Me_3Si DHA présente deux sites de réaction en milieu basique: l'hydrogène en 9 et l'hydrogène en 10 sont tous deux partiellement arrachés en présence de BuLi, dans le THF. Nous avons également montré que le carbanion en 10 subit une transposition [1,4] d'hydrogène. Celle-ci présente un effet isotopique ce qui permet au carbanion en 10 deutérié en 9 (A_3) de subsister assez longtemps pour être alkylé. Cette alkylation a lieu exclusivement en *trans*.

Plusieurs dérivés de Me_3Si -9 DHA substitués au pied du silicium ont été préparés pour la première fois.

Partie expérimentale

1. Méthodes générales

Les spectres de RMN ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin—Elmer R12 (60 MHz) ou d'un spectromètre Bruker WH 90 (90 MHz). Les déplacements chimiques sont exprimés en δ , ppm, par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne. Plusieurs solvants ont été utilisés: tétrachlorure de carbone (Merck), chloroforme deutérié, benzène deutérié et toluène deutérié (CEA). Les chromatographies en phase vapeur (CPV) ont été réalisées avec un chromatographe Intersmat IGC 15 à ionisation de flamme, équipé d'une colonne de 3 m (diamètre 1/8 inch) remplie de silicone QF_1 à 10% sur Varaport 100—120. Les dosages ont été effectués par intégration de la surface des pics. Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un banc Kofler. Les valeurs obtenues n'ont pas été corrigées. Les analyses centésimales ont été réalisées par le Service Central de microanalyse du CNRS à Thiais. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil AEI de type MS 12. Une mesure directe du courant au niveau du détecteur pour les pics moléculaires des différents composés nous a permis d'évaluer le pourcentage des produits, compte tenu de la contribution isotopique naturelle des divers éléments (C, H, Si). Le calcul du taux de deutérium a été développé pour la deutérioration de Me_3Si -9 DHA (voir 5).

2. Matières premières

Le THF (Merck) a été purifié suivant le processus que nous avons déjà décrit [1]. La concentration du n-butyllithium dans l'hexane (Merck) a été déterminée suivant la méthode de double titration de Gilman [15]. Le chlorotriméthylsilane (Rhône-Poulenc) et les halogénures d'alkyle (Prolabo) ont été distillés juste avant l'emploi.

Toutes les expériences décrites ci-dessous ont été effectuées sous atmosphère d'argon.

3. Préparation du triméthylsilyl-9 dihydro-9,10 anthracène (I)

A une solution de dihydro-9,10 anthracène (5.4 g, 30 mmol) dans 100 ml de

THF, à -40°C , on ajoute en 1 h le n-butyllithium dans l'hexane (33 mmol). La solution rouge sombre est agitée pendant 30 min; après addition de Me_3SiCl (70 mmol) la solution est décolorée en jaune pâle. On hydrolyse avec un excès d'eau glacée acidifiée par HCl, puis on extrait à l'éther. Par évaporation du solvant on récupère I pratiquement pur. Après recristallisation dans l'éthanol on isole I sous forme d'aiguilles blanches (6.9 g; rdt. 91%); F. 116°C (lit. [7] F. 116°C); RMN (a) (C_6D_6) δ (ppm) -0.20 (9 H, s, SiMe_3); 3.33 (1 H, s, H_9); 3.59 et 3.83 (2 H, AB, H_{10} ax. et H_{10} eq.); 7 (8 H, m, H aromatiques). (b) (CDCl_3) δ (ppm) -0.08 (9 H, s, SiMe_3); 3.54 (1 H, s, H_9); 3.80 et 3.98 (2 H, AB, H_{10} ax. et H_{10} eq.); 7.06 (8 H, m, H aromatiques).

