

## TELE-SUBSTITUTIONS EN SERIE ANTHRACENIQUE—II

### EXTENSION DE LA SUBSTITUTION PAR L'ION PHÉNATE À DIVERS BROMO-9 ANTHRACÈNES MÉSO-ALKYLÉS

J. RIGAUDY,\* A. M. SEULEIMAN et NGUYEN KIM CUONG

Laboratoire de Recherches Organiques de l'E.S.P.C.I. et de l'Université Pierre et Marie Curie, (E.R.A. No. 170) 10, rue Vauquelin F-75231 Paris Cedex 05, France

(Received in France 4 February 1982)

**Résumé**—Une compétition entre substitution normale et *télé*-substitution est observée chez les bromo-9 anthracènes *méso*-substitués par les groupes éthyle, 1b, ou benzyle, 1d, qui fournissent sous l'action du phénate de potassium dans le HMPT des mélanges d'alkyl-9-phénoxy-10 anthracènes 2 et d'( $\alpha$ -phénoxy-alkyl)-9 anthracènes 3. Le bromo-9 isopropyl-10 anthracène 1c se révèle par contre très peu réactif tandis que le bromo-9 méthoxyméthyl-10 anthracène 1e fournit essentiellement de l'antraaldéhyde 7.

**Abstract**—A competition between normal substitution and *tele*-substitution is observed with 9-bromoanthracenes bearing in the opposite *meso* position an ethyl, 1b, or a benzyl group 1d. When treated with potassium phenoxide in HMPT these bromides afford mixtures of 9-alkyl-10-phenoxy-anthracenes 2 and 9-( $\alpha$ -phenoxyalkyl) anthracenes 3. On the other hand 9-bromo-10 isopropylanthracene 1c is quite unreactive and 9-bromo-10-methoxymethylanthracene 1e leads essentially to anthraaldehyde 7.

Dans le Mémoire précédent,<sup>1</sup> nous avons montré que l'action du phénate de potassium et des alcoolates alcalins en général, sur le bromo-9 méthyl-10 anthracène 1a, dans les solvants dipolaires aprotiques tels que le HMPT, conduisait principalement au mélange de l'éther correspondant 2a, produit de substitution normale (PSN), et de l'éther transposé 3a, dit de *télé*-substitution (PTS). Il était probable que les deux éthers isomères dérivait, au moins à température ambiante, du même intermédiaire instable, le bromure méthylénique 8a, tautomère de 1a et apte à subir les deux types de substitution bimoléculaire SN<sub>2</sub> et SN<sub>2</sub>'.

Cette réactivité inhabituelle devait se retrouver à des degrés divers chez tous les bromo-9 anthracènes alkylés en *méso* comportant en  $\alpha$  du noyau un hydrogène à caractère acide et afin d'évaluer l'effet du substituant alkyle en 10, nous avons soumis les dérivés bromés 1b, 1c, 1d et 1e à l'action du phénate de potassium dans le HMPT. En vue de comparer leur comportement à celui du bromure 1a une série d'essais a tout d'abord été effectuée à température ambiante en adoptant une durée de réaction égale pour tous (voir Tableau 1).

Une seconde série d'essais a été ensuite conduite à

100° en prolongeant la réaction jusqu'à disparition complète du bromure de départ, excepté dans le cas du dérivé 1c très peu réactif (voir Tableau 2).

Les résultats ainsi rassemblés confirment la généralité attendue de la compétition entre substitution normale et *télé*-substitution puisqu'on obtient bien, à côté de produits minoritaires de réduction 4 et d'oxydation 5, des mélanges d'éthers isomères 2 et 3 à partir des bromures 1b et 1d. On constate toutefois des différences notables dans la réactivité et dans la répartition des isomères formés qu'il serait souhaitable d'interpréter.

