

## CONTROLE STEREOELECTRONIQUE DE L'ADDITION DES REACTIFS ELECTROPHILES SUR LA POSITION *meso* DES COMBINAISONS METAUX ALCALINS—ANTHRACENE\*

C. FABRE, M. HADJ ALI SALEM, J.P. MAZALEYRAT, A. TCHAPLA et Z. WELVART  
*Groupe de Recherche No. 12, C.N.R.S., 2 à 8 Rue Henry Dunant, 94320 Thiais (France)*  
(Reçu le 12 juillet 1974)

### Summary

Diaminoalkylation, dihydroxyalkylation, as well as the previously known dialkylation and dicarboxylation of sodium and lithium anthracenilide in etheral solution, are highly stereoselective reactions yielding the *cis* isomers, which are often less stable. The considerable stabilisation of the transition state by the overlap of the carbanionic and aromatic orbitals, and the minimisation of the "bowsprit—flagpole" interactions by the great length of the bond that is being formed could explain the observed stereoselectivities (stereoelectronic control). These results indicate the stereochemical significance of Hammond's postulate.

### Résumé

La diaminoalcoylation et la dihydroxyalcoylation des combinaisons métaux alcalins—anthracène en solution éthérée, au même titre que la dialcoylation et la dicarboxylation de ces combinaisons, sont des réactions stéréosélectives, conduisant de manière prépondérante ou totale à l'isomère *cis* souvent le moins stable. La grande stéréosélectivité observée lors de l'attaque des organométalliques dihydro-9,10 anthracène substitués en 9 par des réactifs électrophiles serait due à ce que, dans l'état de transition, la géométrie des orbitales (contrôle stéréoélectronique) oriente l'arrivée du réactif, et également à la grande longueur de la liaison en formation qui a pour effet de minimiser l'énergie d'interaction "poupe et beaupré". L'ensemble de ces résultats a permis de préciser la signification géométrique du postulat de Hammond.

---

\* Ce travail fait partie des Thèses de Doctorat d'Etat, option Sciences Physiques de C. Fabre (No. CNRS AO 5908), M. Hadj Ali Salem (No. CNRS AO 8246), et J.P. Mazaleyrat (No. CNRS AO 7747), ainsi que de la Thèse de 3ème Cycle, Spécialité Chimie Organique, de M.A. Tchapla.



## Résultats

### A. Diaminoalcoylation des combinaisons métaux alcalins—anthracène (I)

Par action d' $\alpha$ -pipéridino ou d' $\alpha$ -diméthylamino-isobutyronitrile, sur la combinaison métal alcalin—anthracène (I) (M = Li ou Na) en solution étherée, on obtient un mélange de deux composés: la monoamine 1c et la diamine 2c (Schéma 1).

*Détermination de la configuration de la diamine 2c.* Pour déterminer la configuration de cette diamine, il est possible de l'équilibrer. En effet, les hydrogènes benzyliques situés en 9 et 10 sont acides et peuvent être arrachés par un réactif basique (tertiobutylate de potassium dans l'alcool tertiobutylique). Nous avons ainsi obtenu une seconde diamine. Cette diamine se forme également en solution étherée, par action prolongée d'un excès d'anthracène—métal.

Nous proposons pour cette seconde diamine, la configuration *trans*, car dans les dihydro-9,10 anthracènes substitués en 9 et 10, les isomères *trans* sont généralement les plus stables [12, 16] \*.

### B. Dihydroxyalcoylation des combinaisons métaux alcalins—anthracène (I)

Nous avons repris la réaction déjà effectuée par Walker [15] qui consiste à faire réagir la diéthylcétone sur l'anthracène en solution étherée, en présence d'une suspension de 2 atomes équivalents de lithium. Dans ces conditions, on obtient le glycol 2d (Schéma 1), accompagné d'une faible proportion d'alcool 1d.

La présence de la suspension métallique n'est pas indispensable pour que la dihydroxyalcoylation ait lieu; ainsi avec une solution étherée filtrée d'anthracène—lithium, on obtient également les deux produits 1d et 2d.

Il en est différemment lorsqu'on utilise pour cette réaction le sodium: quelles que soient les conditions opératoires, le glycol 2d ne se forme pas, et l'on obtient seulement une faible proportion d'alcool 1d, et une grande majorité de dihydro-9,10 anthracène.

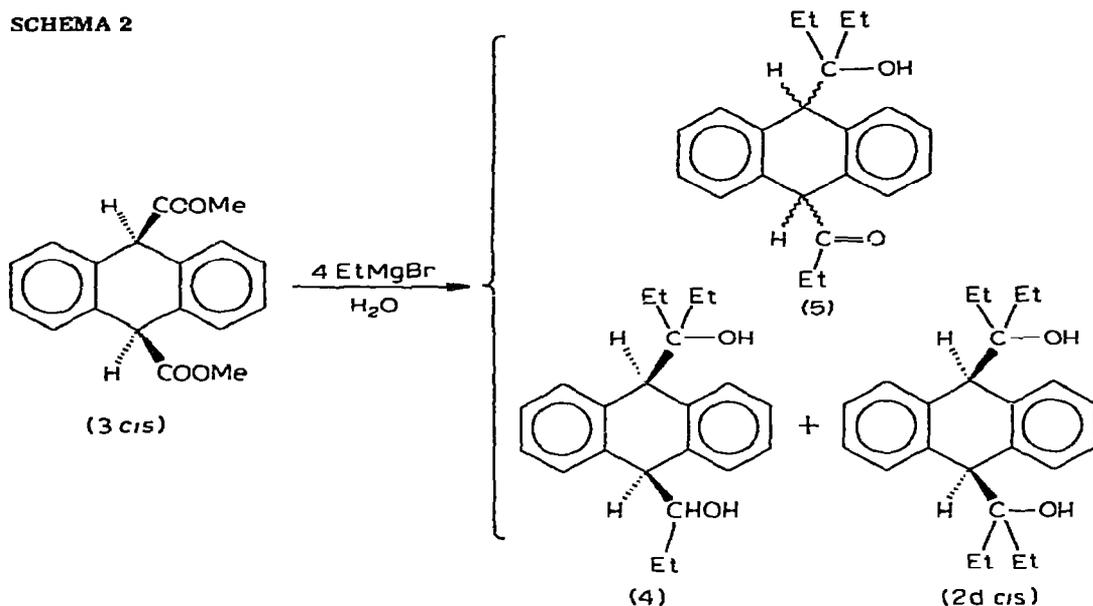
*Détermination de la configuration du glycol 2d.* Nous avons déterminé la configuration du glycol 2d par une méthode de corrélation chimique semblable à celle décrite par Wright et al. [20], en faisant réagir un excès de bromure d'éthyl-magnésium sur le diester 3 *cis*. Cette réaction se fait à température ambiante et ne nécessite pas un chauffage prolongé comme dans les conditions employées par Wright et al. [20] et par Van Bekkum et al. [17] pour des réactions similaires; elle conduit aux composés 4 et 5, accompagnés d'une faible proportion de glycol 2d *cis* (Schéma 2), lequel possède les mêmes caractéristiques physiques (CPG, CCM et RMN) que le glycol 2d.

