

COMPETITION ENTRE SUBSTITUTION NUCLEOPHILE ET REDUCTION CHEZ LES BROMO-9 ANTHRACENES DANS L'ACTION DES ANIONS PHENATE ET METHYLATE

APPLICATION À LA MONO-DEUTÉRIATION SPÉCIFIQUE EN MÉSO EN SÉRIE ANTHRACÉNIQUE

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—L'action du phénate de potassium dans le DMF sur les bromo-9 anthracènes *méso*-substitués qui ne comportent pas d'hydrogène en α du noyau donne lieu à une compétition entre la substitution nucléophile et une déshalogénéation réductrice. Les dérivés qui portent des groupes attracteurs d'électrons **1c** (Br), **1e** (CN) et **1f** (NO₂), subissent essentiellement la substitution qui mène aux éthers phéniques **2** tandis qu'avec les bromures non activés **1a** (H), **1b** (C₆H₅) et **1d** (OC₆H₅), la réaction principale est la réduction en anthracènes **3**; celle-ci résulterait d'un transfert d'électrons.

Une réduction du bromo-9 anthracène en anthracène est également observée sous l'action de CH₃ONa et on montre, par marquage, que celle-ci doit découler du transfert d'un ion hydrure par le méthylate. Elle se prête par suite à la monodéutériation spécifique en *méso* de certains dérivés anthracéniques.

Abstract—Treatment of *meso*-substituted 9-bromoanthracenes bearing no hydrogen in the α position with potassium phenoxide in DMF gives rise to a competition between nucleophilic substitution and reductive dehalogenation. Derivatives carrying electron attracting groups, **1c** (Br), **1e** (CN) and **1f** (NO₂), react essentially by substitution leading to phenolic ethers **2**, whereas with non-activated bromides, **1a** (H), **1b** (C₆H₅) and **1d** (OC₆H₅), the main reaction is a reduction to anthracenes **3** which should arise from an electron transfer.

A reduction of 9-bromoanthracene into anthracene is also observed with sodium methoxide and it is shown, by labelling, that this one must result from a hydride transfer from methoxide. It may be applied to the specific *meso*-monodeuteration of various anthracenic derivatives.

Nous avons montré précédemment que les bromo-9 anthracènes alkylés en 10 qui comportent des hydrogènes en α du noyau donnent lieu en général à une compétition entre substitution normale et *télé* -substitution lorsqu'on les soumet à l'action du phénate ou des alcoolates alcalins dans un solvant dipolaire aprotique. Cette compétition doit résulter de la formation intermédiaire par prototropie du bromure dihydroanthracénique tautomère qui présente deux sites réactifs (voir¹). Au cours de cette étude nous nous sommes naturellement préoccupés de la réactivité de ces bromures vis-à-vis de la substitution nucléophile aromatique qui pouvait entrer en concurrence avec le processus précédent.

Nous avons par suite soumis divers bromo-9 anthracènes substitués en 10 mais dépourvus d'hydrogènes en α à l'action du phénate de potassium en large excès dans le diméthylformamide (DMF), d'une part à température ambiante et d'autre part au reflux. Après réaction, les divers composés formés étaient séparés par C.C.M. sur gel de silice et la nature des dérivés nouveaux établie par des preuves spectrales et chimiques (voir partie expérimentale). Les résultats obtenus sont consignés au Tableau 1. Trois constatations principales se dégagent de leur ensemble.

La première concerne la possibilité de substitution aromatique à température ambiante. Mis à part le cas des dérivés **1e** et **1f** qui portent des substituants fortement activants (CN ou NO₂), tous les bromo-9 anthracènes

étudiés (**1a** à **1d**) se révèlent totalement inertes dans ces conditions. Cette observation justifie l'hypothèse admise précédemment que la formation d'éthers phéniques du type **2** à partir de bromo-9 anthracènes *méso*-alkylés, à température ambiante, ne résulte pas d'une substitution nucléophile aromatique directe (voir¹).