Pour ce qui est du mécanisme, les résultats de la première série sont les plus significatifs car les conditions sont telles qu'on peut exclure toute transformation directe des bromures 1 en éthers anthracéniques 2 par le processus de substitution nucléophile aromatique S<sub>N</sub>Ar et admettre le passage exclusif par les bromures tautomères du type 8 (voir Réf. 1). Les essais à chaud traduisent malgré tout des différences de réactivité qui vont dans le même sens car la substitution aromatique directe doit rester très minoritaire (voir à ce propos le comportement de 1c dans le DMF à plus haute température). En outre, les réactions à chaud se prêtent

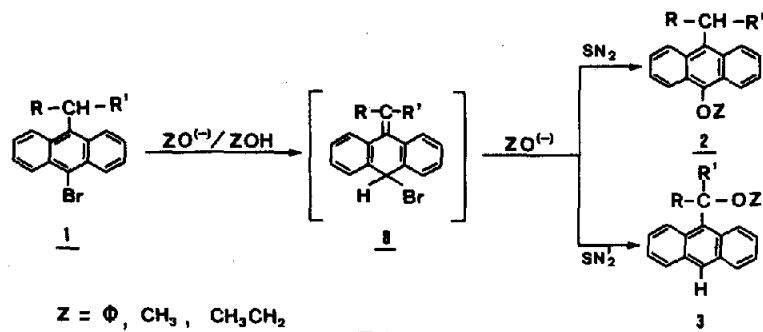


Schéma 1.

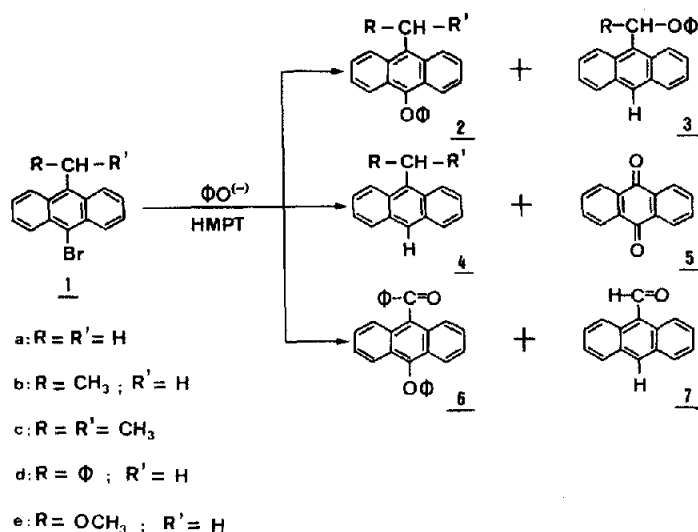


Schéma 2.

Tableau 1. Pourcentages de produits isolés par CCM après action du phénate de potassium sur les dérivés bromo-9 anthracéniques **1** dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT)

Essais effectués à température ambiante (durée de réaction 72 heures)								
Dérivés bromés étudiés	Rendements en composés isolés (%)							Bilan
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	
<u>1</u> <sub>a</sub> (1)	24	38	15	2	5			84
<u>1</u> <sub>b</sub>	72	5	7	3	7			94
<u>1</u> <sub>c</sub>	90			3	3			96
<u>1</u> <sub>d</sub>	27	19	6	2		19		73
<u>1</u> <sub>e</sub>	92			1	1,5			94,5

mieux à la préparation de ces éthers qui sont pour la plupart nouveaux.

L'observation la plus marquante concerne semble-t-il l'influence du substituant en *méso* sur la réactivité, ou si l'on veut sur la vitesse globale de substitution, qui doit dépendre en premier lieu de l'acidité de l'hydrogène en  $\alpha$  du noyau, capté par la base dans la première étape du processus. Compte tenu du nombre d'hydrogènes présents, on note en effet une diminution considérable de réactivité quand on passe de **1a** à **1b** et finalement à **1c** qui se révèle inerte. Cette séquence s'explique sans doute par la réduction du caractère acide de cet hydrogène car elle correspond à l'ordre décroissant des acidités cinétiques déterminées pour le toluène (100), l'éthylbenzène (50) et l'isopropylbenzène (13).<sup>2</sup>

De même le bromure **1d**, dont l'acidité doit être voisine de celle du diphenylméthane, c'est-à-dire notable, manifeste une réactivité voisine de celle de **1a**, tandis que **1e** dont l'acidité est réduite par le groupe OCH<sub>3</sub> est inerte, au moins à température ambiante.

Un second facteur susceptible d'agir sur la vitesse concerne la stabilité relative du bromure méthylénique **8**, considéré comme l'espèce réagissante. On s'attend à ce que les groupes R et R' exercent, par le jeu des effets

électronique et stérique, une influence sur cette stabilité et par suite sur la vitesse de formation. Dans la série des bromures alkylés **1a**, **1b** et **1c**, ce facteur doit jouer dans le même sens que le précédent, car l'introduction de méthyles sur le carbone méthylénique s'accompagne d'un encombrement stérique croissant qui déstabilise **8**. Avec **1d** en revanche, une stabilisation de **8d** peut résulter de la conjugaison de la double liaison avec le phényle; elle agirait comme le facteur d'acidité pour accroître la réactivité.

