

## Preliminary communication

### Stéréochimie de la deutériation de divers alkyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes dans le THF et le mélange HMPT-THF

R. LAPOUYADE, M. MARY, H. BOUAS-LAURENT et P. LABANDIBAR

Laboratoire de Chimie Organique, 351, Cours de la Libération, Unité de Chimie, Université de Bordeaux I, 33-Talence (France)

(Reçu le 5 novembre 1971)

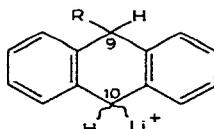
Différents auteurs ont récemment étudié la stéréochimie de la réaction d'alkyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes I dans  $\text{NH}_3$  liquide ou le THF avec des halogénures d'alkyle<sup>1-3</sup>, l'eau lourde<sup>2,4-6</sup> et l'anhydride carbonique<sup>2</sup>.

Dans le cas de la deutériation, certains résultats semblent contradictoires: Szwarc et al.<sup>4,5</sup> trouvent que la deutériation de l'éthyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracène Ib dans le THF, à différentes températures, est stéréospécifique tandis que Zieger et al.<sup>3</sup> prétendent qu'il se forme un mélange d'isomères deutériés *cis* et *trans*. De plus une mauvaise interprétation des spectres RMN<sup>8,12</sup> a conduit les auteurs précédents<sup>4,5,3</sup> à raisonner sur des données conformationnelles erronées.

En liaison avec nos observations antérieures sur la stéréochimie de la réduction des hydrocarbures aromatiques<sup>7,8</sup> nous avons jugé nécessaire d'approfondir et d'étendre l'étude de la deutériation afin d'en préciser les résultats et l'interprétation.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons opéré sur les dérivés représentés par la formule I, dans lesquels R = éthyle (Ia), isopropyle (Ib) et tert-butyle (Ic) afin de faire varier l'encombrement du groupe alkyle.



(Ia R = Et ;  
Ib R = i-Pr ;  
Ic R = t-Bu)

Les deux premiers composés ont été préparés par addition lente de BuLi ( $0.25 \cdot 10^{-2}$  mole) dans le pentane ( $5 \text{ cm}^3$ ) à une solution d'alkyl-9 dihydro-9,10

anthracène ( $0.25 \cdot 10^{-2}$  mole) dans le THF ( $30 \text{ cm}^3$ ) ou le mélange HMPT-THF (20/30 v/v) ( $50 \text{ cm}^3$ ) maintenu à  $0^\circ$  ou  $-40^\circ$  sous argon.\*

Quant au dérivé Ic, il a été obtenu par action d'un excès de t-BuLi (dans le pentane) sur l'anthracène en solution dans le THF ou le mélange HMPT-THF.

Lorsque le composé I est formé, on ajoute, très lentement,  $1 \text{ cm}^3$  d'eau lourde diluée (4%) dans le THF ou le mélange HMPT-THF. Après extraction, on dose le mélange de dérivés deutériés par RMN<sup>16</sup> (les produits secondaires sont éventuellement caractérisés par chromatographie en phase vapeur et séparés par chromatographie sur colonne).

## RESULTATS

Par RMN, on peut déterminer la configuration et la conformation des dérivés mésodihydroanthracéniques<sup>8, 12, 16</sup>; on sait en particulier que le groupe alkyle, dans les alkyl-9 dihydro-9,10 anthracènes, est en position axiale<sup>12, 16\*\*</sup>. Dans le Tableau 1 sont rassemblés les résultats des pourcentages relatifs des dérivés deutériés *cis* (IV) et *trans* (V). Le rendement chimique en dérivés deutériés est bon mais on récupère, selon les cas, entre 4 et 35% de composés de départ, surtout dans le cas du mélange de solvants qui doit agir comme agent protonant avant addition de  $\text{D}_2\text{O}$ <sup>17</sup>.