4. Préparation des triméthylsilyl-9 alkyl-9 dihydro-9,10 anthracènes et du bis(triméthylsilyl)-9,9 dihydro-9,10 anthracène

4.1. *Triméthylsilyl-9 méthyl-9 dihydro-9,10 anthracène (IIa)*. On ajoute en 30 min le n-butyllithium dans l'hexane (9.5 mmol) à la solution de I (1.2 g, 4.7 mmol) dans le THF (40 ml), à 0°C . Après avoir agité la solution rouge sombre pendant 30 min, on additionne l'iodure de méthyle goutte à goutte (4 ml, excès): la solution se décolore en jaune. On hydrolyse par de l'eau glacée acidifiée par HCl et on extrait à l'éther. Le produit brut, analysé par CPV et RMN, contient 28% de I et 72% de IIa. Après chromatographie sur une colonne de silice (éluant, éther de pétrole) et recristallisation dans l'éthanol on obtient IIa pur (0.38 g, rdt. 36%); F. 110.5°C ; Analyse: Trouvé: C, 80.71; H, 8.12, Si, 10.30. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Si}$ calc.: C, 81.20; H, 8.27; Si, 10.52%; RMN: voir Tableau 2.

4.2. *Triméthylsilyl-9 éthyl-9 dihydro-9,10 anthracène (IIb)*. A la solution de I (1 g, 4 mmol) dans le THF (40 ml) on additionne en 30 min le n-butyllithium dans l'hexane (8 mmol). La solution anionique est agitée pendant 30 min, puis décolorée par addition du bromure d'éthyle (4 ml, excès). Après hydrolyse et extraction on obtient un mélange de I (9%), IIb (73%) IVb (16%) et VII (2%) (analyse par RMN et CPV). Par recristallisation dans l'éthanol on isole IIb pur (0.67 g; rdt.: 58%); F. 114°C ; Analyse: Trouvé: C, 81.30; H, 8.55; Si, 10.19. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Si}$ calc.: C, 81.42; H, 8.57; Si, 10%; RMN: voir Tableau 2.

Par chromatographie du mélange résiduel sur une colonne de silice (éluant, éther de pétrole) on obtient le triméthylsilyl-9 diéthyl-9,10 DHA (VII) dans les premières fractions. Il est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de silice et isolé sous forme d'un produit incolore et pâteux (0.02 g). RMN (CDCl_3) δ (ppm): -0.31 (9 H, s, SiMe_3); 0.25 (3 H, t, CH_3CH_2 en 9); 0.73 (3 H, t, CH_3CH_2 en 10); 2.08 (2 H, m, CH_2CH_3 en 10); 2.42 (2 H, q, CH_2CH_3 en 9); 4.22 (1 H, t, H_{10} , $J(\text{H}_{10}\text{H}_\alpha)$ 4 Hz); 6.85–7.31 (8 H, m, H aromatiques).

4.3. *Triméthylsilyl-9 isopropyl-9 dihydro-9,10 anthracène (IIc)*. Le n-butyllithium en solution dans l'hexane (8 mmol) est additionné en 30 min à la solution de I (4 mmol) dans le THF. Après 30 min d'agitation, on ajoute l'iodure d'isopropyle (4 ml, excès): La solution se décolore en jaune. Après traitement habituel, le produit brut obtenu est analysé par CPV et RMN: c'est un mélange de I (18%), IIc (66%) et d'un composé non identifié (environ 16%). Par recristallisation dans l'éthanol on isole IIc pur (0.51 g; rdt. 40%); F. 120.5°C ; Analyse: Trouvé: C, 81.88; H, 8.69; Si, 9.18. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Si}$ Calc.: 81.63; H, 8.84; Si, 9.52%. RMN: voir Tableau 2.

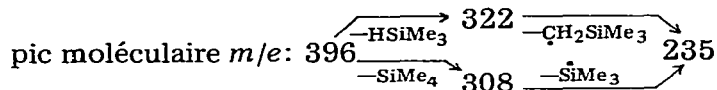
4.4. *Bis(triméthylsilyl)-9,9 dihydro-9,10 anthracène (IId)*. On additionne

goutte à goutte le chlorotriméthylsilane (4 ml, excès) à la solution anionique préparée suivant la méthode précédemment décrite. Après décoloration de la solution et traitement habituel, le produit brut est analysé par CPV et RMN. On note la formation de II_d (54%), III_d (10%) V et VI (non séparés) (20%). Par chromatographie sur colonne de silice (éluant, éther de pétrole) on récupère dans l'ordre: VI, II_d, III_d, V puis I qui n'a pas réagi. Le composé VI est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de silice (éluant, éther de pétrole) et isolé sous forme de pâte blanche (0.93 g; rdt.: 6%). II_d est obtenu pur par recristallisation dans l'éthanol à -20°C (paillettes blanches; 0.5 g; rdt. 39%); F. 72°C ; RMN: voir Tableau 2. V est recristallisé dans l'éthanol à -20°C ; on isole des cristaux blancs (0.12 g; rdt. 9%), F. 156°C .