Un autre problème qui se pose est celui de l'influence du substituant en *méso* sur les proportions d'éthers isomères **2** et **3** formés qui doivent en principe refléter l'importance relative des substitutions SN<sub>2</sub> et SN<sub>1</sub> que peut subir un intermédiaire **8** donné. Nos essais sont pour l'instant trop limités pour pouvoir en proposer une interprétation. Nous nous contenterons de présenter quelques remarques sur le comportement particulier des bromures **1d** et **1e**.

On constate avec **1d** la formation d'une proportion importante de benzoyl-9 phénoxy-10 anthracène **6**. Cette cétone doit provenir de l'autoxydation ultérieure dans nos conditions réactionnelles de l'éther anthranyle **2d**. En effet, si l'on soumet **2d** à l'action de l'oxygène en

Tableau 2. Pourcentages de produits isolés par CCM après action du phénate de potassium sur les dérivés bromo-9 anthracéniques **1** dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) et le diméthylformamide (DMF)

Dérivés bromés étudiés	Solvant	T(°C)	Durée (heures)	Rendements en composés isolés. (%)							
				1	2	3	4	5	6	Bilan	
<b>1<sub>a</sub></b> (1)	HMPT	100	3		44	30	4	6			84
<b>1<sub>b</sub></b>	HMPT	100	40		25	34	6	13			78
<b>1<sub>c</sub></b>	HMPT	100	66	80			7	10			97
	DMF	153	65		6		50	15			71
<b>1<sub>d</sub></b>	HMPT	100	5		58	9	3		10		80
<b>1<sub>e</sub></b>	HMPT	100	4				4	5		77	86

présence d'hydruure de sodium dans le HMPT, on obtient quantitativement **6**. L'éther **2d** apparaît alors comme le produit largement majoritaire de la substitution et on peut en déduire que l'intermédiaire **8d**, issu de **1d**, réagit essentiellement au carbone *méso* par une substitution du type  $SN_2$ ; l'encombrement stérique très notable dû au phényle est peut être responsable du ralentissement du processus concurrent  $SN_1$  qui conduit à **3d**.

Par ailleurs le comportement du bromure **1e** semble exceptionnel. Alors qu'il est inerte à température ambiante, il conduit rapidement à chaud à l'antraldéhyde **7** qu'on peut supposer issue de l'acétal **3e** par hydrolyse. La réaction aboutirait dans ce cas exclusivement au produit de télésubstitution. Il n'est pas exclu que ce comportement résulte d'un changement de mécanisme et qu'il s'agisse alors d'un processus de substitution unimoléculaire ( $SN_1$ ) (voir Schéma 4) qui supplanterait le mécanisme bimoléculaire; le méthoxyle pourrait en effet assister le départ de l'ion bromure et stabiliser le carbocation délocalisé **9** qui conduirait uniquement à **3e** du fait de la contribution majoritaire de la forme limite  $9\beta$ . Un mécanisme analogue a été récemment proposé par Z. Rappoport et J. Greenblatt pour expliquer la substitution nucléophile d'un bromure vinylique anthracénique.<sup>3</sup>

Il est clair qu'à la suite de ces premiers résultats,

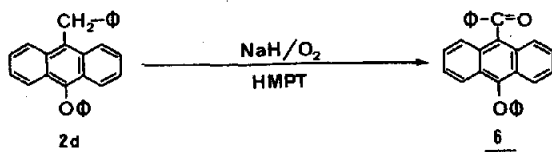


Schéma 3.

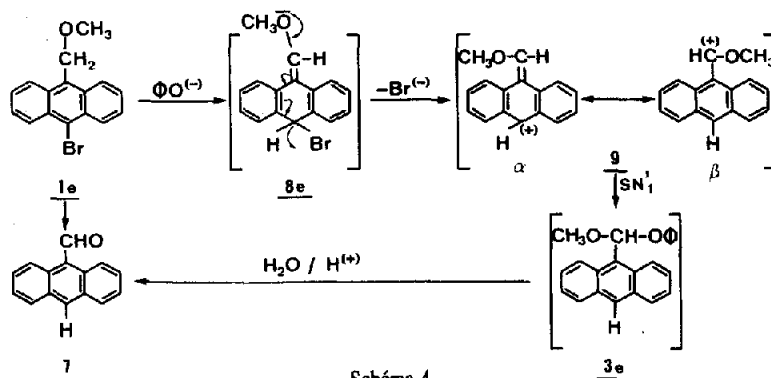


Schéma 4.

appréciables sur le plan synthétique, une extension de l'étude à d'autres nucléophiles serait nécessaire pour présenter une interprétation détaillée de ces phénomènes.