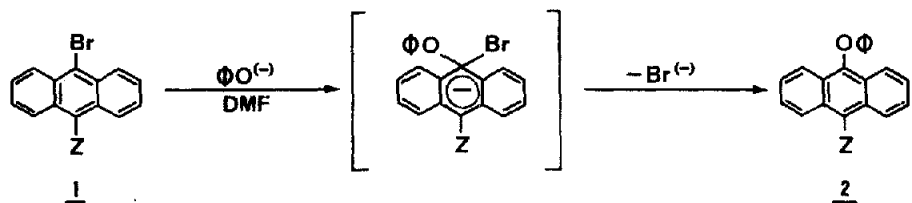
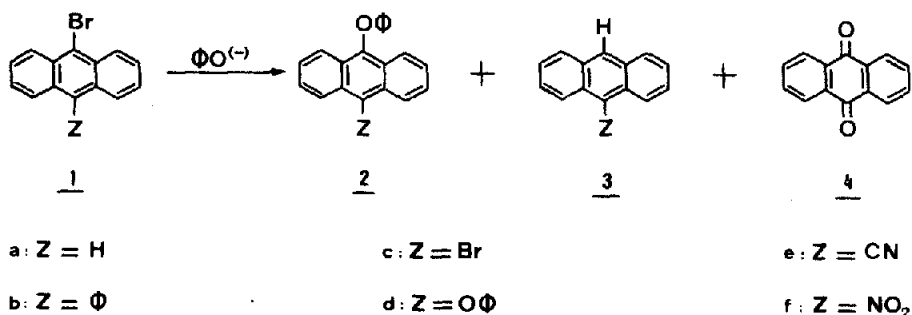
La seconde constatation est relative à l'influence des groupes situés en 10 sur la réactivité des divers bromures vis-à-vis de la substitution à chaud. D'après les données qualitatives du Tableau 1, la facilité apparente de réaction en fonction de Z décroît dans l'ordre Z = CN ~ NO₂ > Br > C₆H₅ > -OC₆H₅ ~ H qui correspond sensiblement à celui qu'on trouve dans les séries benzénique ou naphthalénique pour la substitution nucléophile des dérivés halogénés *para* substitués selon le mécanisme classique d'addition-élimination.²

Deux cas sont particuliers mais non insolites. Celui du bromure **1f** qui, comportant un groupe NO₂ nucléofuge, peut subir une double substitution conduisant au diphénoxy-9,10 anthracène **2d**, et celui du dibromure **1c** qui fournit facilement et majoritairement dans un premier temps l'éther bromé **2c**, dont on observe alors les transformations si l'on prolonge la réaction. **2c** (= **1d**) subit concurremment la substitution qui mène à **2d** et la réduction qui donne **3d** (= **2a**).

La dernière constatation tient à l'importance de la déshalogénéation réductrice qui entre en compétition avec la substitution dans le cas des bromures non activés **1a**, **1b** et **1d**. Avec ceux-ci elle devient même la réaction

Tableau 1. Pourcentages des produits isolés par CCM, après action du phénate de potassium sur les dérivés bromo-9 anthracéniques **1** dans le diméthylformamide (DMF, Eb = 153°)

Dérivés bromés étudiés	Essais effectués à température ambiante dans le DMF					Bilan
	Durée (heures)	Rendements en composés isolés (%)				
		1	2	3	4	
1a	72	100				100
1b	72	100				100
1c	72	100				100
1d	72	100				100
1e	7,3	4	72		3	79
1f	2		50		17,5	67,5
Essais effectués au reflux dans le DMF						
1a	30		13	44,5	18,5	76
1b	41		30	42	10	82
1c	3	50	35	3	2	90
	23		23 (24)	3 (3a) 47 (31)	8	81
1d (≡ 1e)	25	20	14	43	3	80
1e	1		79		3	82
1f	1		5 (2f) 17,5 (21)		5	27,5



principale et limite sérieusement les applications synthétiques de la substitution. On pouvait par suite se poser le problème de son origine.