Remarque: (a) La séparation des composés II est généralement délicate et les rendements en produits purs isolés sont parfois faibles par rapport aux rendements établis sur le produit brut. (b) A -40°C , on isole aussi l'isomère *trans* du bis(triméthylsilyl)-9,10 DHA (III).

4.5. (Dihydro-9,10 anthracényl)-9 diméthylsilyltriméthylsilylméthane (V). Préparation: voir 4.4; cristaux blancs, F. 156°C (éthanol); RMN: voir Tableau 3.

4.6. (Triméthylsilyl-9 dihydro-9,10 anthracényl)-9 diméthylsilyltriméthylsilylméthane (VI). Préparation: voir 4.4; produit blanc pâteux; RMN: voir Tableau 3. Spectre de masse:



4.7. Diéthyl-9,10 triméthylsilyl-9 dihydro-9,10 anthracène (VII). Produit incolore et pâteux préparé en même temps que II_b lorsqu'on ajoute à I 2 fois la quantité stoechiométrique de n-BuLi; purification et spectre RMN: voir 4.2.

5. Deutériation du triméthylsilyl-9 dihydro-9,10 anthracène

A la solution de I (2.52 g, 10^{-2} mol) dans le THF (60 ml) on ajoute goutte à goutte le n-butyllithium dans l'hexane (10^{-2} mol). La solution rouge sombre est maintenue sous agitation pendant 30 min (une agitation de 60 min ne modifie pas le rendement en produit deutérié), puis on additionne D₂O. La décoloration du milieu est immédiate. Après extraction, on isole le produit pur deutérié par recristallisation dans l'éthanol (2.3 g; rdt. 92%). Le taux de deutérium incorporé est dosé par RMN et par spectrométrie de masse. Il varie entre 70 et 90% dans nos conditions expérimentales (lorsque l'expérience est réalisée dans une boîte à gants rigoureusement anhydre le rendement est de l'ordre de 90%). Le spectre de masse révèle la présence de Me₃Si-9 DHA (m/e 252) et des dérivés mono- et dideutériés (m/e 253 et m/e 254).

Chaque élément du Me₃Si-9 DHA (pic p) apporte une contribution isotopique naturelle au pic du dérivé monodeutéié ($p + 1$). Cette contribution est de 1.08% pour le carbone, 0.016% pour l'hydrogène et 5.11% pour le silicium. De même le pic $p + 2$ du composé dideutéié reçoit une contribution de p égale à 3.38%, et due uniquement au silicium.

La formule brute de Me₃Si-9 DHA est C₁₇H₂₀Si. La contribution isotopique naturelle globale de p à $p + 1$ sera donc:

$$[(1.08 \times 17) + (0.016 \times 20) + 5.11]/100 = 23.79\%$$

De même la contribution de $p + 1$ à $p + 2$ sera de 23.77% (nous avons vérifié expérimentalement ce résultat).

Le calcul rapporté ci-après permet d'évaluer les pourcentages de $\text{Me}_3\text{Si-9 DHA}$ et de ses dérivés mono et dideutéié. I_M désigne l'intensité relative du courant mesurée pour un composé de masse M ; a et b représentent les corrections à apporter à l'intensité I_M du faite de la contribution isotopique naturelle des composés de masse $M - 1$ et $M - 2$.

$m/e (= M)$	I_M	$I_{M-1} \times 23.79\% = a$	$I_{M-2} \times 3.38\% = b$	I corrigée	% de produit
d_0 252	12.5	0	0	12.5	11.2
d_1 253	100	2.97	0	97.03	87.4
d_2 254	25	23.08	0.40	1.52	1.4

La précision de la mesure effectuée avec cet appareil est $\leq 2\%$. On peut considérer le pourcentage de dérivé dideutéié comme négligeable aux erreurs d'expérience près.