Nous avons vérifié que le glycol 2d ne s'équilibre pas dans ces conditions expérimentales. En effet, en présence de bromure d'éthyl-magnésium en excès, nous avons récupéré, après hydrolyse par l'eau lourde, la totalité du glycol de

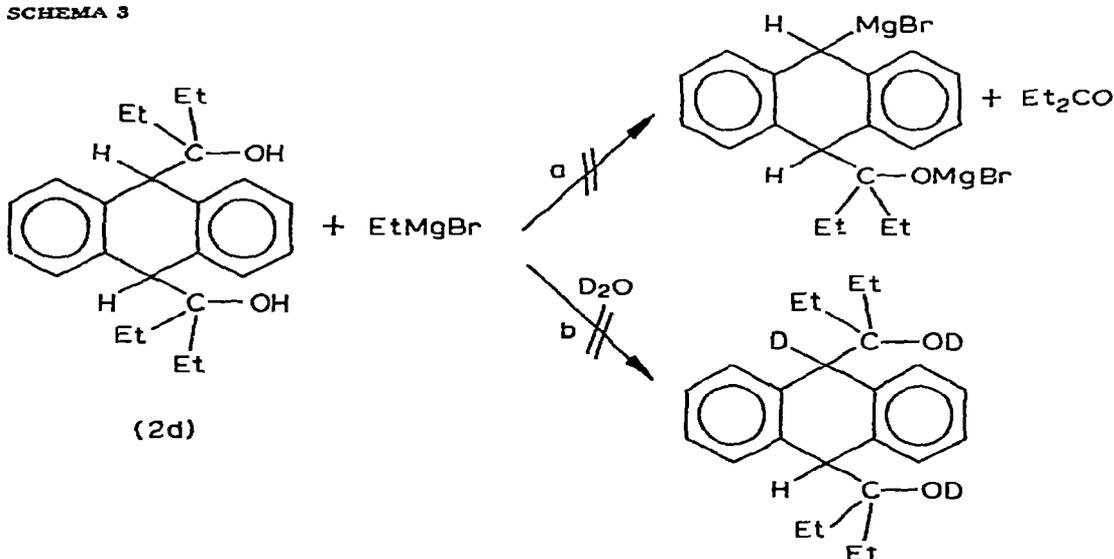
\* Les équilibres [12, 16] ont été effectués avec des dérivés de l'acide dihydro-9,10 anthracène dicarboxylique. Cependant, la conclusion est valable aussi dans le cas présent. En effet, un calcul de la stabilité relative des isomères *cis* et *trans*, réalisé à partir de la mesure des distances interatomiques sur modèle de Dreiding, montre que, lorsque les substituants en position 9 et 10 sont fixés par l'intermédiaire d'un carbone tertiaire, comme dans la diamine 2c, l'isomère *trans* est considérablement plus stable que l'isomère *cis*, quelque soit la conformation de rotation des substituants, et quelque soit la conformation (plane ou bateau) du cycle central.

départ, ce qui montre qu'il n'y a pas de réaction de coupure avec départ de diéthylcétone (Schéma 3; voie a). De plus, nous n'avons constaté aucune incorporation de deutérium sur les carbones 9 et 10, ce qui montre que l'arrachement d'un hydrogène benzylique (Schéma 3, voie b) ne se fait pas non plus dans le milieu.

SCHEMA 2



SCHEMA 3



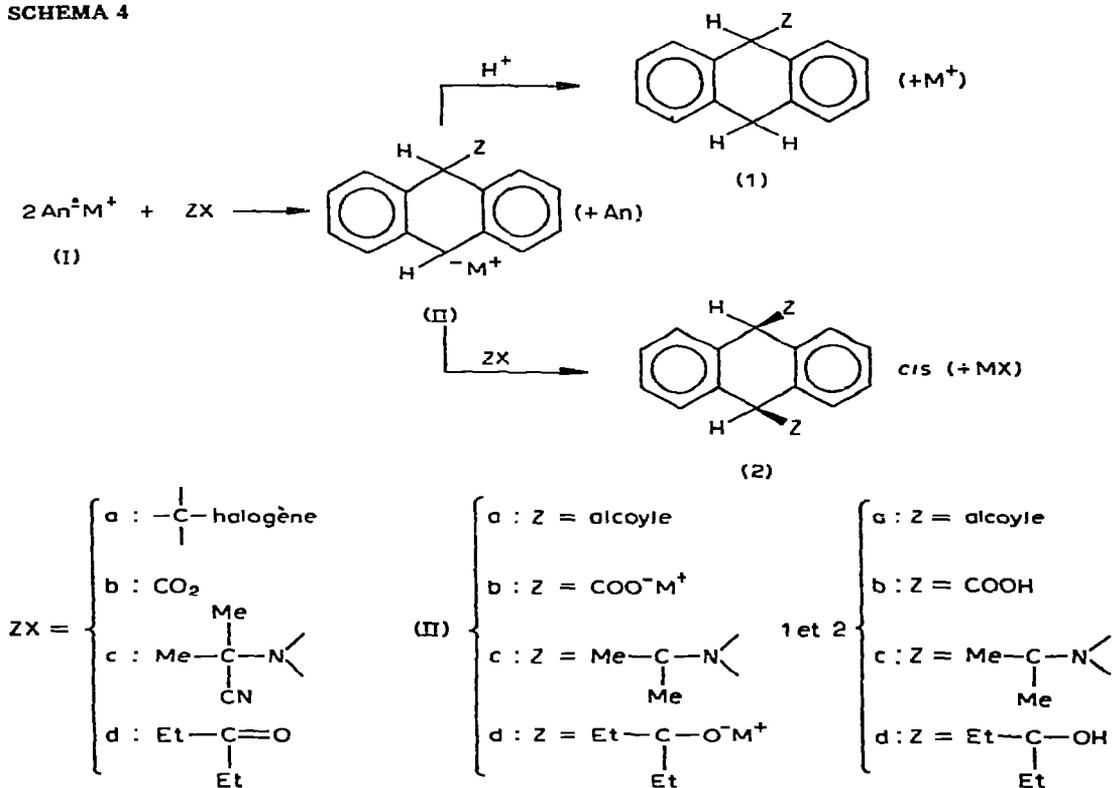
Du fait qu'aucun centre d'asymétrie n'est touché par le magnésien, nous pouvons affirmer que le glycol obtenu par action du bromure d'éthyl-magnésium sur le diester **3 cis** a bien la configuration *cis*. Ce composé étant identique au glycol **2d** obtenu par action de la diéthylcétone sur la combinaison lithium-anthracène, la configuration de ce dernier est donc également *cis*.

L'ensemble de ces résultats montre que la diaminoalcoylation et la dihydroxyalcoylation sont des réactions stéréosélectives conduisant au composé de di-addition *cis*, et sont donc comparables à la dialcoylation et à la dicarboxylation. Par conséquent, l'addition *cis* des réactifs électrophiles sur les combinaisons métaux alcalins—anthracène, est une propriété générale de ces combinaisons.