Réduction du bromo-9 anthracène par les phénates

Bien que nous n'ayons pas effectué une étude approfondie du mécanisme de cette réduction, il nous semble probable qu'elle résulte, ainsi qu'il est indiqué sur le schéma 3 pour **1a**, d'une transfert d'électrons con-

duisant dans un premier temps à l'anion radical **5** qui peut se fragmenter en anion bromure et radical **6**, ainsi qu'on le suppose dans la première étape de la substitution $S_{RN}1$.³ Le radical **6** conduirait ensuite à l'anthracène **3a** probablement par arrachement d'un atome d'hydrogène au solvant (Schéma 3). L'hypothèse d'un transfert initial d'électrons s'appuie sur l'observation que dans le cas du bromo-9 anthracène **1a**, si l'on substitue au phénate de potassium le di-sel de potassium de l'hydro-

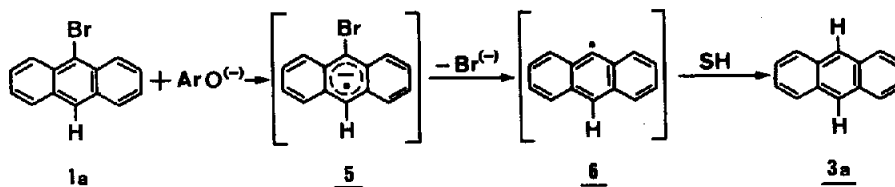


Schéma 3.

quinone beaucoup plus apte que lui à céder un électron, on observe une réduction quasi-quantitative en anthracène 3a, après 1 h de réaction au lieu de 30. Cette dernière réaction pourrait sans doute être étendue à divers bromures acéniques et constituer une méthode pratique de déshalogénéation.

Réduction du bromo-9 anthracène par le méthylate de sodium

L'intervention probable d'un transfert d'électrons, dans la réduction du bromo-9 anthracène par les anions phénates nous a amenés à examiner l'action du méthylate de sodium avec lequel un tel transfert paraissait exclu. En vue de faciliter l'étude du mécanisme nous avons choisi dans ce cas d'opérer dans la pyridine.

Si l'on traite le bromo-9 anthracène 1a par un fort excès de méthylate en pyridine à température ambiante, on n'observe aucune réaction. En revanche après un reflux prolongé sous atmosphère d'azote, on isole essentiellement de l'anthracène 3a (45%), à côté duquel le produit de substitution, le méthoxy-9 anthracène est en proportion très minoritaire (6%). La réaction principale est donc à nouveau une réduction.

De rares exemples de réduction non-catalysée de dérivés halogénés aromatiques par les alcoolates sont mentionnés dans la littérature,^{4,5} en particulier celle du bromodurène en durène par le tertiobutanolate de potassium sans solvant à 225°. Dans ces divers cas, les auteurs ont supposé la formation intermédiaire du car-

bation aromatique suivie de sa protonation. Ce mécanisme demeurant très hypothétique, nous avons cherché à déterminer dans le cas présent la provenance de l'hydrogène qui vient substituer le brome par un marquage au deutérium des divers réactifs présents. Trois expériences ont été réalisées; elles sont rassemblées sur le Schéma 4. Dans les deux premières, on traite le bromo-9 anthracène 1a par du trideutérométhylate de sodium en présence d'un excès de méthanol tétradeutérié dans la pyridine pentadeutériée (exp. A) ou dans la pyridine non deutériée (exp. B); on constate qu'elles conduisent toutes les deux exclusivement et dans les mêmes proportions au deutério-9 anthracène 3'a. Dans la troisième (exp. C) on utilise du méthylate non deutérié dans un excès de méthanol mono-deutérié à l'oxygène et dans la pyridine pentadeutériée; on trouve alors qu'il se forme uniquement de l'anthracène non deutérié 3a.

Ces résultats établissent clairement que l'hydrogène qui substitue le brome ne provient ni du solvant réactionnel, ni du groupe hydroxyle du méthanol, mais qu'il doit provenir du groupe méthyle de ce dernier. En conséquence, l'hypothèse de la formation d'un intermédiaire carbanionique au cours de la réduction peut être complètement écartée et celle d'un transfert d'ion hydrure du type de ceux qui interviennent dans les réactions de Meerwein-Ponndorf ou de Cannizzaro paraît au contraire s'imposer. La réduction se déroulerait alors par un mécanisme d'addition-élimination tel qu'il est représenté sur le Schéma 5.

