

*Journal of Organometallic Chemistry*, 118 (1976) 233–245  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## REACTIVITE DES CARBANIONS BENZYLQUES

### III \*. STEREOCHIMIE DE LA SILYLATION D'ALKYL-9 LITHIO-10 DIHYDRO-9,10 ANTHRACENES. ETUDE PAR EFFET OVERHAUSER NUCLEAIRE DES NOUVEAUX DERIVES SILICIQUES

HENRI BOUAS-LAURENT \*, MICHELE DANNEY, RENE LAPOUYADE

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

CATHERINE LANG, NICOLE PLATZER et JEAN-JACQUES BASSELIER

*Laboratoire de Chimie Organique structurale et E.R.A. 557, Université de Paris VI, 8, rue Cuvier, 75230 Paris-Cédex 05 (France)*

(Reçu le 13 avril 1976)

#### Summary

A series of 9-alkyl-10-lithio-9,10-dihydroanthracenes where the alkyl group is of increasing bulk (R = Me, Et, i-Pr, t-Bu) were transformed into 9-alkyl-10-trimethylsilyl-9,10-dihydroanthracenes with  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in THF or the mixture THF/HMPA. The structure of the products together with that of related silylated compounds was established by NMR and especially by nuclear Overhauser effect.

It was shown that the isolated products were the primary products. Silylation is virtually not stereoselective when the alkyl group is methyl, but highly stereoselective for the other alkyl groups; moreover, the bulkier the alkyl group is, the more *cis* isomer is formed. The stereochemistry of silylation supports the stereo-electronic and steric factors as being of major importance in the transition state.

#### Résumé

Une série d'alkyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes où le groupe alkyle est d'encombrement croissant (R = Me, Et, i-Pr, t-Bu) ont été transformés en alkyl-9 triméthylsilyl-10 dihydro-9,10 anthracènes par action de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  dans le THF ou le mélange THF/HMPT. La structure des produits ainsi que celle de dérivés siliciques apparentés a été établie par RMN et spécialement par effet Overhauser nucléaire.

Nous avons vérifié que les produits siliciés isolés sont les produits primaires de la réaction. La silylation est à peine stéréosélective pour le dérivé méthylé mais

\* Pour la partie II, voir ref. 1a.

très stéréosélective pour les autres dérivés pour lesquels les isomères *cis* prédominent et ceci d'autant plus que le groupe R est plus volumineux. La stéréochimie de la silylation implique la prédominance des facteurs stéréoélectroniques et stériques dans l'état de transition.

## Introduction

Dans la mémoire précédent [1] nous avons montré que l'alcoylation des éthyl-9 et isopropyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes (R-9 Li-10 DHA) par les halogénures d'alcoyles ( $R'-X$ ) dépend peu de la nature du solvant et du groupe partant et que la stéréochimie doit être gouvernée, essentiellement, par une compétition dans l'état de transition, entre l'interaction axiale-axiale entre les groupes R et  $R'$  et l'effet stérique en *péri*. Pour expliquer ce résultat, nous avons proposé les schémas A et B comme états de transition de cette réaction (dont nous avons admis provisoirement qu'elle est "du type"  $S_N2$ ); en première approximation, ces schémas ne tiennent pas compte du solvant ni du cation associé. Dans les deux cas, nous avons postulé que la liaison  $C \cdots C$  entre le carbanion et  $R'X$  dans le complexe activé se formait dans la direction axiale \*, l'état de transition étant alors stabilisé par le facteur stéréoélectronique (conjugaison entre l'orbitale en formation et celles des noyaux benzéniques latéraux) [1b].



Dans un travail parallèle au nôtre, Harvey et ses collaborateurs ont étudié systématiquement l'alkylation des isopropyl-9 et tertibutyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes [2]. Leurs résultats expérimentaux, conformes aux nôtres et à ceux de Zieger, mettent aussi en exergue le rôle prédominant du facteur stérique. Néanmoins leur interprétation diffère de la nôtre. Si les auteurs précédents attribuent la formation des isomères *cis* à l'état de transition A, en revanche, d'après eux, les isomères *trans* seraient formés à partir de l'état de transition C \*\*.



\* En accord avec Cristol [15] nous disons, pour simplifier l'écriture, axial et équatorial pour quasi-axial et quasi-équatorial.

\*\* Harvey et ses collaborateurs proposent en outre une deuxième hypothèse qui diffère aussi de la nôtre [2].

Quant à nous, pour R = Et ou i-Pr (et a fortiori Me) nous avons proposé que l'isomère *trans* soit formé à partir de B. Ce n'est qu'à partir de R = t-Bu que nous envisagions un état de transition de type C: en effet, le groupe t-Bu est trop volumineux pour occuper une position équatoriale; de plus, il provoque un aplatissement de la molécule qui réduit l'effet *péri* dans l'attaque équatoriale [3] et rendrait donc celle-ci plus facile.