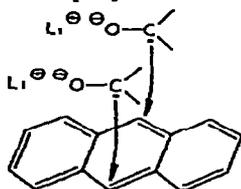
## Discussion

Dans toutes ces réactions\*, on peut penser que la première étape est la formation du composé organométallique (I) (Schéma 4). L'existence de cet

SCHEMA 4



\* Pour la formation du glycol 2d nous avons également envisagé l'addition de radicaux cétyle dimères [18] sur l'anthracène.

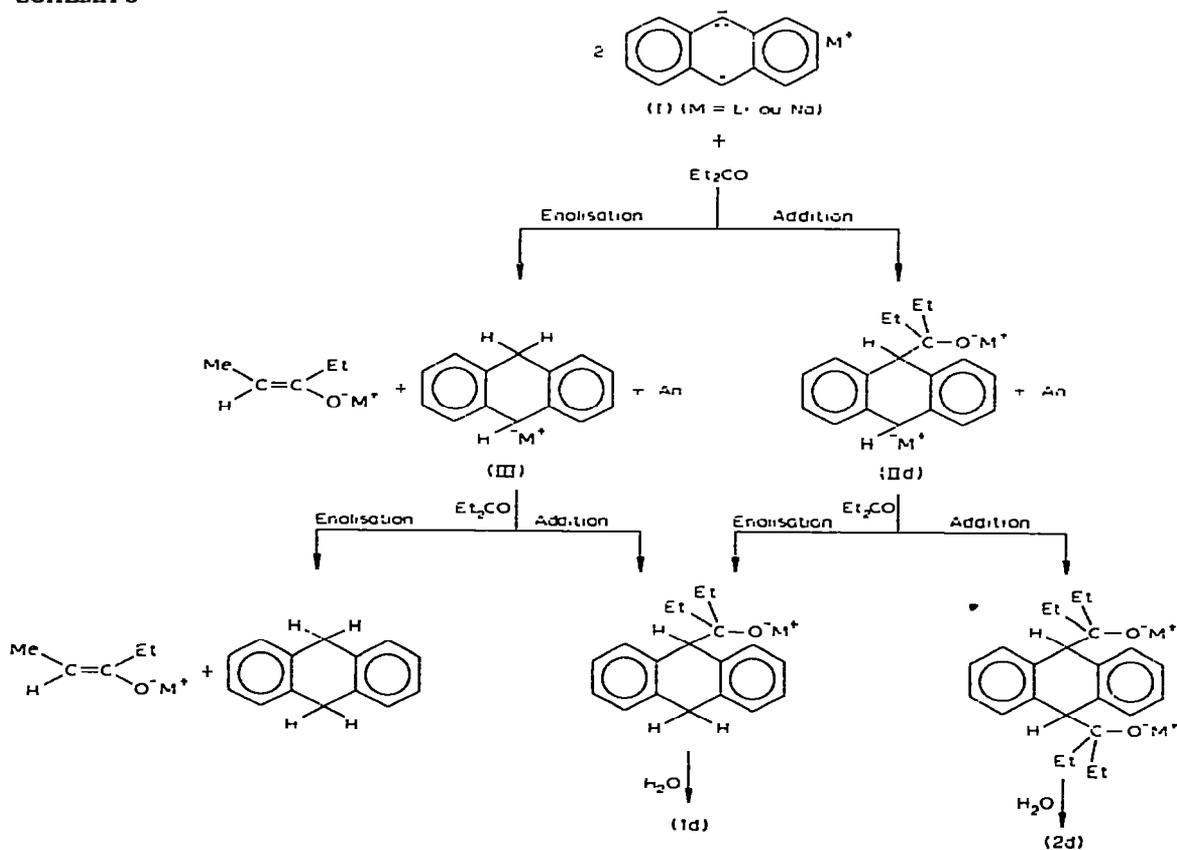


Il se trouve cependant que la distance des deux radicaux dans ce type de dimère est généralement beaucoup plus grande [18] que celle qui sépare les sommets 9 et 10 de l'anthracène. Bien qu'on ne puisse pas exclure avec certitude que cette distance soit plus faible lorsque ces radicaux se forment sur la surface du lithium, le fait que le glycol 2d se forme également en absence de lithium métallique (solution filtrée de combinaison anthracène—lithium), indique qu'un tel mécanisme même s'il existe, n'est pas unique.

organométallique a été mise en évidence dans le cas de la diaminoalcoylation [14a], et a également été proposée dans le cas de la dialcoylation et de la dicarboxylation [3, 7, 10]. Le passage par un tel intermédiaire permet en outre de comprendre pourquoi, en plus du composé de diaddition 2, il se forme également un composé de monoaddition 1 (Schéma 4).

Dans le cas de l'hydroxyalcoylation, nous constatons que le processus réactionnel est fortement influencé par la nature du métal alcalin, puisque nous isolons le glycol 2d, uniquement lorsque le métal est le lithium, alors qu'avec le sodium, nous obtenons essentiellement du dihydro-9,10 anthracène, accompagné d'une faible proportion d'alcool 1d. Cette différence peut être expliquée par l'existence d'une compétition, tant au niveau des réactifs (radicaux anions  $An^{\cdot-}M^+$ ) qu'au niveau des intermédiaires organométalliques, entre deux possibilités de réaction sur la diéthylcétone: l'addition et l'énolisation (Schéma 5).

SCHEMA 5



Au niveau du radical anion  $An^{\cdot-}M^+$ , la réaction d'addition conduit à l'organométallique II d, tandis que l'énolisation conduit à l'organométallique III. Mais ces organométalliques peuvent de nouveau réagir sur la diéthylcétone, soit comme réactifs nucléophiles, soit comme réactifs basiques. Dans le cas de III, l'énolisation conduit au dihydro-9,10 anthracène et l'addition conduit à l'alcool 1d, tandis que pour II d, l'énolisation conduit à 1d et l'addition au glycol 2d.

Or il est connu que l'arrachement d'hydrogène par un composé organométal-

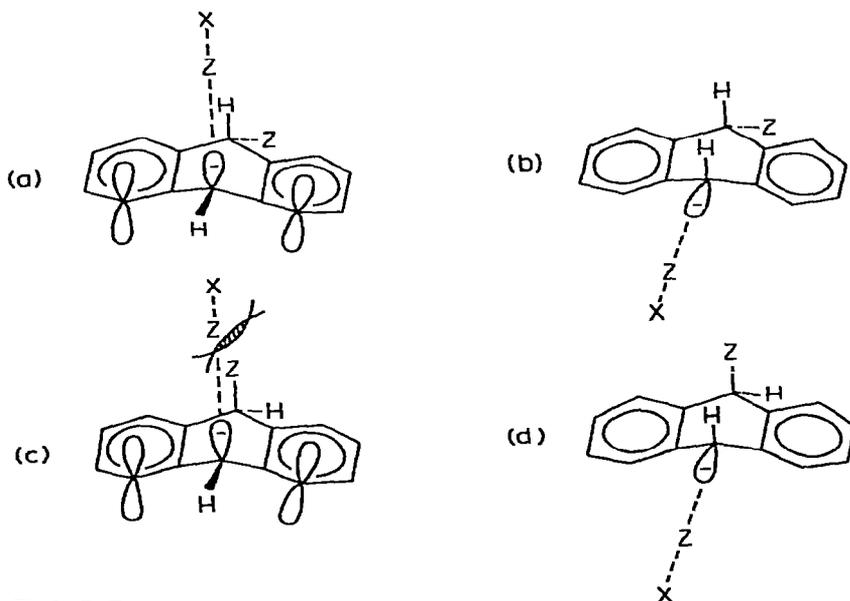
lique, c'est-à-dire l'énolisation, est une réaction qui dépend du métal: elle est toujours beaucoup plus importante avec les organosodiques qu'avec les organolithiens [19, 20]. Les résultats obtenus montrent qu'il en est également ainsi lors de l'action d'une combinaison métal alcalin—anthracène sur une cétone énolisable.