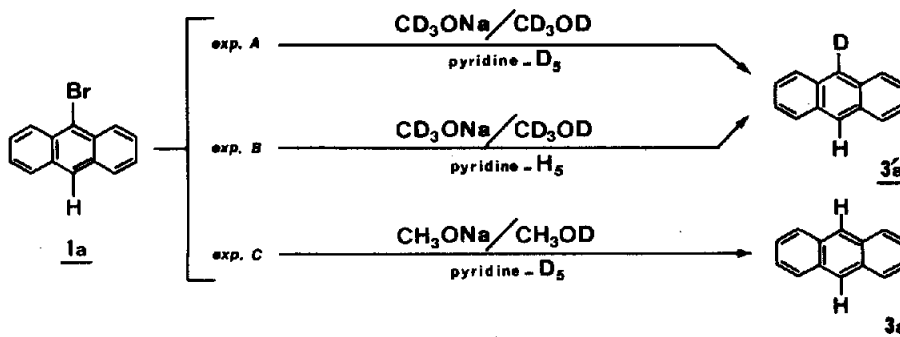


Schéma 4.

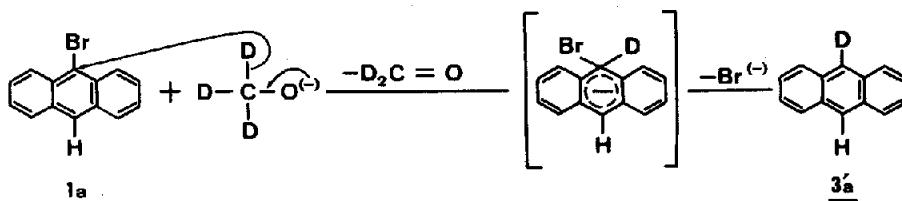


Schéma 5.

On conçoit que ce processus s'avère plus difficile dans les séries moins condensées que celle de l'anthracène et c'est ce qui explique sans doute que des réductions décrites récemment de bromures benzéniques ou naphthaléniques par le méthylate⁶ ou le formiate de sodium⁷ semblent nécessiter la présence d'un catalyseur, en l'occurrence le tétrakis(triphénylphosphine) palladium. Elles sont d'ailleurs supposées se dérouler par un mécanisme entièrement différent impliquant la complexation de l'halogénure d'aryle.

On peut remarquer pour conclure que l'utilisation du méthylate deutérié dans les conditions rapportées ci-dessus de l'expérience B, fournit une méthode de monodeutériation spécifique en *méso* de l'anthracène partant d'un composé facilement accessible, le bromo-9 anthracène. Elle est très probablement applicable aux bromures substitués qui sont peu réactifs vis-à-vis des substitutions nucléophiles de toute nature.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés de façon instantanée au bloc de Maquenne et au banc chauffant de Kofler. Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés en pastilles de KBr sur un spectromètre Perkin-Elmer 297; les fréquences sont évaluées en cm^{-1} . Les spectres d'absorption ultraviolet-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 (δ) sont exprimés en ppm avec le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne. Les spectres de Masse ont été effectués au Centre de Spectrochimie Organique de l'Université de Paris VI sur un appareil AEI MS 30 (introduction directe, énergie d'ionisation de 70 eV et 20 eV).

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 $\pm 0.3\%$ au plus. Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été effectuées sur gel de silice fluorescente "Merck GF 254" (plaque 20×20 cm, d'épaisseur 0.1 cm).

Préparation des réactifs

Les solvants utilisés sont redistillés et conservés sur tamis moléculaire (DMF, méthanol absolu) ou sur KOH (pyridine). La pyridine d_5 ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$), les méthanol d_4 (CH_3OD), d_6 (CD_3OD) utilisés sont commerciaux (enrichissement isotopique 99.9% scellé sous argon: C.E.A.).

Phénate de potassium. A un équivalent de phénol dissous dans un excès de benzène anhydre, on ajoute 0.5 équivalent de CH_3OK et porte la solution au reflux pendant une heure. Le précipité incolore obtenu est lavé plusieurs fois au benzène pour éliminer l'excès de phénol. Le phénate de potassium est ensuite séché sous vide à chaud et gardé dans un flacon paraffiné.