TABLEAU 1

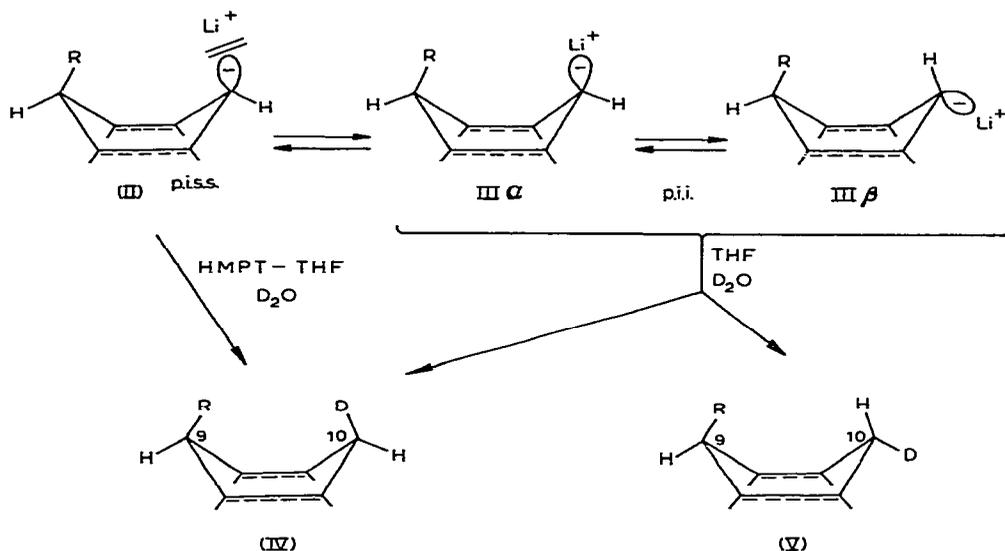
Composé	Température (°C)	Solvant	isomère deutérié en axial (IV) (%)	isomère deutérié en 'équatorial' (V) (%)
Ia	0	THF	53	47
		HMPT-THF	100	0
	-40	THF	51	49
		HMPT-THF	100	0
Ib	-40	THF	47	53
		HMPT-THF	100	0
Ic	0	THF	52	48
		HMPT-THF	100	0

## DISCUSSION

Quelle que soit la température (entre  $0^\circ$  et  $-40^\circ$ ) et la nature du groupe alkyle, on observe un net contraste entre les pourcentages de dérivés deutériés en *cis* et en *trans*: avec

\* Il ne faut pas opérer à température trop élevée car on observe alors une aromatisation partielle en alkyl-9 anthracène; de plus, un excès d'organolithien pourrait conduire à divers autres produits<sup>1, 11</sup>.

\*\* Pour simplifier, on dit 'axial' et 'équatorial' au lieu de 'pseudo-axial' et 'pseudo-équatorial'.



le THF, les proportions sont à peu près égales; avec le mélange HMPT-THF, le deutérium est introduit en axial: nous proposons d'expliquer nos résultats d'après les différences d'encombrement entre paire d'ions intimes (p.i.i.) et paire d'ions séparés par le solvant (p.i.s.s.) par analogie avec notre étude précédente sur la réduction du diéthyl-9,10 anthracène où la stéréochimie de la réduction était orientée par la différence d'encombrement stérique entre ions libres (i.l.) et p.i.s.s.<sup>7</sup>. Examinons l'influence des solvants:

1. Dans le THF. Szwarc<sup>5</sup> a montré par spectroscopie d'absorption électronique que le dérivé Ia dans le THF, à 0° présentait à peu près la même proportion de p.i.s.s. II et de p.i.i. III et qu'un abaissement de température défavorisait les p.i.s.s.<sup>2</sup> donc déplaçait vers la droite l'équilibre II $\rightleftharpoons$ III représenté sur la Fig. 1. Or l'encombrement de la p.i.s.s., beaucoup plus important que celui de la p.i.i., la force à occuper la position axiale car elle subirait, en équatorial une trop forte répulsion due à l'effet péri<sup>7, 8</sup>. Ce n'est plus le cas de la p.i.i. qui doit pouvoir occuper les deux positions axiale et équatoriale (III  $\alpha$ , III  $\beta$ ). L'équilibre entre ces deux différentes espèces doit s'établir très rapidement<sup>10</sup> et Bank, dans le cas de l'anion radical du naphthalène dans le THF<sup>9</sup> a montré que les p.i.i. se protonaient plus rapidement que les p.i.s.s.. Nous admettons qu'il en est de même dans notre cas en ce qui concerne la deutériation.