Notre raisonnement permettait de prévoir que dans le cas d'une autre réaction où la formation de la liaison du groupe entrant Y-Z avec le carbanion serait moins avancée (état de transition schématisé par A'), on devrait obtenir une plus grande proportion d'isomères *cis* que pour l'alkylation. En outre, si les isomères *trans* devaient être formés à partir de B, leur proportion devrait diminuer lorsque la taille du groupe R en 9 augmente. Ce serait l'inverse si l'état de transition pré-curseur des isomères *trans* était C. En raison de la facilité de la réaction de substitution des organosilanes fonctionnels par les organolithiens [4] nous avons choisi Me<sub>3</sub>SiCl comme électrophile Y-Z.

L'étude de la stéréochimie de la silylation des carbanions dans divers solvants, nous a amenés à déterminer systématiquement la structure des nouveaux *méso*-alkyltriméthylsilyldihydroanthracènes préparés. Nous exposerons d'abord les résultats de la préparation des dérivés siliciques puis ceux de la détermination de structure et enfin nous envisagerons le mécanisme de la silylation.

## Résultats

### Préparation des dérivés monosiliciques

Nous avons rapporté dans le Tableau 1 les conditions expérimentales et les résultats de la silylation des méthyl-9, éthyl-9, isopropyl-9 et tertibutyl-9 dihydro-9, 10 anthracènes. Comme dans les cas précédents [1] l'anion a été engendré par action du BuLi en quantité stoechiométrique ou en excès sur l'alkyl-9 dihydro-9,10

TABLEAU 1

POURCENTAGE D'ISOMERES *cis* ET *trans* FORMES PAR SILYLATION D'ALKYL-9 DIHYDRO-9,10 ANTHRACENES (0.5 X 10<sup>-2</sup> M) EN PRESENCE D'UN EXCES DE Me<sub>3</sub>SiCl (≈3 fois), DANS DES CONDITIONS NORMALISEES (cf. partie expérimentale).

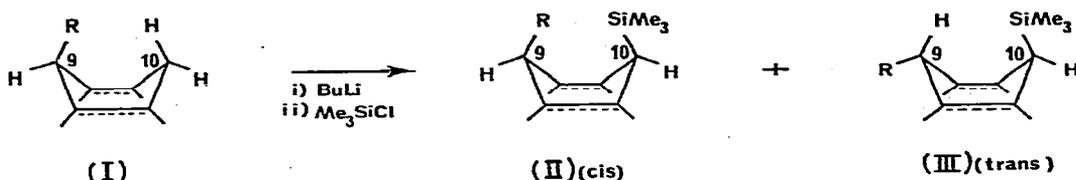
Le dosage a été effectué par CPV et RMN (cf. partie expérimentale)

R	Expérience no.	T (°C)	Solvant	BuLi/R <sub>9</sub> DHA <sup>a</sup>	Rdt. global %	% <i>cis</i>	% <i>trans</i>
Me	1	-40	THF	1	100	53	47
Et	2	-40	THF	1	77	≥ 98	≤ 2
Et	3	-40	THF	2	100	≥ 98	≤ 2
Et	4	-30	THF/HMPT (2 : 1 v : v)	1.5	97.5	≥ 97	≤ 3
i-Pr	5	-40	THF	1	72	≥ 99	≤ 1
i-Pr	6	0	THF	2	100	> 99	< 1
i-Pr	7	0	THF	1	100	> 99	< 1
i-Pr	8	-40	THF/HMPT (3 : 2 v : v)	1	56	> 99	< 1
t-Bu	9	-20	THF	1.4	50	100	

<sup>a</sup> R<sub>9</sub>DHA = alkyl-9 dihydro-9,10 anthracènes.

anthracène à basse température (pour éviter l'aromatisation); le milieu est alors intensément rouge. L'addition, goutte à goutte, d'un excès de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (environ 3 fois) à la même température décolore progressivement la solution. Avec l'isopropyl-9 dihydro-9,10 anthracène et le tertiobutyl-9 dihydro-9,10 anthracène, la réaction est plus lente et le rendement en dérivé silicié n'est pas quantitatif (dans le THF, rdt. 72% pour Ic et 50% pour Id). Nous avons fait un essai avec l'isopropyl-9 DHA à température plus élevée ( $0^\circ\text{C}$ ) et observé un rendement quantitatif en dérivé silicié sans changement dans le bilan stéréochimique de la réaction et nous estimons qu'il en serait de même dans le cas du tertiobutyl-9 DHA pour lequel la réaction a été conduite à  $-20^\circ\text{C}$ . Dans tous les cas, lorsque le rendement n'est pas quantitatif on récupère le composé de départ (voir partie expérimentale). En présence d'un excès de BuLi (manipulation no. 3) le carbanion paraît plus facile à préparer et surtout, celui-ci est protégé contre une éventuelle protonation par les solvants\*. On constate encore en comparant les résultats des opérations no. 6 et no. 7 que la stéréochimie est la même.