#### Remarque

La formation de produits de réduction **4** qui est constatée dans tous les cas au cours de ces réactions a fait l'objet d'une étude spéciale. Les conclusions de celle-ci, rapportées dans le Mémoire suivant, sont susceptibles de s'appliquer ici.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés de façon instantanée au bloc de Maquenne et au banc chauffant de Koffler. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés en pastilles de KBr sur un spectromètre Perkin-Elmer 297; les fréquences sont évaluées en  $cm^{-1}$ . Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur un spectromètre Cary modèle 15, les spectres de RMN  $^1H$  sur des appareils Varian A 60 et T 60; les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm avec le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne.

Les analyses élémentaires ont été réalisées au Laboratoire de Microanalyse de l'Université de Paris VI. Tous les composés pour lesquels le mot "Analyse" est indiqué, suivi d'une formule explicite, ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule à  $\pm 3\%$  au plus. Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été effectuées sur gel de silice fluorescente "Merck GF 254" (plaque  $20 \times 20$  cm, d'épaisseur 0.1 cm).

#### Préparation des réactifs

Les solvants (HMPT, DMF) utilisés sont distillés et conservés sur tamis moléculaire.

*Phénate de potassium.* A un équivalent de phénol dissous dans un excès de benzène anhydre, on ajoute 0.5 équivalent de

méthylate de potassium et porte au reflux pendant une heure. On sépare le précipité blanc sur fritté et élimine l'excès de phénol par lavage plusieurs fois au benzène anhydre. Le précipité blanc ( $C_6H_5OK$ ) est séché sous vide à chaud et conservé dans un flacon paraffiné.

**Bromo-9-anthracènes.** Les dérivés bromés **1b** ( $R = CH_3$ ;  $R' = H$ ), cristaux jaune pâle,  $F_{inst} = 104-105^\circ$  [ $F = 104^\circ$  d'après<sup>5</sup>]; **1c** ( $R = R' = CH_3$ ), cristaux jaune pâle,  $F_{inst} = 96-97^\circ$  [ $F = 96-97^\circ$  d'après<sup>5</sup>]; **1d** ( $R = C_6H_5$ ,  $R' = H$ ), cristaux jaune clair,  $F_{inst} = 143-144^\circ$  [ $F = 144^\circ$  d'après<sup>6</sup>] ont été préparés selon les techniques déjà décrites.

**Bromo-9 méthoxyméthyl-10 anthracène 1e** ( $R = OCH_3$ ,  $R' = H$ ). A 1 g de bromo-9 bromométhyl-10 anthracène<sup>5</sup> dissous dans 250 cm<sup>3</sup> d'acétonitrile, on ajoute successivement 4.5 cm<sup>3</sup> de méthanol absolu (30 éq.) et 0.485 g de nitrate d'argent (1 éq.). On agite le mélange réactionnel magnétiquement à température ambiante et suit son évolution par CCM (cyclohexane/ $CH_2Cl_2$ : 70-30). La réaction dure 1 h. On filtre le mélange réactionnel pour séparer le bromure d'argent et évapore le solvant. En chromatographiant le précipité formé sur CCM préparative, on obtient le bromo-9 méthoxyméthyl-10 anthracène **1e** pur (Rdt = 95%).

**Bromo-9 méthoxyméthyl-10 anthracène 1e.** Cristaux jaunes,  $F_{inst} = 156-157^\circ$  (EtOH). Analyse:  $C_{16}H_{13}OBr$  (C, H, Br). UV (éther),  $\lambda_{max}$  nm (log  $\epsilon$ ): 396 (4.08); 375 (4.08); 356 (3.86); 338.5 (3.54); 323 (3.21); 270 (5.15); 262 (4.91). IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1100 ( $OCH_3$ ). RMN <sup>1</sup>H ( $CDCl_3$ , TMS):  $OCH_3$  à  $\delta = 3.5$  (s);  $CH_2$  à  $\delta = 5.35$  (s); 8H aromatiques à  $\delta = 7.2-8.7$  (2 m).