Dans ces conditions, quelle que soit la position de l'équilibre II $\rightleftharpoons$ III modifié également par la variation de température ou la taille du groupe R, ce sont les p.i.i. III  $\alpha$  et III  $\beta$  qui subissent la deutériation en priorité pour conduire à un mélange de IV et V; le Tableau 1 montre qu'on les trouve en proportions à peu près équivalentes (à la précision du dosage près).

2. Dans le mélange HMPT-THF. L'addition de HMPT (qui solvate puissamment les cations) au milieu (même en faible proportion) doit faire disparaître les p.i.i.<sup>13</sup>. Par ailleurs, il est

vraisemblable que dans ce mélange où le THF est en excès par rapport au solvant de plus forte constante diélectrique et en présence d'un cation de petite taille comme le lithium, la dissociation en ions libres est négligeable<sup>14, 15, 7</sup>.

Donc dans le mélange de solvants, il ne doit subsister que des p.i.s.s. (IIa, IIb, IIc) qui, par deutériation conduisent aux isomères *cis* (IVa, IVb, IVc) où le deutérium occupe la position axiale.

3. En utilisant du HMPT pur pour la préparation et la deutérolyse de l'éthyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracène (Ia), le seul dérivé deutérié obtenu est l'isomère axial (IV) avec un rendement de 43% (on récupère environ 52% d'éthyl-9 dihydro-9,10 anthracène).

Dans ces conditions, le solvant est constitué par un mélange de pentane et de HMPT (5/60, v/v) et il se peut que le milieu ne renferme que des p.i.s.s.<sup>13, 14</sup>; dans ce cas, d'après ce qui précède, on s'attend à observer comme produit l'isomère IVa. Cependant, il ne faut pas exclure la présence d'ions libres (peu différents de p.i.s.s. très lâches) pour lesquels, l'anion sur le sommet 10 en position axiale serait plus conjugué avec les noyaux benzéniques latéraux qu'en position équatoriale; les ions libres conduiraient donc également à l'isomère IV, mais sous contrôle stéréoelectronique<sup>19</sup>.

En somme, la stéréosélectivité de la deutériation des alkyl-9 dihydro-9,10 anthracènes dans le THF ou le mélange THF-HMPT résulte de la possibilité, pour le carbanion, d'occuper deux positions différemment encombrées. Le rôle du solvant consiste à modifier la nature (donc le volume) des associations interioniques.

Afin de confirmer notre hypothèse nous poursuivons nos recherches sur la modification du milieu suivant la nature du solvant dans l'alkylation et la silylation des alkyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.G. Harvey et C.C. Davis, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 3607.
- 2 D.J. Schaeffer et H.E. Zieger, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 3958.
- 3 H.E. Zieger, D.J. Schaeffer et R.M. Padronaggio, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 5027.
- 4 D. Nicholls et M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5757.
- 5 D. Nicholls et M. Szwarc, *Proc. Roy. Soc. A*, 301 (1967) 223, 231.
- 6 H.J.S. Winkler, R. Bollinger et H. Winkler, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 1700.
- 7 R. Lapouyade, P. Labandibar et H. Bouas-Laurent, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 979.
- 8 R. Lapouyade, P. Labandibar, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1589.
- 9 S. Bank et B. Bockrath, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 430.
- 10 N. Hirota, A. Carraway et W. Schook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3611.
- 11 D.J. Schaeffer, R. Lithann et H.E. Zieber, *Chem. Commun.*, (1971) 483.
- 12 A.W. Brinckmann, M. Gordon, R.G. Harvey, P.W. Rabideau, J.B. Stothers et A.L. Terney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5912.
- 13 L.L. Chan et J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4654.
- 14 T.E. Hogen-Esch et J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 318.
- 15 D. Nicholls, C.A. Stutphen et M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 1021.
- 16 D.A. Redford, *Thèse, University of Saskatchewan*, Ann Arbor, 68-5914.
- 17 H. Normant, T. Cuvigny, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1605.
- 18 M. Szwarc, *Carbanions, Living Polymers and Electron-transfer*, London, Interscience, 1968.
- 19 R.G. Harvey, *Synth.*, (1970) 167.