

REDUCTION STEREOSPECIFIQUE DU DIETHYL-9,10 ANTHRACENE
EN DIETHYL-9,10 DIHYDRO-9,10 ANTHRACENES CIS OU TRANS
PAR LE LITHIUM OU LE SODIUM DANS LE MELANGE HMPT-THF

René LAPOUYADE, Pierre LABANDIBAR et Henri BOUAS-LAURENT

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences de BORDEAUX
351, Cours de la Libération, 33 - TALENCE - France

(Received in France 18 February 1971; received in UK for publication 16 March 1971)

La différence de réactivité des ions libres, des paires d'ions séparés par le solvant et des paires d'ions intimes en série aromatique a été récemment mise en évidence par des études cinétiques de la polymérisation anionique du styrène dans différents solvants (1).

Par ailleurs, RADIBEAU et HARVEY (2) ont montré comment la nature de la paire d'ions (modifiée par le remplacement du sodium par le lithium comme cation associé) permettait d'expliquer la réduction méthylante du naphthalène dans l'ammoniac liquide.

Cependant, à notre connaissance, on n'a pas établi de relation entre la nature des espèces intermédiaires (ions libres, paires d'ions) et la stéréochimie de la réduction des hydrocarbures aromatiques par les métaux. HARVEY (3, 4) ayant montré que la stéréochimie de la réduction des dialkyl-9,10 anthracènes dans NH_3 liquide était très sensible à la taille des groupes alkyles, on pouvait espérer orienter cette stéréochimie en fonction de l'encombrement du système anion-cation-solvant.

Dans le cadre d'une étude relative à la réduction d'hydrocarbures aromatiques par les métaux alcalins dans le mélange HMPT-THF (5, 6, 7) nous rapportons les résultats (voir tableau) de l'étude stéréochimique de la réduction du diéthyl-9,10 anthracène en diéthyl-9,10 dihydro-9,10 anthracènes, dans diverses conditions (métal, solvant, température). Après avoir agité le mélange des composés réagissants pendant environ une heure, on ajoute très lentement l'agent protonant (H_2O dilué dans le mélange de solvants).

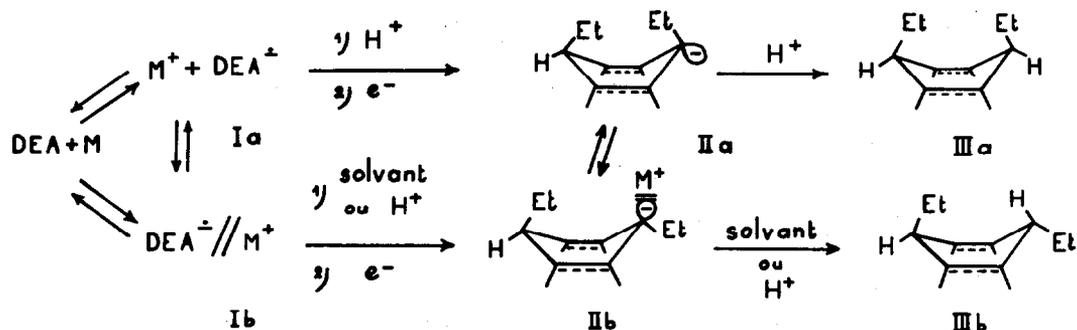
TABLEAU

Réaction n°	Métal	Température °C	Proportion en volume HMPT/THF	Pourcentage * relatif cis/trans
1	Na	20	3/2	100/0
2	Na	20	1/4	25/75
3	Na	0	1/4	40/60
4	Li	20	7/1	100/0
5	Li	20	3/2	80/20
6	Li	20	1/4	0/100
7	Li	0	2/3	0/100

Diéthyl-9,10 anthracène-conc : 5×10^{-2} mole l^{-1} . On utilise 2,5 à 3 atomes de métal/mole.

* Rendement quantitatif.

Nous proposons le mécanisme schématisé sur la figure suivante :



DEA = Diéthyl-9,10 anthracène.

Le premier stade de la réduction du diéthyl-9,10 anthracène (DEA) consiste en la formation d'anions radicaux (I). On peut supposer qu'ils existent dans ce milieu sous deux formes en équilibre : Ia (anion radical libre) et Ib (paire d'ions séparés par le solvant) (8). Après protonation (qui sera envisagée plus loin dans la discussion - paragraphe 5) et fixation d'un deuxième électron, apparaissent des monoanions^x IIa (anion libre) et IIb (paire d'ions séparés par le solvant) en équilibre, celui-ci pouvant être déplacé entièrement vers IIa ou IIb selon les conditions. Par protonation, IIa conduit au diéthyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène cis (IIIa) et IIb à l'isomère trans (IIIb).

Nous postulons l'absence de paire d'ions intimes d'après les résultats de SMID sur l'étude du fluorényllithium (9) : lorsqu'on ajoute une faible proportion de HMPT (nettement inférieure à celle utilisée dans nos expériences) à un solvant de faible constante diélectrique on n'observe plus que des paires d'ions séparés par le solvant ; de plus, dans le HMPT pur, où prédominent les ions libres, l'addition d'un solvant à faible constante diélectrique conduit à la formation de paires d'ions séparés par le solvant (10).

Dans le cas des diéthyl-9,10 dihydro-9,10 anthracènes, on a montré que l'isomère cis existait uniquement sous forme diaxiale (3, 11). En revanche, l'isomère trans subit une interconversion rapide puisqu'en RMN on n'observe qu'un signal pour les groupes R ou les protons en méso (3, 7). L'interaction stérique entre les groupes éthyles et les hydrogènes en péri exerce donc une influence capitale sur la conformation (12). C'est pourquoi, au stade du monoanion, le doublet libre du carbanion libre (IIa) plus petit que le groupe éthyle, doit être en équatorial, alors que la paire d'ions séparés par le solvant (IIb), plus encombrante, ne peut trouver de place qu'en axial (13).