SCHEMA 1

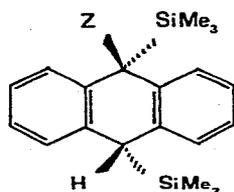


a, R = Me; b, R = Et; c, R = i-Pr; d, R = t-Bu

### Détermination des structures

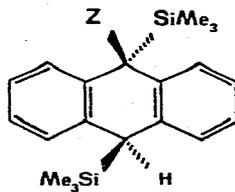
Tous les composés décrits II (a,b,c,d) et III (a,b,c) sont nouveaux. Leurs caractéristiques sont données dans le Tableau 2. Les isomères *cis* et *trans* du dérivé méthylé (IIa et IIIa) n'ont pas été séparés car cela n'a pas été nécessaire pour cette étude. Les isomères *trans* des dérivés éthylé (IIIb) et isopropylé (IIIc) ont été obtenus par une autre voie; leur préparation sera décrite ultérieurement [5b].

Les structures ont été déterminées essentiellement par RMN par l'examen des constantes de couplage et des déplacements chimiques. Le plus souvent, il a été nécessaire de recourir à la mesure de l'effet Overhauser nucléaire (EON) et à l'étude, pour comparaison, d'autres dérivés siliciques apparentés (IV—VII) [5b].



(IV) Z = H

(VI) Z = iPr



(V) Z = H

(VII) Z = iPr

\* On pourrait éviter l'action de l'oxygène et de l'eau en opérant en rampe à vide à  $25^\circ\text{C}$  mais nous avons choisi de nous placer dans des conditions préparatives ordinaires.

Nous examinerons successivement les dérivés éthylés et isopropylés (IIb,c et IIIb,c) puis les dérivés méthylés (IIa, IIIa). Les résultats des mesures d'EON seront ensuite discutés.

### (1) Dérivés éthylés et isopropylés IIb,c et IIIb,c

Les isomères aux quels nous avons attribué une configuration *cis* (II) possèdent des massifs aromatiques fins (singulet élargi), contrairement à leurs isomères *trans* (III) conformément à ce qui a été observé précédemment [1,2,6].

En outre, les constantes de couplage  $^3J(H_\beta-H_\alpha)$  sont nettement plus élevées pour les isomères *cis* (respectivement 8.7 et 9.5 Hz pour IIb et IIc) que pour les isomères *trans* (respectivement 4 et 2.7 Hz pour IIIb et IIIc). Ce résultat s'explique bien par l'analyse des conformations des groupes alkyles autour de la liaison  $H_\beta-H_\alpha$  comme cela a déjà été discuté par ailleurs [1,6,8] et montre que les groupes Et et i-Pr sont en position équatoriale dans les isomères *trans*.

Notons enfin que les signaux de résonance de  $H_\alpha$  des groupes éthyle et isopropyle pour les dérivés IIb, IIc, IIIb et IIIc apparaissent à champ plus élevé ( $\delta$  1.5 et 1.3) pour les isomères *cis* que pour les isomères *trans* ( $\delta$  2.44 et 2.5). Cette observation est en bon accord avec celle d'autres auteurs [2,7c].

Ces configurations et conformations ont été confirmées par EON comme nous le verrons plus loin.

### (2) Dérivés méthylés (IIa, IIIa)

Rappelons que nous avons analysé le mélange des isomères *cis* et *trans* qu'il n'était pas indispensable de séparer pour notre étude; par double résonance il a été possible d'identifier les principaux signaux des spectres de chaque isomère. L'attribution repose sur l'examen de la constante de couplage  $CH_3-H_\beta$ : Celle-ci est plus élevée pour l'isomère auquel nous attribuons la configuration *cis* ( $J(H_\alpha-H_\beta)$  7.5) que pour l'autre ( $J(H_\alpha-H_\beta)$  6.8). Des valeurs voisines ont été trouvées par d'autres pour les tertio-butyl-9 méthyl-10 dihydro-9,10 anthracènes [2].

Cette attribution est confirmée par voie chimique: le traitement d'un mélange de proportion *cis/trans* 60 : 40 (estimation par RMN) par BuLi/THF à 0°C suivi d'une hydrolyse a conduit à un nouveau mélange enrichi en isomère *cis* (*cis/trans* 80 : 20). Dans les mêmes conditions, les dérivés éthylé ou isopropylé *trans* se transforment intégralement en leurs isomères *cis*, alors que les isomères *cis* restent inchangés. Le mécanisme de cette réaction sera discuté dans un prochain article [5b].