Sel de potassium de l'hydroquinone. A 10 g d'hydroquinone commerciale (Prolabo) dissous dans 150 cm^3 de benzène anhydre, on ajoute 6.3 g de CH_3OK (0.5 équivalent) et porte le mélange au reflux pendant 1 h; il se forme un précipité blanc verdâtre qui est séparé sur fritté et lavé plusieurs fois à l'éther anhydre pour éliminer l'excès d'hydroquinone. Le disel obtenu est séché sous vide à chaud et conservé dans un flacon paraffiné.

Bromo-9 anthracènes. Les dérivés bromés 1a ,⁸ 1b ,⁹ 1c ,¹⁰ 1d^{11} et 1e ,¹² ont été préparés selon les méthodes déjà décrites.

Bromo-9 nitro-10 anthracène II. A une solution de 0.4 g de nitro-9 anthracène dans 40 cm^3 de CH_3NO_2 , on ajoute 10 cm^3 de solution de brome dans CH_3NO_2 ($c = 29 \text{ g/l}$). On porte au reflux et suit par CCM analytique (éluant: cyclohexane/ CH_2Cl_2 : 90-10) la disparition du produit de départ (environ 2 h). Après élimination du solvant, le résidu est chromatographié (éluant: cyclohexane/ CH_2Cl_2 : 90-10) et on isole par ordre d'éluion: 0.119 g (Rdt 22%) de 1c ; 0.24 g (Rdt 44%) de bromo-9 nitro-10 anthracène II, $F_{\text{inst}} = 227-228^\circ$ (cyclohexane), $[F: 330^\circ \text{ d'après}^{13}]$, Cristaux jaunes foncés, Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrNO}_2$ (C, H, N, Br), IR (KBr) νcm^{-1} : 1315 et 1515. RMN (CDCl_3): H (m) à $\delta = 7.45-9$.

Action du phénate de potassium sur les bromo-9 anthracènes 1 (a, b, c, d, e et f)

Technique générale. A 0.1 g de dérivé bromé 1 dissous dans 15 cm^3 de solvant, on ajoute un excès de phénate de potassium (30 éq.). La réaction a été effectuée sous azote à température ambiante et au reflux dans le diméthylformamide (DMF, $E_b = 153^\circ$). L'évolution de la réaction est suivie par CCM (cyclohexane). On hydrolyse et extrait les produits formés à l'acétate d'éthyle. On lave la phase organique à la soude (10%) pour éliminer le phénol et à l'eau jusqu'à neutralité, puis on la sèche sur MgSO_4 . Après avoir évaporé le solvant, le résidu est résolu en ses constituants par chromatographie sur couche mince (CCM) (voir Tableau 1).

Cas du bromo-9 anthracène 1a ($Z = \text{H}$)

A température ambiante pendant 72 h. En chromatographiant le mélange réactionnel (cyclohexane), on récupère quasi intégralement le produit de départ 1a.

A 153° pendant 30 h. On effectue deux chromatographies successives. Dans une première chromatographie (cyclohexane), on isole par ordre d'éluion: anthracène 3a (Rdt 44.5%); phénoxy-9 anthracène 2a (Rdt 13%), $F_{\text{inst}} = 132-133^\circ$ [$F = 132-133^\circ$ d'après¹⁴].

Les produits non élués sont extraits au chloroforme et séparés en effectuant une deuxième chromatographie (cyclohexane/ CH_2Cl_2 : 50-55). On recueille: anthraquinone 4 (Rdt 18.5%).

Cas du bromo-9 phényl-10 anthracène 1b ($Z = \text{C}_6\text{H}_5$)

A température ambiante pendant 72 h. On récupère quasi intégralement le produit de départ 1b.

A 153° pendant 41 h. On effectue deux chromatographies pour séparer les produits formés. La première (cyclohexane) fournit: phényl-9 anthracène 3b (Rdt 42%), $F_{\text{inst}} = 153-154^\circ$ [$F = 156^\circ$ d'après¹⁵]; phénoxy-9 phényl-10 anthracène 2b (Rdt 30%), produit nouveau.

La deuxième chromatographie des produits non élués (cyclohexane/ CH_2Cl_2 : 50-50) permet de séparer: anthraquinone 4 (Rdt 10%).