DISCUSSION

1 - Influence du solvant : Chaque fois que le HMPT est en excès par rapport au THF, l'isomère cis domine (100 % ou 80 %) comme on doit s'y attendre par protonation de IIa. C'est le trans qui domine lorsque le THF est en excès ; cela correspond à la protonation des paires d'ions (IIb).

x : dans les conditions où nous opérons, la proportion de dianion doit être très faible (7).

2 - Influence du métal : La taille du cation associé, solvaté par le HMPT, doit jouer un rôle fondamental. Il semble que le lithium, plus petit (10) que le sodium, soit plus favorable que ce dernier à la formation de paires d'ions (cf. expériences numéros 1 et 5 d'une part, 2 et 6 d'autre part). Il n'est pas possible, pour le moment, de commenter l'influence de la température.

3 - Effet de dilution : Alors que la réaction n°7 (tableau) conduit à l'isomère trans pur, une dilution de 40 fois, toutes choses égales par ailleurs, entraîne l'inversion de la stéréochimie ; en effet, la dilution déplace l'équilibre vers IIa.

4 - Effet d'ion commun : Si on modifie l'expérience n°1 en ajoutant NaI en quantité molaire dix fois supérieure à celle du diéthyl-9,10 anthracène, favorisant ainsi la formation de IIb, on obtient les dérivés dihydrogénés en proportion cis/trans = 10/90.

5 - Source des protons : On sait que le THF, comme le HMPT, sont des agents de protonation (14,15). Dans les conditions de formation des paires d'ions (Ib et IIb) les protons peuvent provenir exclusivement des solvants si l'on attend plusieurs heures avant d'ajouter l'eau (comme le montre l'analyse des produits après addition de D₂O). Néanmoins dans ce cas le rendement n'est pas quantitatif et l'on a intérêt à ajouter un agent de protonation plus efficace comme H₂O ou CH₃OH. Cette addition est nécessaire lorsque le HMPT est utilisé en excès, sans doute pour protoner l'anion radical Ia (7).

6 - Equilibrage : Le traitement de IIIa par le butyllithium dans les conditions de la réduction du diéthyl-9,10 anthracène, conduit aux mêmes proportions d'isomères cis et trans que celles observées dans la réduction. Ceci indique que dans les deux cas il y a un équilibre IIa ↔ IIb qui, par protonation, conduit aux isomères IIIa et IIIb.

CONCLUSION

Nous avons montré, dans le cas du diéthyl-9,10 anthracène, que la stéréochimie de la réduction par le lithium ou le sodium était liée à la nature des interactions entre anion, cation et solvant et que l'on pouvait rendre la réaction stéréospécifique dans le sens désiré. HARVEY (3) a obtenu l'isomère trans pur par réduction du diéthyl-9,10 anthracène par le lithium dans NH₃ liquide : il est vraisemblable que, dans ce cas, le dernier stade de la réaction consiste en la protonation de IIb. L'extension de nos résultats à d'autres hydrocarbures et à d'autres métaux est en cours.

REMERCIEMENTS

Nous sommes reconnaissants au Professeur R.G. HARVEY de nous avoir communiqué son travail relatif aux références 2 et 12 avant parution et à M. SARREBEYROUX pour la préparation du diéthyl-9,10 anthracène.

REFERENCES

- 1 - M. SZWARC - Accounts Chem.Res., 2, 87 (1969) et réf.citées.
- 2 - P.W. RABIDEAU et R.G. HARVEY - Tetrahedron Letters, 4139 (1970).
- 3 - R.G. HARVEY, L. ARZADON, J. GRANT et K. URBERG. J.Amer.Chem.Soc. 91, 4535, (1969).
- 4 - R.G. HARVEY - Synthesis, 161, (1970) et réf.citées.
- 5 - P. LABANDIBAR, R. LAPOUYADE et H. BOUAS-LAURENT. C.R.Acad.Sci., série C, 269, 701 (1969).
- 6 - R. LAPOUYADE et P. LABANDIBAR - Tetrahedron Letters, 1589, (1970).
- 7 - P. LABANDIBAR - Résultats non publiés.
- 8 - P. CHANG, R.V. SLATES et M. SZWARC - J.Phys.Chem. 70, 3180, (1966).
- 9 - L.L. CHAN et J. SMID - J.Amer.Chem.Soc., 90, 4654 (1968).
- 10- T.E. HOGEN-ESCH et J. SMID - J.Amer.Chem.Soc., 88, 318 (1966).
- 11- D.A. REDFORD, Thèse, The University of Saskatchewan, 1967, Ann Arbor, Mich. N° 68-5914.
- 12- A.W. BRINKMANN, M. GORDON, R.G. HARVEY, P.W. RABIDEAU, J.B. STOTHERS et A.L. TERNAY, Jr. J.Amer.Chem.Soc., 92, 5912, (1970).
- 13- Nous pensons que le facteur stérique doit être plus important dans ce cas que le facteur de conjugaison invoqué par HARVEY (3).
- 14- H. NORMANT, Th. CUVIGNY et G.J. MARTIN - Bull.Soc.Chim.Fr. 1605, (1969).
- 15- G. LEVIN, J. JAGUR-GRODZINSKI et M. SZWARC - J.Amer.Chem.Soc. 92, 2268 (1970).