### (3) Effet Overhauser nucléaire

Plusieurs auteurs ont déjà utilisé l'EON pour l'attribution des configurations et des conformations de dérivés alkylés dans cette série [2,7a,b,c] mais les résultats n'apportent pas toujours une preuve absolue dans la mesure ou les effets observés sont de même ordre de grandeur chez les deux isomères. C'est pourquoi nous avons effectué des tests sur deux couples *cis-trans* de composés disiliciques (IV-V et VI-VII).

(a) Isomères *cis* et *trans* des bis(triméthylsilyl)-9,10 dihydro-9,10 anthracène (IV et V). La configuration de IV et V a été déterminée par radiocristallographie [5c]. La mesure d'EON a été réalisée sur une solution contenant le mélange équi-





moléculaire des deux isomères en sorte que les résultats soient strictement comparables.

En irradiant les protons aromatiques, on observe (Tableau 2) une exaltation de l'intensité du signal des H *méso* à peine plus grand (34%) pour le *cis* que pour le *trans* (29%), en revanche, l'irradiation des protons des groupes Me<sub>3</sub>Si permet de les distinguer nettement. Seul l'isomère *trans* voit le signal de H en *méso* subir une exaltation sensible (13%).

(b) *Bis (triméthylsilyl)-9,10 isopropyl-9 dihydro-9,10 anthracènes (VI et VII)*. L'irradiation des protons aromatiques produit une exaltation importante de l'intensité du signal de H<sub>10</sub> pour les deux isomères et ceci permet de le situer plutôt en équatorial. On s'en assure en irradiant les H des groupes SiMe<sub>3</sub>. Dans les deux isomères l'irradiation de l'un des SiMe<sub>3</sub> n'influence pas l'intensité de H<sub>10</sub> de façon significative: c'est celui auquel nous avons attribué la position 9.

L'attribution des configurations *cis* et *trans* à VI et VII dépend de la conformation axiale ou équatoriale du groupe i-Pr. Celle-ci repose sur la comparaison des déplacements chimiques des protons des groupes i-Pr avec ceux de IIc et IIIc, les protons H<sub>α</sub> et H<sub>β</sub> des i-Pr équatoriaux étant plus déblindés que ceux des i-Pr axiaux. Une observation semblable a déjà été faite par d'autres auteurs [2,7c].

(c) *Tertiobutyl-9 triméthylsilyl-10 dihydro-9,10 anthracène*. Compte-tenu des faits précédents, on peut attribuer la configuration *cis* au seul isomère tertiobutylé obtenu par silylation du tertiobutyl-9 dihydro-9,10 anthracène. L'irradiation des protons aromatiques produit un accroissement de l'intensité du signal de H<sub>9</sub> (22%) et H<sub>10</sub> (31%) importante. De plus l'irradiation du groupe t-Bu conduit à une exaltation de 20% de l'intensité de H<sub>9</sub> sans affecter H<sub>10</sub>. Si H<sub>10</sub> était axial ou du moins "plutôt axial" (isomère *trans*) on devrait observer une augmentation de l'intensité de son signal comme c'est le cas pour les tertiobutyl-9 éthyl-10 et isopropyl-10 dihydro-9,10 anthracène [2]. L'irradiation du Me<sub>3</sub>Si influence H<sub>10</sub> (exaltation 8%) comme dans l'isomère VII.

(d) *Isopropyl-9 triméthylsilyl-10 dihydro-9,10 anthracènes*. L'attribution établie précédemment est bien confirmée par EON. Lorsque l'on irradie les protons aromatiques l'exaltation du signal unique correspondant aux deux protons *méso* dans le composé *trans* est de 19%, très inférieure à l'exaltation observée (35%) pour chacun des protons *méso* du dérivé *cis*. Ce résultat s'accorde avec l'hypothèse, qu'en moyenné, dans le dérivé *trans* un seul H est équatorial.

(e) *Ethyl-9 triméthylsilyl-10 dihydro-9,10 anthracène cis*. L'EON est en bon accord avec l'attribution précédente. L'irradiation des H aromatiques produit une exaltation importante (36%) des signaux confondus en *méso*, alors que celle de Me<sub>3</sub>Si est sans effet sur eux. L'exaltation de l'intensité des H *méso* (12%) lors de l'irradiation dans H<sub>α</sub> de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> est sans doute attribuable essentiellement à H<sub>9</sub> (voir l'isomère isopropylé IIc).

## Etude du mécanisme

### Recherche des produits primaires

Bien que nous ayons contrôlé au cours d'un précédent travail [1] que le milieu réactionnel que nous avons utilisé n'est pas équilibrant, on pouvait se demander si les produits observés étaient les produits primaires de la réaction.