#### Action du Phénate de Potassium sur les Dérivés Bromo-9 anthracéniques 1

**Technique générale.** A 0.1 g de dérivé bromé **1** dissous dans 15 cm<sup>3</sup> de HMPT (ou DMF) soumis à une agitation magnétique et sous atmosphère d'azote, on ajoute un excès de phénate de potassium (30 éq.). On opère à température ambiante et à 100° et contrôle l'évolution de la réaction par CCM (cyclohexane). On ajoute de la soude à 10% et extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée à l'eau et séchée sur  $MgSO_4$ . Après évaporation du solvant, le résidu obtenu est résolu par chromatographie sur couche mince (CCM) (Tableaux 1 et 2).

#### Cas du bromo-9 éthyl-10 anthracène 1b ( $R = CH_3$ , $R' = H$ )

A 100° pendant 40 h. On effectue deux chromatographies successives. Lors de la première (cyclohexane/ $CH_2Cl_2$ : 90-10), on isole par ordre d'élution:

- 0.0045 g d'éthyl-9 anthracène **4b**, (Rdt = 6%).
- 0.020 g d'éthyl-9 phénoxy-10 anthracène **2b** (Rdt = 25%), produit nouveau.
- 0.027 g de (phénoxy-1 éthyl)-9 anthracène **3b** (Rdt = 34%), produit nouveau.

On extrait la couche non éluee au chloroforme et la rechromatographie (cyclohexane/ $CH_2Cl_2$ : 50-50):

- 0.010 g d'antraquinone **5** (Rdt = 13%).

A température ambiante pendant 72 h. Même technique. La première chromatographie (cyclohexane/ $CH_2Cl_2$ : 90-10) fournit:

- 0.072 g de bromo-9 éthyl-10 anthracène inchangé **1b** (Rdt = 72%).
- 0.002 g de **4b** (Rdt = 3%).
- 0.0055 g de **2b** (Rdt = 5%).
- 0.0075 g de **3b** (Rdt = 7%).

La deuxième chromatographie (cyclohexane/ $CH_2Cl_2$ : 50-50) donne:

- 0.005 g de **5** (Rdt = 7%).

**Ethyl-9 phénoxy-10 anthracène 2b.** Cristaux jaunes,  $F_{inst} = 92-93^\circ$  (MeOH). Analyse:  $C_{22}H_{18}O$  (C, H). UV (éther)  $\lambda_{max}$  nm (log  $\epsilon$ ): 398 (3.93); 378 (3.96); 358 (3.74); 341 (3.42); 325 (3.07); 277.5 (4.48); 257.5 (5.11); 250 (4.90). IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1208 ( $OC_6H_5$ ). RMN <sup>1</sup>H ( $CDCl_3$ , TMS):  $CH_3$  (3 H) à  $\delta = 1.4$  (t) couplés avec les deux protons de  $CH_2$  ( $J = 7.5$  Hz);  $CH_2$  (2 H) à  $\delta = 3.7$  (q) couplés avec les trois protons du méthyle ( $J = 7.5$  Hz);  $OC_6H_5$  (5 H) à  $\delta = 6.8-7.4$  (m); 8 H aromatiques à  $\delta = 7.4-8.7$  (m).

**(Phénoxy-1 éthyl)-9 anthracène 3b.** Cristaux jaunâtres,  $F_{inst} = 102-103^\circ$  (MeOH). Analyse:  $C_{22}H_{18}O$  (C, H). UV (éther),  $\lambda_{max}$  nm (log  $\epsilon$ ): 386.8 (4.06); 367.5 (4.09); 348.7 (3.91); 332.5 (3.62); 316.2 (3.28); 256.2 (5.42); 247.5 (5.12). IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1240 ( $OC_6H_5$ ). RMN <sup>1</sup>H ( $CDCl_3$ , TMS):  $CH_3$  (3 H) à  $\delta = 2.05$  (d) couplés avec le

proton méthylénique ( $J = 7$  Hz); CH (1 H) à  $\delta = 6.85$  (q) couplé avec les trois protons du méthyle ( $J = 7$  Hz);  $H_{10}$  (1 H) à  $\delta = 8.55$  (s); 13H aromatiques à  $\delta = 6.6-8.8$  (m).