Phénoxy-9 phényl-10 anthracène 2b. Cristaux jaune pâle, $F_{\text{inst}} = 182-183^\circ$ (EtOH), Analyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}$ (C, H), UV (éther): λ_{max} nm (log ϵ): 396 (3.98); 376 (4.02); 356 (3.81); 339 (3.49); 324 (3.14); 258 (5.03); 250 (4.78). IR (KBr) νcm^{-1} : 1200 (OC_6H_5). RMN ^1H (CDCl_3 , TMS): H arom. à $\delta = 6.65-8.45$ (m).

Preuve chimique de 2b. Photooxygénation sensibilisée.

Dispositif d'irradiation

La source lumineuse utilisée est constituée d'un arc à vapeur de mercure haute pression (Philips SP 500) à faisceau dirigé, équipée d'une lentille et d'une fenêtre de verre. La solution à irradier est contenue dans un récipient à faces planes et parallèles en verre. Le refroidissement de la solution à irradier est réalisé en plaçant la fiole à irradier dans un bac parallélépipédique en cuivre dans lequel circule un courant d'eau froide, la lampe étant placée à l'extérieur. On interpose un filtre (verre Sovirel VGV3: $\lambda > 395 \text{ nm}$) entre la solution à irradier et la source pour protéger le photooxyde formé.

Mode opératoire

On irradie une solution contenant 0.1 g de 2b dissous dans 25 cm^3 d'éther anhydre, additionnée de 1 cm^3 d'une solution de Rose Bengale ($c = 0.5 \text{ g/l}$ d'éthanol). L'évolution de la réaction est suivie par CCM (cyclohexane). On arrête l'irradiation lorsque le produit de départ a disparu. On élimine le Rose Bengale en lavant la phase organique au bicarbonate de sodium, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Cette solution est séchée sur MgSO_4 . Après avoir évaporé le solvant, on obtient quantitativement l'épidioxy-9,10 phénoxy-9 phényl-10 dihydro-9,10 anthracène, produit nouveau.

Epidioxy-9,10 phénoxy-9 phényl-10 dihydro-9,10 anthracène. Cristaux incolores, $F_{\text{décomp}} = 160-162^\circ$ (éther di-isopropylique). Analyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (C, H). UV (éther): λ_{max} nm (log ϵ): 274 (3.85); 267 (3.89); 263 (3.88); 257 (3.86). IR (KBr) νcm^{-1} : 1205 (OC_6H_5). RMN ^1H (CDCl_3 , TMS): H arom. à $\delta = 6.65-8.45$ (m).

Propriété chimique. On dissout 0.05 g d'épidoxy-9,10 phénoxy-9 phényl-10 dihydro-9,10 anthracène dans 10 cm³ d'acide acétique à 90% et chauffe pendant une heure à 100°. Après avoir hydrolysé et extrait à l'éther, on obtient le phényl-9 hydroperoxy-9 anthrone-10 (Rdt 60%), laquelle a été identifiée par comparaison à un échantillon authentique.¹⁶

Cas du bromo-9 cyano-10 anthracène 1e (Z = CN)

La chromatographie du résidu de la réaction à température ambiante (72 h) permet de récupérer intégralement le produit de départ 1e. A chaud, on effectue deux chromatographies pour résoudre le mélange réactionnel, mais la composition du mélange varie avec la durée du temps de chauffage.

A 153° pendant 3 h. La première chromatographie (cyclohexane) fournit par ordre d'éluion: produit de départ 1e (Rdt 50%); bromo-9 anthracène 3e (Rdt 3%); bromo-9 phénoxy-10 anthracène 2c (Rdt 35%), F_{inst} = 140° [F = 139-140° d'après¹¹].

La deuxième chromatographie (cyclohexane-CH₂Cl₂: 50-50) fournit l'antraquinone 4 (Rdt 2%).

A 153° pendant 23 h. La première chromatographie (cyclohexane) donne par ordre d'éluion: anthracène 3a (Rdt 3%); phénoxy-9 anthracène 3d (Rdt 47%); diphénoxy-9,10 anthracène 2d (Rdt 23%), F_{inst} = 243-244° [F = 235-257° d'après¹⁷].

La seconde chromatographie (cyclohexane/CH₂Cl₂: 50-50) de la couche non éluee fournit l'antraquinone 4 (Rdt 8%).