L'absence de formation du glycol 2d lorsque  $M = Na$ , fait que nous ne pouvons tirer aucune conclusion quant au rôle de la nature du métal sur la stéréochimie de la dihydroxyalcoylation. Cependant, le fait que la stéréochimie de la réaction de diaminoalcoylation, de même que celle des réactions de dialcoylation et de dicarboxylation, ne soit pas fonction du métal, suggère que l'organométallique II évolue par un processus impliquant des paires d'ions séparés par le solvant ou des ions libres, espèces qui sont d'ailleurs les plus réactives vis-à-vis des électrophiles [21, 22], et non par des paires d'ions intimes comme dans le cas de l'hydrolyse [14]\*.

Par conséquent, d'après la précision apportée par Ingold [23] au postulat de Hammond [24], nous pouvons penser que, dans la réaction de l'organométallique II sur un électrophile ZX, conduisant au composé 2 (Schéma 4), l'état de transition ressemble au réactif c'est-à-dire à l'anion dihydro-9,10 anthryle libre (ou séparé du cation métallique par le solvant).

Dans cet anion, le cycle central adoptant la conformation bateau [7], le groupement Z initialement fixé doit occuper la position quasi-axiale ou *perp*, ce afin d'éviter les fortes interactions *péri* qui existeraient pour la position *lin* [25]. Il est d'ailleurs connu que dans les dihydro-9,10 anthracènes monosubstitués en position 9, le groupement substituant occupe préférentiellement la position

SCHEMA 6



\* Précisons cependant que l'influence de l'ion métallique sur la protolyse doit dépendre du solvant. Dans le HMPT, où la protonation implique des ions libres [14c], ces ions ne doivent pas avoir la même importance que dans l'éther [14a, b].

*perp* [26, 27]. De ce fait, les états de transition a et b (Schéma 6) peuvent être éliminés.

Si à présent, dans les états de transition c et d, nous localisons la paire d'électrons de l'anion libre dans une orbitale  $sp^3$  \*, cette orbitale peut occuper soit la position *perp* (géométrie c), soit la position *lin* (géométrie d). La position *perp* est certainement favorisée, car elle permet le recouvrement avec les orbitales  $\pi$  des noyaux phényle voisins. Une telle orientation correspond d'ailleurs à la structure des carbanions benzyliques les plus stables, et a permis d'expliquer la faible vitesse d'échange hydrogène—deutérium dans les triptycènes par rapport à celle des hydrogènes du triphénylméthane [31], ainsi que l'échange stéréospécifique des hydrogènes quasi-axiaux dans les pléiadènes [32]. Cependant, cette orientation *perp* de l'orbitale conditionne l'entrée axiale de l'électrophile ZX, lors de laquelle il doit se développer des interactions stériques importantes de type "poupe et beaupré" entre les deux groupements Z.

Le fait que cette entrée axiale de l'électrophile, conduisant au composé *cis* le moins stable, soit tout de même favorisée, indique que ce sont les facteurs électroniques de stabilisation de la paire d'électrons libres de l'anion qui prédominent sur les facteurs stériques\*\*.

Ces interactions stériques, dont on sait qu'elles sont très importantes dans les composés de type 2 *cis* [12], peuvent être notablement diminuées dans l'état de transition c (Schéma 6), si la liaison Z...C qui se forme est suffisamment longue pour que la répulsion de Van der Waals entre les deux groupes Z quasi-axiaux, soit faible. Ceci est en fait prévisible d'après l'équation empirique de Pauling [33] qui montre qu'une liaison dont l'ordre est faible possède une très grande longueur\*\*\*. Or, lorsque la structure électronique de l'état de transition ressemble au carbanion de départ, l'ordre de la liaison partielle en formation doit être faible, et c'est la raison pour laquelle l'énergie de Van der Waals ne se manifeste pas dans l'état de transition. Des résultats similaires ont déjà été mis en évidence lors de la quaternarisation des amines tertiaires [35], mais la comparaison entre ces deux réactions ne peut être que qualitative, car nous n'avons aucun moyen expérimental de déterminer l'ordre des liaisons qui se forment dans l'état de transition †.

\* Il a été déduit d'études sur la stéréochimie d'alcoylation des carbanions allyliques ou benzyliques [28] ainsi que des études de RMN [29] de ces carbanions, que ces derniers ont un état d'hybridation  $sp^2$ . Un tel état d'hybridation a été contesté dans le cas des carbanions dihydro-9,10-anthracènes substitués en 9, ces derniers ayant plutôt un état d'hybridation  $sp^3$  [7d, 30]. Il est à noter que nous ne parlons pas ici de la structure de ces carbanions mais uniquement de leur structure dans l'état de transition, laquelle doit comporter une certaine localisation de charge, ainsi qu'une certaine orientation des orbitales. Une telle localisation des orbitales dans l'état de transition de l'alcoylation des énolates lithiens dérivés de la cyclohexanone, est responsable de l'entrée axiale privilégiée de l'agent alcoylant [28b,c].

\*\* Le contrôle stéréoelectronique a également été invoqué [14c] pour expliquer la stéréosélectivité de la deutériolyse d'organométalliques du type II en milieu HMPT.

\*\*\* Cette équation est la suivante:  $r_X = R - 0.6 \log X$ .  $r_X$  est la longueur de la liaison dont l'ordre est X et R est la longueur de la liaison dont l'ordre est 1. L'ordre de liaison représente le rapport des constantes de force de la liaison considérée et celles de la liaison simple correspondante [34].

† Un moyen expérimental possible est la comparaison des effets isotopiques [36, 37]. Il n'a été utilisé que pour les réactions impliquant le transfert de protons [38], de l'ion hydruve [39], ou dans les réactions de substitution électrophile, pour évaluer l'avancement de la rupture de la liaison carbone—halogène [40].

## Conclusion

Les résultats du présent travail ont montré que la dihydroxyalcoylation et la diaminoalcoylation, aussi bien que la dicarboxylation et la dialcoylation des combinaisons métaux alcalins—anthracène (I) sont des réactions stéréosélectives dans lesquelles il se forme de manière prépondérante les isomères *cis*. Ces réactions sont donc des exemples supplémentaires parmi les nombreux autres cités par Schlosser [41] dans lesquels l'isomère le moins stable qui présente la compression stérique la plus importante, se forme le plus rapidement. Dans ces réactions, parmi les nombreux facteurs qui déterminent l'énergie de l'état de transition, ce sont les facteurs stéréoélectroniques (distribution de charges et orientation des orbitales) qui sont les plus importants. Dans le cas présent il semble que les facteurs stériques ne soient importants que lorsque les groupements considérés sont liés à la molécule par des liaisons réelles, les interactions de Van der Waals devenant faibles lorsqu'un de ces groupements est lié par une liaison en formation.