#### Cas du bromo-9 isopropyl-10 anthracène 1c ( $R = R' = CH_3$ )

A 100° pendant 66 h. On effectue deux chromatographies successives. Lors de la première (cyclohexane/ $CH_2Cl_2$ : 90-10), on isole par ordre d'élution:

- bromo-9 isopropyl-10 anthracène inchangé **1c** (Rdt = 80%).
- isopropyl-9 anthracène **4c** (Rdt = 7%).

On extrait la couche non éluee au chloroforme et la rechromatographie (cyclohexane/ $CH_2Cl_2$ : 50-50):

- antraquinone **5** (Rdt = 10%).

A température ambiante pendant 72 h. Même technique. La première chromatographie (cyclohexane/ $CH_2Cl_2$ : 90-10) donne:

- bromo-9 isopropyl-10 anthracène inchangé **1c** (Rdt = 90%).
- isopropyl-9 anthracène **4c** (Rdt = 3%).

La deuxième chromatographie (cyclohexane/ $CH_2Cl_2$ : 50-50) fournit:

- antraquinone **5** (Rdt = 3%).

#### Remarque

En chauffant au reflux dans le DMF ( $E_b = 153^\circ$ ) pendant 65 h on observe la disparition du produit de départ **1c**. Après le traitement habituel, le mélange réactionnel est soumis à la chromatographie sur CCM (cyclohexane/ $CH_2Cl_2$ : 90-10). On isole par ordre d'élution:

- 0.037 g d'isopropyl-9 anthracène **4c** (Rdt = 50%).
- 0.006 g d'isopropyl-9 phénoxy-10 anthracène **2c** (Rdt = 6%), produit nouveau.

La couche non éluee est extraite au chloroforme et rechromatographiée (cyclohexane/ $CH_2Cl_2$ : 50-50). On isole:

- 0.010 g d'antraquinone **5** (Rdt = 15%).

**Isopropyl-9 phénoxy-10 anthracène 2c.** Liquide visqueux jaunâtre.

Analyse:  $C_{23}H_{20}O$  (C, H). UV (éther)  $\lambda_{max}$  nm (log  $\epsilon$ ): 398.5 (4.34); 377 (4.36); 358 (4.16); 340 (3.86); 325 (3.57); 258 (5.43); 250 (5.19). IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1210 ( $OC_6H_5$ ). RMN <sup>1</sup>H ( $CDCl_3$ , TMS): ( $CH_3$ ); (6 H) à  $\delta = 1.8$  (d) couplés avec le proton tertiaire ( $J = 7.5$  Hz); CH (1 H) à  $\delta = 4.62$  (septuplet) couplé avec les 6 protons des méthyles ( $J = 7.5$  Hz);  $OC_6H_5$  (5 H) à  $\delta = 6.85-7.35$  (m); 8 H aromatiques à  $\delta = 7.4-8.7$  (m).

#### Cas du bromo-9 benzyl-10 anthracène 1d ( $R = C_6H_5$ , $R' = H$ )

A 100° pendant 5 h. Même technique. La première chromatographie (cyclohexane/ $CH_2Cl_2$ : 90-10) fournit par ordre d'élution:

- 0.0025 g de benzyl-9 anthracène **4d** (Rdt = 3%).
- mélange de **2d** et **3d** dont la deuxième chromatographie (cyclohexane/ $CH_2Cl_2$ : 90-10) par élution à front perdu (12 h) permet de séparer les deux constituants. Par ordre d'élution, on recueille:

- 0.060 g de benzyl-9 phénoxy-10 anthracène **2d** (Rdt = 58%),  $F_{inst} = 222-223^\circ$  [ $F = 223^\circ$  d'après<sup>7</sup>].
- 0.0095 g de phénoxybenzyl-9 anthracène **3d** (Rdt = 9%), produit nouveau.

Les produits non élus sont extraits au chloroforme et séparés en effectuant une nouvelle chromatographie (cyclohexane/ $CH_2Cl_2$ : 50-50):

- 0.010 g de benzoyl-9 phénoxy-10 anthracène **6** (Rdt = 10%) produit nouveau.

A température ambiante pendant 72 h.

- 0.027 g de **1d** inchangé (Rdt = 27%)

- 0.015 g de **4d** (Rdt = 2%)
- 0.020 g de **2d** (Rdt = 19%)
- 0.065 g de **3d** (Rdt = 6%)
- 0.019 g de **6** (Rdt = 19%).