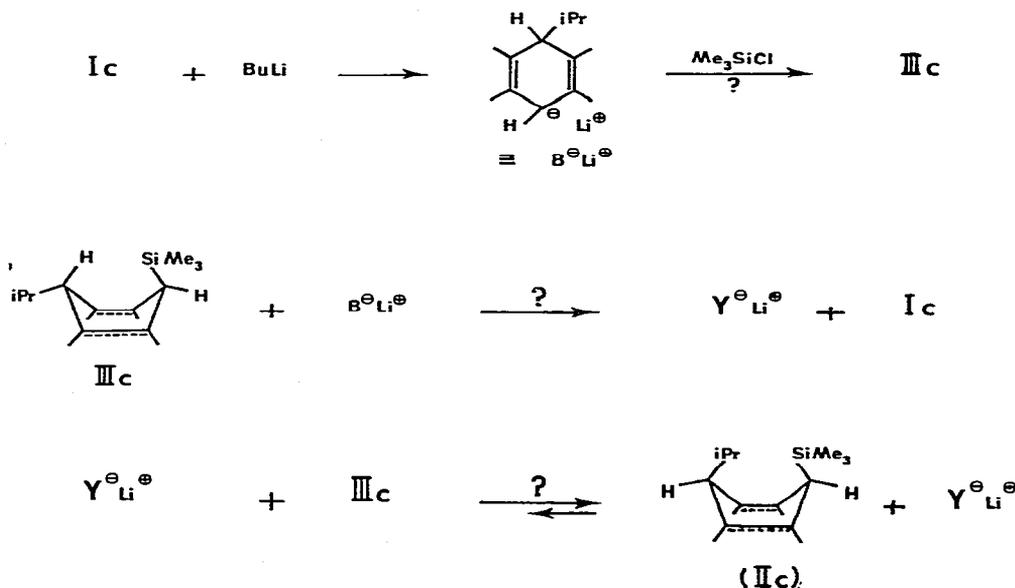
Nous avons vu plus haut que les isomères *trans* (R = Me, Et, i-Pr) s'isomérisent

en leurs isomères *cis*. Il fallait donc vérifier que cette réaction n'avait pas lieu au cours de la réaction des carbanions.

On notera tout d'abord que l'expérience no. 6 (Tableau 1) réalisée en présence d'excès de BuLi (THF, 0°C) conduit à la même stéréochimie que lorsque l'organolithien est employé en quantité stoechiométrique. Ceci peut provenir du fait que le BuLi en excès réagit plus vite sur Me<sub>3</sub>SiCl que sur l'isomère *trans* éventuellement présent.

Mais on pourrait imaginer que l'isomérisation se produise au fur et à mesure de la silylation grâce au carbanion formé à partir de I et du BuLi (comme nous l'avons schématisé Schéma 2). Le carbanion silicié Y<sup>-</sup>Li<sup>+</sup> ainsi engendré pourrait éventuellement arracher un proton à l'isomère *trans* (IIIc) pour conduire à l'isomère *cis* (IIc). C'est pourquoi nous avons fait agir le carbanion B<sup>-</sup>Li<sup>+</sup> formé par action de Ic sur un équivalent de BuLi sur l'isomère *trans* (pris en défaut). Après hydrolyse par D<sub>2</sub>O, on récupère intégralement l'isomère *trans* qui n'est pas deutérié accompagné de Ic deutérié et d'une certaine proportion de Ic non deutérié. Ce résultat paraît bien montrer que les isomères *cis* obtenus ne sont pas le produit d'une isomérisation des isomères *trans*.

SCHEMA 2. REACTIONS HYPOTHETIQUES DE FORMATION D'UN PRODUIT PRIMAIRE *trans* QUI SERAIT ISOMERISE DANS LE MILIEU



Pour nous convaincre qu'il ne se forme pas de carbanion Y<sup>-</sup>(Li<sup>+</sup>) dans les conditions mêmes de la réaction de silylation des alkyl-9 dihydro-9,10 anthracènes, nous avons terminé une des réactions (no. 7, Tableau 1 mais avec 1/2 équivalent de Me<sub>3</sub>SiCl) par addition de D<sub>2</sub>O et observé, par RMN, qu'il ne se produit aucune incorporation de deutérium dans les produits siliciés.

#### Effet de solvant

Le Tableau 1 montre l'influence, faible, du HMPT, contrairement à ce qui est observé dans le cas de la protonation [14]. Nous avons aussi réalisé quelques es-

sais dans l'éther qui montrent une légère augmentation de la proportion d'isomères *trans*. Cependant, au moins dans les milieux que nous avons utilisés, on peut considérer l'effet de solvant comme secondaire.