Nous pouvons tirer aussi une seconde conclusion qui concerne la signification du postulat de Hammond [24]. D'après ce postulat, "la structure" de l'état de transition des réactions fortement exothermiques, ressemble aux réactifs. Ingold a souligné cependant que la "structure" ne concerne que l'état électronique et ne s'applique pas à la disposition géométrique des noyaux [23].

Il découle des résultats du présent travail que la structure électronique peut aussi conditionner la géométrie de l'état de transition, car les interactions de Van der Waals, qui constituent un facteur énergétique important, peuvent être facilement minimisées par une augmentation de la longueur de la liaison qui se forme (ou qui se rompt) dans l'état de transition.

## Partie expérimentale

### Méthodes générales

Les points de fusion ont été pris en tube capillaire, sur un appareil Tottoli. Les analyses élémentaires ont été effectuées au Centre de Microanalyse de Thiais\*. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre Infracord Perkin—Elmer et sur un appareil EPI G 2 Hitachi. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Varian A 60, le TMS servant de référence interne. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Atlas CH 4 au Laboratoire de Chimie Structurale Organique de la Faculté des Sciences d'Orsay. L'analyse des composés par chromatographie en phase gazeuse a été effectuée sur des appareils Aerograph HY FI modèle 600-D et Girdel 75-FS munis de détecteurs à ionisation de flamme. L'analyse qualitative en chromatographie sur couche mince a été effectuée avec des plaques préparées: DC Alufolien, Kieselgel F 254 Merck. Nous avons employé un mélange de cyclohexane à 80% et d'acétate d'éthyle à 20% comme éluant. Pour la séparation préparative nous avons employé des plaques Merck P.S.C. Fertigplatten Kieselgel F 254, l'éluant étant le même qu'en analyse qualitative.

\* Selon les "Indications aux auteurs" de la Société Chimique de France [42] les analyses ne seront mentionnées que si l'erreur expérimentale est supérieure à 0.3%. Dans les autres cas nous ne donnerons que les formules centésimales.

## A. Diaminoalcoylation

### (1) Réaction avec la combinaison anthracène—lithium (I)

Une solution de 5.4 g d'anthracène (0.03 mole) dissous dans 200 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, et de 0.7 g de lithium aplati, coupé et décapé (0.1 atome gramme) est agitée pendant 3 h. On ajoute alors 0.025 mole d' $\alpha$ -aminonitrile dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. La couleur violette foncée de la combinaison vire au jaune. Le mélange est alors hydrolysé. La couche étherée est lavée à l'eau. Après acidification par une solution d'acide chlorhydrique à 10%, les parties aminées sont libérées par de la lessive de soude, et extraites à l'éther.

Dans le spectre de RMN de la diamine 2c, nous n'observons qu'un seul signal pour les hydrogènes en 9 et 10, et un seul signal pour les hydrogènes des méthyles des groupements isopropyle. Il ne se forme donc qu'un seul isomère.

a. L'action de 3 g de pipéridino-isobutyronitrile (0.025 mole) conduit à deux produits:

(Pipéridino-2' propyl-2')-9 dihydro-9,10 anthracène (1c) (N< = pipéridine).

Rdt.: 30% (1.8 g); F (acétone): 90-91°C; C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N.

[Di(pipéridino-2' propyl-2')]-9,10 dihydro-9,10 anthracène (2c cis)

(N< = pipéridine). Rdt.: 55% (5.5 g); F (chloroforme): 180°C; C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>.

Spectre RMN (CDCl<sub>3</sub>/TMS): singulet à 0.75 ppm, correspondant à 12 protons des méthyles du groupement isopropyle; multiplet à 1.52 ppm, correspondant à 12 protons portés par les carbones en  $\beta$  et  $\gamma$  de l'azote; multiplet à 2.60 ppm, correspondant à 8 protons portés par les carbones en  $\alpha$  de l'azote; singulet à 4.24 ppm, correspondant à 2 protons dihydroanthracéniques; multiplet à 7.30 ppm, correspondant à 8 protons aromatiques.

Cette diamine cis a été équilibrée: 0.5 g (0.0012 mole) de diamine 2c cis ont été dissous dans de l'alcool tertiobutylique contenant du tertiobutylate de potassium (0.4 g de potassium, soit 0.01 atome gramme, dissous dans 10 cm<sup>3</sup> d'alcool tertiobutylique). Le mélange réactionnel a été agité pendant 48 h au reflux de l'alcool tertiobutylique. Après hydrolyse, les parties aminées ont été extraites, et on a isolé 0.450 g de diamine 2c trans (Rdt. 90%), qui cristallise dans l'acétone.

[Di(pipéridino-2' propyl-2')]-9,10 dihydro-9,10 anthracène (2c trans)

(N< = pipéridine). F (acétone): 200°C; C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>.

Spectre RMN (CDCl<sub>3</sub>/TMS): singulet à 0.88 ppm, correspondant à 12 protons des méthyles du groupement isopropyle; multiplet à 1.53 ppm, correspondant à 12 protons portés par les carbones en  $\beta$  et  $\gamma$  de l'azote; multiplet à 2.56 ppm, correspondant à 8 protons portés par les carbones en  $\alpha$  de l'azote; singulet à 4.42 ppm, correspondant à 2 protons dihydroanthracéniques; multiplet à 7.35 ppm, correspondant à 8 protons aromatiques.

b. L'action de 2.1 g de diméthylamino-isobutyronitrile (0.025 mole) conduit à deux produits:

(N,N-Diméthylamino-2' propyl-2')-9 dihydro-9,10 anthracène (1c) (N< = N(Me)<sub>2</sub>). Rdt.: 30% (0.7 g); F (acétone): 74-75°C; C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N.

[Di(N,N-diméthylamino-2' propyl-2')]-9,10 dihydro-9,10 anthracène (2c cis) (N< = N(Me)<sub>2</sub>). Rdt.: 60% (2.3 g); F (chloroforme): 126°C; C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>.

Spectra RMN ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): singulet à 1.16 ppm, correspondant à 12 protons des méthyles du groupement isopropyle; singulet à 2.22 ppm, correspondant à 12 protons des méthyles du groupement diméthylamino; singulet à 4.42 ppm, correspondant à 2 protons dihydroanthracéniques; multiplet à 7.33 ppm, correspondant à 8 protons aromatiques.

Cette diamine a été équilibrée selon le même mode opératoire que celui décrit précédemment, ce qui a conduit à l'obtention de l'isomère *trans*.

[Di(*N,N*-diméthylamino-2' propyl-2')] -9,10 dihydro-9,10 anthracène (2c *trans*) ( $\text{N}=\text{N}(\text{Me})_2$ ). F (acétone): 162°C;  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2$ .

Spectre RMN ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): singulet à 0.91 ppm, correspondant à 12 protons des méthyles du groupement isopropyle; singulet à 2.38 ppm, correspondant à 12 protons des méthyles du groupement diméthylamino; singulet à 4.39 ppm, correspondant à 2 protons dihydroanthracéniques; multiplet à 7.29 ppm, correspondant à 8 protons aromatiques.