**(Phénoxy-1 benzyl)-9 anthracène 3d.** Cristaux jaunâtres,  $F_{inst} = 137-138^\circ$  (Ethanol). Analyse:  $C_{27}H_{20}O$  (C, H). UV (éther)  $\lambda_{max}$  nm (log  $\epsilon$ ): 388 (4.05); 368 (4.12); 349.3 (3.89); 333.4 (3.60); 317.5 (3.25); 302.5 (2.98); 259.3 (4.94); 250 (4.67). IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1255 ( $OC_6H_5$ ). RMN <sup>1</sup>H ( $CDCl_3$ , TMS): CH (1 H) à  $\delta = 7.55$  (s);  $H_{10}$  (1 H) à  $\delta = 8.55$  (s); 18 H aromatiques à  $\delta = 6.7-9$  (m).

**Benzoyl-9 phénoxy-10 anthracène 6.** Cristaux jaune pâle,  $F_{inst} = 255-256^\circ$  (Acétate d'éthyle). Analyse:  $C_{27}H_{18}O_2$  (C, H).

UV (éther),  $\lambda_{\max}$  nm (log  $\epsilon$ ): 395.6 (3.83); 375 (3.87); 356.2 (3.69); 340 (3.41); 323.4 (3.13); 256.8 (4.95); 250 (4.79). IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 1665 (CO); 1200, 1285 ( $\text{OC}_6\text{H}_5$ ). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS): H aromatiques à  $\delta = 6.85\text{--}8.55$  (m).

**Synthèse indépendante du Benzoyl-9 phénoxy-10 anthracène 6**

A 0.05 g de benzyl-9 phénoxy-10 anthracène **2d** dissous dans 10  $\text{cm}^3$  de HMPT, soumis à une agitation magnétique, on ajoute 0.1 g de NaH (3 éq.). Le mélange réactionnel se colore en rouge cerise. On fait barboter de l'air dans la solution pendant 12 h. On hydrolyse et extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée à l'eau et séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur CCM (cyclohexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 50-50). On obtient le benzoyl-9 phénoxy-10 anthracène **6**.  $F_{\text{inst}} = 255\text{--}256^\circ$  (Rdt = 90%), identifié par comparaison avec un échantillon de référence.

**Cas du bromo-9 méthoxyméthyl-10 anthracène 1e** (R =  $\text{OCH}_3$ , R' = H)

A 100° pendant 4 h. Même technique. La chromatographie (cyclohexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 50-50) fournit par ordre d'éluion:

—0.003 g de méthoxyméthyl-9 anthracène **4e** (Rdt = 4%),  $F_{\text{inst}} = 90\text{--}91^\circ$  [F =  $90\text{--}91^\circ$  d'après<sup>5</sup>].

—0.053 g d'antraldéhyde **7** (Rdt = 77%),  $F_{\text{inst}} = 105\text{--}106^\circ$  identifié

par comparaison à un échantillon authentique [F =  $104\text{--}105^\circ$  d'après<sup>5</sup>].

—0.003 g d'antraquinone **5** (Rdt = 5%).

A température ambiante pendant 72 h.

—bromo-9 méthoxyméthyl-10 anthracène inchangé **1e** (Rdt = 92%).

—méthoxyméthyl-9 anthracène **4e** (Rdt = 1%).

—antraquinone **5** (Rdt = 1.5%).

REFERENCES

- <sup>1</sup>J. Rigaudy, A. M. Seuleiman et Nguyen Kim Cuong, *Tetrahedron* **38**, 3143 (1982).
- <sup>2</sup>D. Bryce-Smith, *J. Chem. Soc.* 1079 (1954).
- <sup>3</sup>Z. Rappoport and J. Greenblatt, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1343 (1979).
- <sup>4</sup>R. Calas et R. Lalande, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 770 (1959).
- <sup>5</sup>E. de Barry Barnett et M. A. Matthews, *Chem. Ber.* **59**, 1429 (1926).
- <sup>6</sup>J. W. Cook, *J. Chem. Soc.* **71**, 2160 (1926).
- <sup>7</sup>A. D. Mosnaim, D. C. Nonhebel and J. A. Russel, *Tetrahedron* **26**, 1123 (1970).
- <sup>8</sup>F. H. C. Stewart, *Aust. J. Chem.* **13**, 478 (1960).
- <sup>9</sup>L. F. Fieser, J. L. Hartwell and J. E. Jones, *Org. Syntheses*, coll. **3**, 98 (1955).