## Conclusion

Nous venons de voir que les produits obtenus par silylation des alkyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes (R-9 Li-10 DHA) sont les produits cinétiques. Ceci permet d'affirmer qu'à partir de R = Et, cette réaction est très stéréosélective; elle est même stéréospécifique dans le cas du tertio-butyl-9 DHA. Ces résultats, a priori surprenants si on se réfère uniquement à l'encombrement des groupes R et SiMe<sub>3</sub>, sont compatibles avec l'hypothèse d'un état de transition de type A pour la formation des isomères *cis* et de type B pour la formation des isomères *trans*. En effet, la proportion d'isomère *trans* diminue lorsque la taille du groupe R augmente. Bien que le mécanisme de la silylation ne soit pas tout à fait identique à celui de l'alkylation, nous considérons le résultat présent comme un sérieux argument en faveur du schéma réactionnel proposé dans notre mémoire précédent. Ceci nous permet de réaffirmer la prédominance des facteurs stéréoélectronique et stérique dans la stéréochimie de silylation et d'alkylation des alkyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes.

## Partie expérimentale

### Méthodes générales

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer R 12 qui fonctionne sur 60 MHz. Les déplacements chimiques sont mesurés en ppm par rapport au tétraméthylsilane. Les solvants employés sont le tétrachlorure de carbone et le chloroforme deutérié.

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<sub>1</sub> à 10% sur varoport 100-120, à une température de 130°C. Les dosages sont effectués par intégration de la surface des pics.

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un banc kofler ou d'un bain de mercure. Les valeurs obtenues n'ont pas été corrigées.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 457 à partir de pastilles de KBr (concentration 1%) ou sous forme de film entre deux plaques de NaCl pour les composés huileux.

Les analyses centésimales ont été réalisées par le Service Central de microanalyse du CNRS à Thiais.

*Etude de l'effet Overhauser.* L'EON est déterminé sur des solutions dans le chloroforme deutérié soigneusement dégazées par plusieurs cycles "congélation-pompage". L'appareil utilisé est le Spectromètre Varian XL100 du Centre de Mesures Physiques de Paris Centre.

Les valeurs des EON sont calculées à partir des intensités intégrées mesurées avec irradiation des protons aromatiques puis irradiation décalée de 1 ppm. La moyenne de plusieurs intégrations est effectuée dans chaque cas. L'incertitude sur les mesures est estimée à 5% de la valeur calculée.

### Matières premières

Le THF est d'abord distillé sur de la potasse et du chlorure cuivreux, puis en présence de sodium et d'anthracène (lorsque la solution a pris la coloration bleu sombre caractéristique de l'anion-radical) et conservé ensuite sur sodium sous atmosphère d'argon. Immédiatement avant l'emploi il est redistillé sur de l'hydruure de lithium—aluminium. Le HMPT est séché et distillé sousvide en présence de  $\text{CaH}_2$ ; il est conservé à l'obscurité, en atmosphère inerte. La concentration du n-butyllithium dans l'hexane (Merck) est déterminée selon la méthode de double titration de Gilman [9].

*Alkyl-9 anthracènes.* Les méthyl-9, éthyl-9 et isopropyl-9 anthracènes ont été préparés selon la méthode de Krollpfeiffer et Branscheid [10]. Pour le tertio-butyl-9 anthracène nous avons suivi le mode opératoire de Parish et Stock [11].

*Alkyl-9 dihydro-9,10 anthracènes.* Les alkyl-9 anthracènes sont réduits par le sodium dans un mélange de THF et de HMPT suivant le procédé mis au point au laboratoire par Labandibar [12]. On ajoute du sodium aplati (0.025 at.g) à l'alkyl-9 anthracène (0.01 mol) en solution dans le THF (30 ml) et le HMPT (20 ml). Le milieu se colore rapidement en rouge, puis en bleu, et enfin en vert. Après 2 h d'agitation on hydrolyse le milieu réactionnel très lentement en additionnant goutte à goutte une solution d'eau (2 ml) dans du THF (40 ml). A la fin de l'addition, tout le sodium ayant réagi, on termine l'hydrolyse avec de l'eau acidifiée par HCl, puis on extrait à l'éther.

Le produit est chromatographié sur une colonne remplie dans le quart inférieur par de l'alumine, puis par un mélange de silice et d'acide picrique (10% en poids d'acide picrique). (La couche d'alumine retient l'acide picrique lors de l'élution.) L'alkyl-9 dihydro-9,10 anthracène pur est isolé avec un rendement généralement supérieur à 50%. Il est identifié par comparaison de son point de fusion et de son spectre RMN avec ceux d'un échantillon authentique [6,8].

*Silylation des alkyl-9 dihydro-9,10 anthracènes.* Nous ne décrivons que les expériences réalisées avec le THF comme solvant (les résultats sont similaires lorsque l'on utilise le mélange THF et HMPT) et dans les meilleures conditions de température.