## (2) Réaction avec la combinaison anthracène—sodium (I)

Ces expériences ont été reprises avec 2.3 g de sodium (0.1 atome gramme), comme métal alcalin. Des résultats identiques à ceux observés pour le lithium ont été obtenus.

## B. Dihydroxyalcoylation

### (1) Réaction avec la combinaison anthracène—sodium (I)

A une solution bleu-vert de 2.0 g (0.011 mole) d'anthracène, et de 1.3 g (0.057 atome gramme) de sodium, dans un mélange de 200  $\text{cm}^3$  de benzène anhydre et de 200  $\text{cm}^3$  d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte 2.0 g (0.023 mole) de diéthylcétone en solution dans l'éther. Aux trois quarts de l'addition on observe une décoloration de la solution qui devient finalement jaune-vert fluorescent. Après 2 h d'agitation, la solution est hydrolysée avec précaution par une solution saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  jusqu'à disparition totale du sodium en excès. La couche organique est alors décantée, lavée à l'eau et séchée.

La CPG du produit brut (colonne SE 30 à 5%, de 1.50 m; température du four: 230°C; injecteur et détecteur: 300°C; pression d'azote: 1.7 kg) indique la présence d'un pic majoritaire correspondant au dihydro-9,10 anthracène, de temps de rétention 51 sec, et d'un pic correspondant au composé 1d de temps de rétention 2 min 30 sec. Après recristallisation dans l'éthanol absolu, on isole 1.46 g de dihydro-9,10 anthracène. Rdt. (par rapport à l'anthracène de départ): 72%; F (éthanol): 108°C.

Le composé 1d est isolé par CPG préparative des eaux-mères de cristallisation, sur colonne à 30% de SE 30 sur Chromosorb W.H.M.D.S., de 3 m de longueur. Température du four: 275°C; injecteur et détecteur: 300°C; gaz vecteur: hydrogène, avec un débit de 220  $\text{cm}^3/\text{min}$ . On obtient 0.135 g d'un liquide visqueux (1d).

(Hydroxy-3' pentyl-3')-9 dihydro-9,10 anthracène (1d).  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}$ .

Spectre IR ( $\text{CHCl}_3$ ): bandes OH à 3510  $\text{cm}^{-1}$  et 3410  $\text{cm}^{-1}$  (déplacées à 2610  $\text{cm}^{-1}$  et 2550  $\text{cm}^{-1}$  après deutériation).

Spectre RMN ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): triplet centré à 0.88 ppm ( $J = 7$  Hz), correspondant à 6 protons des méthyles; massif complexe à 1.5 ppm, correspondant à

4 protons des méthylènes des éthyles, et à 1 proton alcoolique; le signal du proton alcoolique est noyé dans le massif et on le distingue par intégration avant et après deutériation (perte d'un proton); quadruplet *AB* centré à 4.00 ppm ( $J = 19$  Hz), correspondant à 2 protons dihydroanthracéniques en position 10; singulet à 4.07 ppm, correspondant à 1 proton dihydroanthracénique en position 9; singulet à 7.22 ppm, correspondant à 8 protons aromatiques.

CPG: temps de rétention sur SE 30, 2 min 30 sec.

La même expérience a été reprise en additionnant la diéthylcétone à une solution bleu-verte de combinaison anthracène—sodium (I) préalablement filtrée. L'analyse par CPG du produit brut obtenu n'indique aucun changement par rapport à l'expérience précédemment décrite.

## (2) Réaction avec la combinaison anthracène—lithium (I)

A une solution violette de 2.0 g (0.011 mole) d'anthracène et de 0.4 g (0.059 atome gramme) de lithium, dans 400 cm<sup>3</sup> de mélange 1/1 éther—benzène anhydres, on ajoute goutte à goutte 0.021 mole de cétone en solution dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. L'opération dure environ 2 h, durant lesquelles la solution passe d'une couleur violette à une couleur gris-verte, pour devenir finalement limpide, de couleur jaune-verte fluorescente. On laisse agiter pendant encore un quart d'heure environ, puis on hydrolyse lentement le mélange réactionnel par une solution saturée de NH<sub>4</sub>Cl. La couche organique est séparée, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre.

L'action de 1.8 g de diéthylcétone (0.021 mole) conduit à un mélange de deux produits (1d et 2d).

(*Hydroxy-3' pentyl-3'*)-9 dihydro-9,10 anthracène (1d). Nous n'avons pas isolé le composé 1d, mais nous avons observé en CPG un pic d'élution correspondant à cet alcool. Le rapport de l'aire de ce pic à l'aire du pic correspondant au glycol 2d est d'environ 1/5.

[*Di(hydroxy-3' pentyl-3')*]-9,10 dihydro-9,10 anthracène (2d). Rdt. (par rapport à la diéthylcétone): 89% (3.25 g); F (éther—benzène): 215°C (litt. F 215°C) [15]; C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>.

Spectre RMN (CDCl<sub>3</sub>/TMS): massif entre 1 et 2 ppm, correspondant à 20 protons des groupements éthyle, dans lequel on peut distinguer deux triplets et deux quadruplets ( $J = 7$  Hz); singulet à 3.1 ppm, disparaissant avec D<sub>2</sub>O, correspondant à 2 protons alcooliques; singulet à 4.2 ppm, correspondant à 2 protons dihydroanthracéniques; singulet à 7.2 ppm, correspondant à 8 protons aromatiques.

Spectre RMN (DMSO-*d*<sub>6</sub>/TMS): massif entre 1 et 2 ppm, correspondant à 20 protons des groupements éthyle; singulet à 4.09 ppm, correspondant à 2 protons dihydroanthracéniques; singulet à 5.36 ppm, disparaissant avec D<sub>2</sub>O, correspondant à 2 protons alcooliques; singulet à 7.15 ppm, correspondant à 8 protons aromatiques.

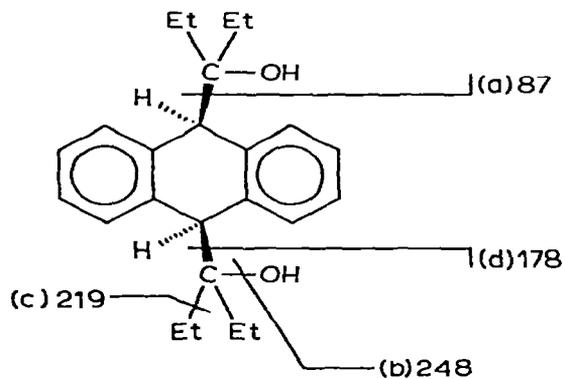
Spectre RMN (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>/TMS): massif entre 1 et 2 ppm, correspondant à 20 protons des groupements éthyle; singulet à 2.67 ppm, correspondant à 2 protons alcooliques; singulet à 4.18 ppm, correspondant à 2 protons dihydroanthracéniques; singulet à 7.16 ppm, correspondant à 8 protons aromatiques.