6. Alkylation et protonation de I_D

Les expériences sont réalisées dans une boîte à gants rigoureusement anhydre, sous atmosphère d'argon. Le mode opératoire est identique à celui précédemment décrit. On ajoute le *n*-butyllithium (1 éq.) à la solution de I_D dans le THF: dès la première goutte, la coloration rouge de l'anion apparaît. La solution rouge sombre obtenue est agitée pendant 1 h, puis on additionne, suivant le cas, soit l'agent d'alkylation (MeI, EtBr, *i*-PrI), soit l'agent protonant (H_2O), en excès. Après extraction, le produit brut est chromatographié rapidement sur une courte colonne d'alumine d'activité II-III (éluant, éther de pétrole). Les produits formés sont analysés qualitativement et quantitativement par CPV et RMN. Lors de l'alkylation de I_D , après le dosage du mélange obtenu, le produit brut est chromatographié sur une colonne de silice mélangée à de l'acide picrique (éluant, éther de pétrole). On récupère d'abord II pur, puis un mélange de II et IV et enfin I_D . Dans un seul cas (IVc) nous avons obtenu le composé IV pur après recristallisation de la fraction intermédiaire dans l'éthanol. Le taux de deutérium présent dans les produits isolés est déterminé par RMN et spectrométrie de masse.

Spectrométrie de masse. (a) Ethylation de I_D :

$\text{Me}_3\text{Si-9 DHA}$: $d_0(m/e = 252)$ 10%; $d_1(m/e = 253)$ 90%
 $\text{Me}_3\text{Si-9 Et-9 DHA}$: $d_0(m/e = 280)$ 79%; $d_1(m/e = 281)$ 21%

(b) Isopropylation de I_D :

$\text{Me}_3\text{Si-9 DHA}$: $d_0(m/e = 252)$ 21%; $d_1(m/e = 253)$ 79%
 $\text{Me}_3\text{Si-9 } i\text{-Pr-9 DHA}$: $d_0(m/e = 294)$ 75%; $d_1(m/e = 295)$ 25%
 $\text{Me}_3\text{Si-9 } i\text{-Pr-10 DHA}$: $d_0(m/e = 294)$ 3%; $d_1(m/e = 295)$ 97%

(c) Protonation de I_D :

$\text{Me}_3\text{Si-9 DHA}$: $d_0(m/e = 252)$ 23%; $d_1(m/e = 253)$ 77%

Les résultats des réactions d'alkylation sont rapportés dans le Tableau 4.

7. Alkylation de I

On opère dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Après une chromatographie rapide du produit brut sur une courte colonne d'alumine (éluant: éther de pétrole), le dosage des produits formés est effectué par CPV et RMN.

Remerciements

Nous sommes reconnaissants à M. Pétraud pour son aide dans l'étude RMN de Me₃Si DHA, et à M.G. Bourgeois pour son concours en spectrométrie de masse. Nous remercions M.R. Sarrebeyroux pour son assistance technique dans la préparation des matières premières.

Bibliographie

- 1 H. Bouas-Laurent, M. Daney, R. Lapouyade, C. Lang, N. Platzer et J.-J. Basselier, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) 233.
- 2 E.J. Panek et T.J. Rodgers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6921.
- 3 P.P. Fu, R.G. Harvey, J.W. Paschal et P.W. Rabideau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1145.
- 4 S. Durmaz, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 331.
- 5 C. Eaborn, J.S. Johnson et O.W. Steward, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 255.
- 6 R.M.G. Roberts, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) 281.
- 7 H. Cho et R.G. Harvey, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 3097.
- 8 A.D. Petrov et T.I. Chernysheva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 84 (1952) 515.
- 9 R. Lapouyade et P. Labandibar, *Tetrahedron Lett.* (1970) 1589.
- 10 A.W. Brinkmann, H. Gordon, R.G. Harvey, P.W. Rabideau, J.B. Stothers et A.L. Ternay Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5912.
- 11 M.C. Gossel et M.J. Perkins, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1975) 1545.
- 12 J.L. Marshall, L.G. Faehl, C.R. McDaniel Jr. et N. Dale Ledford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 321
- 13 J.J. Eisch et M.R. Tsai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4065.
- 14 Résultats à paraître.
- 15 H. Gilman, *Org. React.*, 8 (1954) 286.
- 16 F. Leroy, C. Courseille, M. Daney et H. Bouas-Laurent, *Acta Cryst. B*, 32 (1976) 2792.
- 17 M. Daney, R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 783.
- 18 D.J. Peterson, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 373.