Cas du bromo-9 phénoxy-10 anthracène 1d (Z = OC₆H₅)

A température ambiante pendant 72 h. On récupère intégralement le produit de départ 1d.

A 153° pendant 25 h. En chromatographiant le précipité obtenu sur CCM (cyclohexane), on sépare par ordre d'éluion: bromo-9 phénoxy-10 anthracène 1d (Rdt 20%); phénoxy-9 anthracène 3d (Rdt 43%); diphénoxy-9,10 anthracène 2d (Rdt 14%).

La deuxième chromatographie des produits non éluees (cyclohexane/CH₂Cl₂: 50-50) fournit l'antraquinone 4 (Rdt 3%).

Cas du bromo-9 cyano-10 anthracène 1r (Z = CN)

A température ambiante pendant 7 h 30. La première chromatographie (cyclohexane/CH₂Cl₂: 90-10) donne: bromo-9 cyano-10 anthracène 1e, inchangé (Rdt 4%); cyano-9 phénoxy-10 anthracène 2e (Rdt 72%), produit nouveau.

La deuxième chromatographie des produits non éluees (cyclohexane/CH₂Cl₂: 50-50) donne l'antraquinone 4 (Rdt 3%).

A 153° pendant 1 h. Même technique: cyano-9 phénoxy-10 anthracène 2e (Rdt 79%); anthraquinone 4 (Rdt 3%).

Cyano-9 phénoxy-10 anthracène 2e. Cristaux jaunes, F_{inst} = 169-170° (EtOH); Analyse: C₂₁H₁₃NO (C, H, N); UV (éther): λ_{max} nm(log ε): 410 (3.92); 390 (4.02); 370 (3.88); 354 (3.64); 348.5 (3.58); 253 (5.14); 245 (4.86); IR (KBr) ν cm⁻¹: 2200 (CN); 1205 (OC₆H₅); RMN ¹H (CDCl₃, TMS): OC₆H₅ à δ: 6.65-7.55 ppm; H anthracéniques à δ = 7.45-8.55 (m).

Cas du bromo-9 nitro-10 anthracène 1f (Z = NO₂)

A température ambiante pendant 2 h. La première chromatographie (cyclohexane/CH₂Cl₂: 90-10) donne le nitro-9 phénoxy-10 anthracène 2f (Rdt 50%), produit nouveau.

La deuxième chromatographie de la couche non éluee (cyclohexane/CH₂Cl₂: 50-50) fournit l'antraquinone 4 (Rdt 17.5%).

A 153° pendant 1 h. La première chromatographie (cyclohexane/CH₂Cl₂: 90-10) fournit par ordre d'éluion: diphénoxy-9,10 anthracène 2d (Rdt 17.5%); nitro-9 phénoxy-10 anthracène 2f (Rdt 5%).

La deuxième chromatographie de la couche non éluee (cyclohexane/CH₂Cl₂: 50-50) donne l'antraquinone 4 (Rdt 5%).

Nitro-9 phénoxy-10 anthracène 2f. Cristaux jaune vif, F_{inst} = 169-170° (EtOH); Analyse: C₂₀H₁₃O₃N (C, H, N); UV (éther): λ_{max} nm (log ε): 393 (3.90); 372.5 (3.92); 350 (3.77); 338 (3.55); 252.5 (5.05); 244.6 (4.92); 228.5 (4.38); IR (KBr) ν cm⁻¹: 1510 et 1335 (NO₂); 1200 (OC₆H₅); RMN ¹H (CDCl₃, TMS): OC₆H₅ à δ = 6.75-7.55 (m); H anthracéniques à δ = 7.55-8.55 (m).

Réduction du bromo-9 anthracène 1a par les nucléophiles

I Réduction par les phénates de potassium

Technique générale. A 0.1 g de bromo-9 anthracène 1a dissous dans 15 cm³ de diméthylformamide (DMF), on ajoute un excès de nucléophile (~ 30 eq). On porte la réaction au reflux sous atmosphère d'azote et contrôle l'évolution de la réaction par CCM (cyclohexane). Le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé et extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée à la soude à 10% puis à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur MgSO₄. Après avoir chassé le solvant, l'anthracène 3a est séparé du mélange par CCM (cyclohexane).

Phénate de potassium. Après 30 heures de chauffage, on obtient 44% de 3a.