CPG: Harvey et al. [7] ayant analysé des produits dihydroanthracéniques sur des colonnes de phase stationnaire SE 30, nous avons utilisé pour notre part

une colonne en tube de cuivre (diamètre 1/8 de pouce) de 2.00 m remplie d'Aéropak 80 à 5% de SE 52, phase également non polaire à caractéristiques analogues à celles du SE 30. La température du four était de 220°C, le détecteur était à 210°C et l'injecteur à 270°C. Le gaz vecteur utilisé était l'azote, sous une pression de 1.4 kg. Le temps de rétention de 2d est alors de 29 min.

Sur une colonne de 1.50 m en cuivre (diamètre 1/8 de pouce) à 5% de SE 30 sur Chromosorb, la température du four étant de 230°C, celle de l'injecteur et du détecteur de 300°C et de l'azote utilisé comme gaz vecteur étant sous une pression de 1.7 kg, le temps de rétention de 2d est de 12 min 24 sec.

Spectre de masse à 15 eV: nous n'observons pas le pic moléculaire mais des pics principaux à  $m/e$  87 (4.5%); 178 (28.5%), 219 (13%) et 248 (100%).



Spectre IR ( $\text{CHCl}_3$ ): bande aiguë à  $3577 \text{ cm}^{-1}$  et bande large à  $3345 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons repris la réaction en filtrant le lithium surnageant en excès, avant de faire réagir la diéthylcétone. Nous avons obtenu un mélange composé du glycol 2d et de l'alcool 1d, dont le rapport des aires en CPG est de  $1d/2d = 1$ .

### (3) Essai d'équilibration du glycol 2d

0.050 g (0.00014 mole) de glycol 2d en solution dans  $6 \text{ cm}^3$  de mélange éther—benzène anhydres 1/1, sont ajoutés à une solution de 0.0016 mole de bromure d'éthyl-magnésium dans l'éther à reflux. On laisse agiter toute la nuit. Après hydrolyse à l'eau lourde, on récupère 0.048 g de 2d. F (éther—benzène 1/1): 215°C.

Spectre RMN ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): on retrouve un singulet inchangé à 4.2 ppm, comptant pour 2 protons à l'intégration, et correspondant aux 2 protons dihydroanthracéniques.

Spectre IR ( $\text{CHCl}_3$ ): bande aiguë à  $2620 \text{ cm}^{-1}$  et bande large à  $2480 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'absorption des bandes O—D. Aucune bande dans la région de  $1900 \text{ cm}^{-1}$  à  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , qui correspondrait à une liaison C—D.

Une chromatographie sur couche mince ne montre qu'une seule tache, correspondant à celle de 2d mis à migrer dans les mêmes conditions.

### (4) Préparation du glycol 2d cis

A une solution de 0.034 mole de bromure d'éthyl-magnésium dans l'éther, on ajoute 2.0 g de diester 3 cis (0.00675 mole) [13] dissous dans  $60 \text{ cm}^3$  de solvant éther—benzène 1/1. Après hydrolyse, on obtient 2.38 g d'un mélange

dont le spectre de RMN ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) indique qu'il ne reste plus de diester 3 *cis* de départ. Une chromatographie sur couche mince de ce mélange montre trois taches, dont les deux ayant le moins migré, sont pratiquement confondues. Celle de  $R_F$  le plus faible, très diffuse, correspond à celle du glycol 2d, mis à migrer dans les mêmes conditions. La séparation du mélange s'effectue par chromatographie sur colonne, en analysant les différentes fractions par infra-rouge. Colonne: hauteur 22 cm; diamètre 3 cm; 60 g de silice Kieselgel 0.05-0.20 mm Merck. Eluant: chloroforme. On recueille: 1.160 g de fraction céto-lique (Rdt. 52%), 1.141 g de fraction alcoolique (Rdt. 47%).

#### *α. Fraction céto-lique*

La fraction céto-lique, liquide jaune très visqueux, présente en IR deux bandes d'absorption correspondant l'une à un carbonyle, l'autre à un hydroxyle. Le produit est purifié par deux chromatographies sur plaques successives (support, gel de silice; éluant, cyclohexane pour la première fois, mélange cyclohexane 75%—acétate d'éthyle 25% pour la deuxième fois). On obtient un liquide visqueux jaune pâle (5).

*(Hydroxy-3' pentyl-3')-9 (céto-1' propyl-1')-10 dihydro-9,10 anthracène (5).*

Spectre IR ( $\text{CHCl}_3$ ): bandes à  $1710\text{ cm}^{-1}$  et  $3580\text{ cm}^{-1}$ .

Spectre RMN ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): massif entre 1 et 2 ppm, correspondant à 9 protons des méthyles, 4 protons des deux méthylènes en  $\alpha$  de l'hydroxyle, et 1 proton alcoolique dont on ne distingue pas le signal. On observe dans ce massif un quadruplet centré à 1.35 ppm ( $J = 7\text{ Hz}$ ), dû aux deux méthylènes; quadruplet centré à 2.56 ppm ( $J = 7\text{ Hz}$ ), correspondant à 2 protons du méthylène en  $\alpha$  du carbonyle; singulet fin à 3.95 ppm, correspondant à 1 proton dihydroanthracénique en  $\alpha$  de l'hydroxyle; singulet fin à 4.59 ppm, correspondant à 1 proton dihydroanthracénique en  $\alpha$  du carbonyle; massif centré à 7.25 ppm, correspondant à 8 protons aromatiques.

#### *β. Fraction alcoolique*

Cette fraction présente deux pics en CPG, dont le rapport des surfaces est d'environ 9/1, et deux taches en chromatographie sur couche mince. Nous avons tenté de séparer les deux produits correspondants par chromatographie sur plaque à l'échelle préparative, mais nous n'observons alors qu'une seule bande. En découpant les parties supérieure et inférieure, nous isolons le composé 4, ainsi qu'un mélange M.

*(Hydroxy-3' pentyl-3')-9 (hydroxy-1' propyl-1')-10 dihydro-9,10 anthracène (4).* F:  $150\text{--}152^\circ\text{C}$ ;  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_2$ .

CPG: temps de rétention sur SE 52, 18 min 36 sec; sur SE 30: 8 min 6 sec.

Spectre IR ( $\text{CHCl}_3$ ): bande large à  $3373\text{ cm}^{-1}$  et bande aiguë à  $3590\text{ cm}^{-1}$ .

Spectre RMN ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): massif entre 1 et 2 ppm, correspondant à 15 protons des groupements éthyles; singulet à 3.16 ppm, disparaissant avec  $\text{D}_2\text{O}$ , correspondant à 2 protons hydroxyliques; massif dont les signaux apparaissent respectivement à 4.11 ppm, 4.00 ppm, 3.95 ppm, et 3.83 ppm, correspondant à 3 protons; singulet à 7.18 ppm, correspondant à 8 protons aromatiques.

Spectre de masse à 15 eV: nous n'observons pas le pic moléculaire. Le spectre montre des pics principaux à  $m/e$  87 (18%), 178 (38%), 191 (50%), 219 (17%), 220 (100%), 248 (95%). Les pics à  $m/e$  191 et 220 correspondent à

un processus de fragmentation identique à celui qui conduit aux pics à *m/e* 219 et 248, dans le cas du glycol 2d.