(a) R = Me. A une solution de méthyl-9 dihydro-9,10 anthracène (0.45 g,  $2.5 \times 10^{-3}$  mol) dans 50 ml de THF, refroidie à  $-40^\circ\text{C}$ , on ajoute en 30 min une solution de n-butyllithium dans l'hexane ( $2.5 \times 10^{-3}$  mol) sous atmosphère d'argon. La solution rouge sombre obtenue est agitée pendant 30 min; puis on additionne le chlorotriméthylsilane (2 ml, excès) en solution dans 20 ml de THF en 1 h. On maintient l'agitation pendant 30 min de plus toujours à  $-40^\circ\text{C}$ , puis on laisse remonter la température jusqu'à  $0^\circ\text{C}$  et on hydrolyse avec un excès d'eau glacée, acidifiée par HCl. Après une extraction classique à l'éther et séchage sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  on élimine le solvant. Le produit solide obtenu (0.42 g) analysé par RMN contient 47% de méthyl-9 triméthylsilyl-10 dihydro-9,10 anthracène *trans* et 53% de *cis*. Par cristallisation dans le méthanol on obtient des cristaux blancs, F.  $104^\circ\text{C}$ , contenant les deux isomères (0.283 g; rdt. 43%). Ir (KBr,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3060 m, 2960 m, 1485 f, 1255 f, 1105 f, 845 f, 695 m, 630 f. Les bandes les plus intenses à  $1255\text{ cm}^{-1}$  (vibration de déformation de  $\text{CH}_3$ ) et  $845\text{ cm}^{-1}$  (rocking de  $\text{CH}_3\text{Si}$ ) sont le plus caractéristiques du groupes  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  [13]. Pour les dérivés siliciés suivants nous ne précisons que les fréquences de ces 2 vibrations. Analyse: Trouvé: C, 81.11; H, 8.26; Si, 10.56.  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Si}$  calc.: C, 81.20; H, 8.27; Si, 10.52%.

(b) R = Et. En opérant dans les mêmes conditions que précédemment mais avec un excès de n-butyllithium ( $5 \times 10^{-3}$  mol pour  $2,5 \times 10^{-3}$  mol d'éthyl-9 dihydro-9,10 anthracène), la silylation de Ib conduit à une huile jaune pâle ( $m = 0.614$  g). L'analyse par CPV et RMN montre qu'elle contient 97% d'éthyl-9 triméthylsilyl-10 dihydro-9,10 anthracène *cis* et 3% de *trans*. Par chromatographie du mélange sur une colonne de silice, en éluant à l'éther de pétrole léger, on isole l'isomère *cis* sous forme d'huile incolore, avec un rendement de 80% (560 mg). Une recristallisation dans l'éthanol conduit à des cristaux blancs, F.  $34^{\circ}\text{C}$ . IR (KBr,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1255, 840. Analyse: Trouvé: C 81.84; H, 8.51; Si, 9.71.  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Si}$  calc.: C, 81.42; H, 8.57; Si, 10%.

(c) R = i-Pr. En suivant la même méthode que précédemment, mais en opérant à  $0^{\circ}\text{C}$  (on obtient ainsi un meilleur rendement qu'à plus basse température) on isole un produit solide jaune pâle ( $m = 0.66$  g; F.  $103^{\circ}\text{C}$ ). L'analyse par CPV montre qu'il s'agit d'un mélange d'isopropyl-9 triméthylsilyl-10 dihydro-9,10 anthracènes *cis* et *trans*, le premier prédominant (plus de 99%). La recristallisation dans l'éthanol des cristaux obtenus donne l'isomère *cis* pur avec un rendement de 60% (0.450 g), F.  $105^{\circ}\text{C}$ . IR (KBr,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1250, 850. Analyse: Trouvé: C, 81.62; H, 8.84; Si, 9.56.  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Si}$  calc.: C, 81.63; H, 8.84; Si, 9.52%.

(d) R = t-Bu. La même réaction avec Id conduit, en opérant à  $-20^{\circ}\text{C}$ , à un mélange (0.691 g) de tertibutyl-9 dihydro-9,10 anthracène (50%) et de tertibutyl-9 triméthylsilyl-10 dihydro-9,10 anthracène *cis* (50%) (analysé par CPV et RMN). Par recristallisation du solide obtenu dans l'éthanol on isole des cristaux blancs de tertibutyl-9 triméthylsilyl-10 dihydro-9,10 anthracène *cis* pur, avec un rendement de 30% (0.250 g) F.  $133^{\circ}\text{C}$ . IR (KBr,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1250, 840. Analyse: Trouvé: C, 81.93; H, 8.86; Si, 8.79.  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{Si}$  calc.: C, 81.81; H, 9.09; Si, 9.09%.

N.B.: La réaction n'a pas marché à  $-40^{\circ}\text{C}$  et le composé de départ a été récupéré intégralement.