Disel de potassium de l'hydroquinone. Après 1 heure de chauffage, on isole 80% de 3a.

II Réduction par le méthylate de sodium (deutéié ou non)

Technique générale. A 50 équivalents de méthylate de sodium (deutéié ou non) préparés *in situ* à partir de 5.5 cm³ de méthanol (deutéié ou non) et 0.45 g d'hydrure de sodium, on ajoute 0.1 g de bromo-9 anthracène 1a dissous dans 15 cm³ de pyridine (deutéié ou non). On porte au reflux sous atmosphère d'azote pendant 15 h (l'évolution de la réaction est suivie par CCM: cyclohexane). On hydrolyse à l'acide chlorhydrique à 10% et extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur MgSO₄. Après avoir évaporé le solvant, le produit brut est purifié par CCM.

A température ambiante pendant 15 h. On récupère intégralement le bromo-9 anthracène 1a

Au reflux pendant 15 h. (a) avec CD₃ONa/CD₃OD dans la pyridine ordinaire: En chromatographiant le produit brut sur CCM (cyclohexane), on obtient par ordre d'éluion: anthracène monodeutéié (²H₁₋₉) 3'a (Rdt 45%); méthoxy-9 anthracène (Rdt 6%). (b) avec CD₃ONa/CD₃OD dans la pyridine deutériée C₅D₅N: On obtient aussi l'anthracène monodeutéié (²H₁₋₉) 3'a; (c) avec CH₃ONa/CH₃OD dans la pyridine deutériée C₅D₅N: on isole l'anthracène non deutérié 3a.

Anthracène (²H₁₋₉) 3'a. Cristaux incolores, F_{inst} = 216° (hexane)(voir¹⁸) SM: M/e (70 eV): 179 (M⁺); RMN ¹H (CDCl₃, TMS): H₁₀ à δ = 8.35 (s, 1H); H arom. à δ = 7.2-8.2 (m, 8H). La comparaison de l'intégration des protons *méso* en RMN ¹H des anthracènes (deutéié ou non) permet de confirmer cet échange.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. Rigaudy, A. M. Seuleiman et Nguyen Kim Cuong, *Tetrahedron* **38**, 3143, 3151 (1982).
- ²J. Miller, *Aromatic Nucleophilic Substitution*, p. 71. Elsevier, Amsterdam (1968).
- ³J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.* **11**, 413 (1978).
- ⁴J. I. G. Cadogan, Miss J. K. A. Hall, J. T. Scharp and A. K. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1273 (1971).
- ⁵J. F. Bunnett and R. R. Victor, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 810 (1968).
- ⁶A. Zask and P. Helquist, *J. Org. Chem.* **43**, 1619 (1978).
- ⁷P. Helquist, *Tetrahedron Letters* **22**, 1913 (1978).
- ⁸B. Barnett and J. W. Cook, *J. Chem. Soc.* 1085 (1924).
- ⁹J. W. Cook, *Ibid.* 2160 (1926).
- ¹⁰T. M. Heilbron and J. S. Heaton, *Org. Syntheses*, Vol. 3, p. 41 (1923).
- ¹¹D. Nonhebel and J. A. Russel, *Tetrahedron* **25**, 3493 (1969).
- ¹²R. O. C. Norman and P. D. Ralph, *J. Chem. Soc.* 2221 (1961).
- ¹³R. G. Landolt and H. R. Snyder, *J. Org. Chem.* **33**, 403 (1968)
- ¹⁴W. Theilacker, U. Berger-Brose and K. H. Beyer, *Chem. Ber.* **93**, 1658 (1960).
- ¹⁵Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz, *Bull. Soc. Chim.* 1260 (1937).
- ¹⁶Ch. Dufraisse, A. Etienne et J. Rigaudy, *Ibid.* 805 (1948).
- ¹⁷A. Zweig, A. H. Maurer and B. G. Roberts, *J. Org. Chem.* **32**, 1322 (1967).
- ¹⁸H. Bouas-Laurent, R. Calas, M.-L. Josien, *C. R. Acad. Sci.* **252**, 285-287 (1961); ^bP. Brown et R. C. Cookson, *Tetrahedron* **21**, 1993 (1965).