*Mélange M: 4 + 2d cis.* Nous n'avons pas réussi à isoler le composé 2d *cis*, mais nous avons néanmoins pu montrer avec certitude qu'il est identique au glycol 2d obtenu dans la dihydroxyalcoylation de la combinaison anthracène—lithium (I), en effectuant une étude comparative du mélange M et du glycol 2d.

(i) *En chromatographie sur couche mince.* Lorsque nous faisons migrer parallèlement le mélange M et le glycol 2d, nous constatons que le mélange M présente deux taches dont celle qui a le moins migré correspond à celle de 2d, l'autre tache correspondant au composé 4.

(ii) *En CPG.* Sur colonne de SE 52 à 5% de 2 m, nous observons deux pics pour le mélange M: un pic très majoritaire dont le temps de rétention de 18 min 30 sec est identique à celui de 4, et un pic minoritaire dont le temps de rétention de 29 min est identique à celui de 2d. Sur colonne de SE 30 à 5% de 1.5 m, les temps de rétention sont de 8 min 6 sec. et de 12 min 24 sec, et sont de nouveau identiques à ceux de 4 et 2d respectivement.

(iii). *En RMN.* Nous avons enregistré les spectres du mélange M dans les mêmes solvants que ceux du glycol 2d. Le composé 4, majoritaire, possédant des caractéristiques RMN très voisines de celles de 2d *cis*, la plupart des signaux de ce dernier composé sont masqués. Nous avons néanmoins constaté dans tous les solvants, la correspondance entre les signaux du mélange M n'appartenant pas au composé 4, et les signaux correspondant du glycol 2d. En particulier: dans  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ : un singulet à 4.20 ppm; dans  $\text{DMSO}-d_6/\text{TMS}$ : un singulet à 4.09 ppm, un singulet à 5.36 ppm, un singulet à 7.15 ppm; dans  $\text{CD}_3\text{COCD}_3/\text{TMS}$ : un singulet à 4.18 ppm.

## Remerciements

Nous remercions vivement MM. H. Bouas-Laurent et R. Lapouyade (Université de Bordeaux), pour la discussion fructueuse que nous avons eue au sujet de ce travail, ainsi que M.F. Perez pour l'enregistrement des spectres de masse.

## Bibliographie

- 1 G.M. Badger, F. Goulden et F.L. Warren, *J. Org. Chem.*, 6 (1941) 18.
- 2 A.H. Beckett et R.G. Lingard, *J. Chem. Soc.*, (1959) 2409.
- 3 R. Gerdil et E.A.C. Lucken, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 1966.
- 4 L.M. Jackman et J.W. Lown, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3776.
- 5 W. Carruthers et G.E. Hall, *J. Chem. Soc. B*, (1966) 861.
- 6 D.A. Redford, Thèse Université du Saskatchewan, 1967; *Diss. Abstr.*, 28 (1968) 4074.
- 7 (a) R.G. Harvey et C.C. Davis, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 3607;  
 (b) D.F. Lindow, C.N. Cortez et R.G. Harvey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5406;  
 (c) R.G. Harvey et L. Arzadon, *Tetrahedron*, 25 (1969) 4887;  
 (d) R.G. Harvey, L. Arzadon, J. Grant et K. Urberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4535.
- 8 (a) D.J. Schaeffer et H.E. Zieger, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 3958;  
 (b) D.J. Schaeffer, H.E. Zieger et R.M. Padronaggio, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 5027;  
 (c) H.E. Zieger et L.T. Gelbaum, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 1012.
- 9 J.P. Mazaleyral et Z. Welvart, *Chem. Commun.*, (1972) 546.
- 10 C.S. Rondesvest, Jr. et I. Nicholson, *J. Org. Chem.*, 20 (1955) 346.
- 11 P. Berçot, *Ann. Chim. (Paris)*, 6 (1961) 193.
- 12 A.H. Beckett et B.A. Mulley, *J. Chem. Soc.*, (1955) 4159.
- 13 J. Mathieu, *Ann. Chim. (Paris)*, 20 (1945) 215.

- 14 (a) C. Fabre, M. Hadj Ali Salem et Z. Welvart, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 3820;  
(b) S. Bank et B. Bockrath, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6076;  
(c) R. Lapouyade, M. Mary, H. Bouas-Laurent et P. Labandibar, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) C25.
- 15 P. Walker, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2994.
- 16 J. Rigaudy et Le Hung Dahn, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 252 (1961) 758;  
J. Rigaudy et Le Hung Dahn, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 256 (1963) 5370.
- 17 H. van Bekkum, Th.J. Nieuwstad, J. van Barneveld, P. Klapwyk et B.M. Wepster, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 88 (1969) 1028.
- 18 N. Hirota et S.I. Weissman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2538.
- 19 W.I. O'Sullivan, F.W. Swamer, W.J. Humphlett et C.R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2306.
- 20 A.G. Brook, H.L. Cohen et G.F. Wright, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 447.
- 21 B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2069.
- 22 T.E. Hoggen-Esch et J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4654.
- 23 C.K. Ingold, Structure of Some Transition States, dans *The Transition State*, Special Publication No. 16, The Chemical Society, London, 1962, p. 119.
- 24 G.S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 334.
- 25 V. Balasubramanian, *Chem. Rev.*, 66 (1966) 567.
- 26 R. Lapouyade et P. Labandibar, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1589.
- 27 A.W. Bruckmann, M. Gordon, R.G. Harvey, P.W. Rabideau, J.B. Stothers et A.L. Ternay, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5912.
- 28 (a) J.M. Conia, *Rec. Chem. Progr.*, 24 (1963) 43;  
(b) L. Velluz, J. Valls et G. Nomine, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 181;  
L. Velluz, J. Valls et J. Mathieu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 778;  
(c) H.O. House, *Modern Synthetic Reactions*, W.A. Benjamin, New York, 1965, p. 201.
- 29 R. Waack, M.A. Doran, E.B. Baker et G.A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1272.
- 30 (a) D. Nicholls et M. Szwarc, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 301 (1967) 231;  
(b) D. Nicholls et M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5757.
- 31 A. Streitwieser, Jr., R.A. Caldwell et M.G. Granger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3578.
- 32 P. Lansbury, *Accounts Chem. Res.*, 2 (1969) 211.
- 33 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, p. 255.
- 34 H.S. Johnston, dans *Gaz Phase Reactions Rate Theory*, Ronald Press, New York, 1966, p. 72.
- 35 J. MacKenna, dans G. Chiurdoglu (Ed.), *Conformational Analysis*, Vol. 21, Academic Press, New York, London, 1971, p. 165.
- 36 L. Melander, dans *Isotope Effect on Reaction Rates*, Ronald Press, New York, 1960.
- 37 F.H. Westheimer, *Chem. Rev.*, 61 (1961) 265.
- 38 (a) R.P. Bell, *Discuss. Faraday Soc.*, 39 (1965) 1624;  
(b) R.P. Bell, dans *The Proton in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1959, p. 183.
- 39 G. Chauviere et Z. Welvart, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 774.
- 40 C.G. Swain et N.D. Hershey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1901.
- 41 M. Schlosser, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 453.
- 42 *Bull. Soc. Chim. Fr.*, No. 12b, juillet 1972, Communiqué p. 1.