### Recherche du produit primaire de la réaction de silylation

*Essai d'isomérisation de l'isopropyl-9 triméthylsilyl-10 dihydro-9,10 anthracène trans*. A  $0^{\circ}\text{C}$  et sous atmosphère d'argon on ajoute en 10 min une solution de 0.55 ml de n-butyllithium dans l'hexane ( $1 \times 10^{-3}$  mol) prélevée avec une micropipette, à la solution d'isopropyl-9 dihydro-9,10 anthracène (0.222 g,  $1 \times 10^{-3}$  mol) dans le THF (25 ml). Le mélange réactionnel, rouge vif, est agité pendant 30 min. Puis, toujours à  $0^{\circ}\text{C}$ , on additionne l'isopropyl-9 triméthylsilyl-10 dihydro-9,10 anthracène *trans* (IIIc) (0.107 g,  $0,36 \times 10^{-3}$  mol) en solution dans 10 ml de THF. On maintient l'agitation pendant 5 mm \*, puis on ajoute  $\text{D}_2\text{O}$  (2 ml) diluée dans du THF (5 ml). Le milieu réactionnel se décolore dès l'addition des premières gouttes.

Après une extraction classique on obtient une huile incolore (0.324 g). L'analyse du produit brut par RMN montre qu'il y a eu deutériation de l'isopropyl-9 dihydro-9,10 anthracène, mais vu la complexité du spectre nous n'avons pas essayé de déterminer le pourcentage de produit deutérié. Après chromatographie sur colonne silice (40 cm) en éluant à l'éther de pétrole, on isole d'abord l'iso-

\* Des essais annexes ont montré que la silylation était très rapide à  $0^{\circ}\text{C}$ .

propyl-9 triméthylsilyl-10 dihydro-9,10 anthracène *trans*, non deutérié, d'après la RMN. On sépare ensuite l'isopropyl-9 dihydro-9,10 anthracène. L'analyse par RMN révèle par comparaison avec des spectres d'échantillons authentiques [14] que cette fraction contient 52% d'isopropyl-9 dihydro-9,10 anthracène deutérié en -10.

## Remerciements

Nous sommes vivement reconnaissants au Dr. Z. Welvart pour ses conseils éclairés et remercions M.R. Sarrebeyroux pour la préparation de matières premières

## References

- 1 (a) M. Daney, R. Lapouyade, M. Mary et H. Bouas-Laurent, *J. Organometal. Chem.*, 92 (1975) 267; (b) C. Fabre, M. Hadj, Ali Salem, J.P. Mazaleyra, A. Tchaplal et Z. Welvart, *J. Organometal Chem.*, 87 (1975) 9.
- 2 P.P. Fu, R.G. Harvey, J.W. Paschal et P.W. Rabideau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1145.
- 3 T. Brennan, E.F. Putkey et M. Sundaralingam, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1971) 1490. Voir, pour comparaison, W.G. Ferrier et J. Iball, *Chem. Ind.*, (1954) 1296 et *Acta Crystallogr. B*, 25 (1969) 2478.
- 4 (a) L.H. Sommer, *Stereochemistry mechanisms and silicon*, McGraw-Hill, New-York, 1965; (b) R.J.P. Corriu et B.J.L. Henner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 116; (c) R. Corriu et G. Royo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 1497.
- 5 (a) H. Cho et R.G. Harvey, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 3097; (b) M. Daney, R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent, résultats non publiés; (c) F. Leroy, C. Courseille, M. Daney et H. Bouas-Laurent, *Acta Crystallogr.*, à paraître.
- 6 D.A. Redford, Thèse, University of Saskatchewan, Canada, 1967: Ann Arbor, Michigan, U.S.A., no., 68-5914.
- 7 (a) A.W. Brinkmann, M. Gordon, R.G. Harvey, P.W. Rabideau, J.B. Stothers et A.L. Ternay Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5912; (b) H.E. Zieger et L.T. Gelbaum, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 1012; (c) E.J. Panek et T.J. Rodgers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, (1974) 6921.
- 8 H.E. Zieger, D.J. Schaeffer et R.M. Padronaggio, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 5027.
- 9 H. Gilman, *Organic Reactions*, Vol. 8, J. Wiley and Sons, New-York, 1954, p. 286.
- 10 K. Krollpfeiffer et F. Branscheid, *Ber.*, 56 (1923) 1617.
- 11 R.C. Parish et L.M. Stock, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 4265.
- 12 P. Labandibar, R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 272 (1971), 1257.
- 13 H. Bürger, *Organometal. Chem. Rev. A*, 3 (1968) 432.
- 14 R. Lapouyade, M. Mary, H. Bouas-Laurent et P. Labandibar, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) C25.
- 15 S.J. Cristol, *Acc. Chem. Res.*, 4 (1971) 393.