

SUMMARY

A detailed description is given of the determination of ^3H , ^{14}C and ^{35}S in any material by the oxygen flask method followed by liquid scintillation counting. Improved apparatus and simplified sample preparation enable the analyses to be carried out quickly. For all determinations of ^{14}C and ^{35}S only one absorption solution is used. The use of an internal standard is no longer necessary, as the counting efficiency for all samples of the same isotope is constant under standard conditions. The accuracy and reproducibility are at least as good as those for other analysis methods. Safety measures are indicated.

Biochemische Abteilung, SANDOZ, Basel

243. Action des halogénures d'alcoyles sur les anions anthracéniques Quelques nouveaux dérivés dihydroanthracéniques substitués

par R. Gerdil et E. A. C. Lucken

(28 IX 61)

Introduction. – La formation de composés d'addition entre certaines classes de molécules organiques non saturées et les métaux alcalins est connue depuis longtemps¹⁾. La structure des complexes et la nature de la liaison entre le métal et la molécule organique ont fait l'objet de nombreux travaux²⁾. Les composés seraient dus au transfert d'un ou de deux électrons à partir du métal, la molécule organique jouant le rôle d'accepteur. Le transfert d'un électron produit un radical anion paramagnétique³⁾; le transfert de deux électrons donne naissance à un anion bivalent diamagnétique⁴⁾. L'hypothèse d'un transfert d'électron est en accord avec le mécanisme de la réduction électrolytique des hydrocarbures cycliques (potentiels de demi-onde) étudié par HOIJTINK *et al.*⁵⁾ et tout récemment par POINTEAU⁶⁾.

Les composés d'addition s'obtiennent, sous forme de solutions très colorées, par action directe du métal sur la molécule organique, au sein d'un solvant dont la nature exerce une influence prépondérante sur la stabilité de l'anion formé (SCOTT *et al.*²⁾). Ces anions sont très sensibles à l'action de l'eau, de l'air et d'un assez grand nombre d'agents chimiques^{1) 7)}.

¹⁾ W. SCHLENK, J. APPENRODT, A. MICHAEL & A. THAL, Ber. deutsch. chem. Ges. *47*, 473 (1914).

²⁾ N. D. SCOTT, J. F. WALKER & V. L. HANSLEY, J. Amer. chem. Soc. *58*, 2442 (1936); D. E. PAUL, D. LIPKIN & S. I. WEISSMANN, *ibid.* *78*, 116 (1956); W. A. HOLMES-WALKER & A. R. UBBELOHDE, J. chem. Soc. *1954*, 720.

³⁾ D. LIPKIN, D. E. PAUL, J. TOWNSEND & S. I. WEISSMAN, Science *117*, 534 (1953).

⁴⁾ TING LI CHU & SHAN CHI YU, J. Amer. chem. Soc. *76*, 3367 (1954).

⁵⁾ G. J. HOIJTINK, J. VAN SCHOOTEN, E. DE BOER & W. IJ. AALBERSBERG, Rec. Trav. chim. Pays-Bas *73*, 355 (1954).

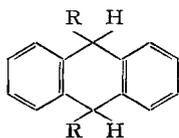
⁶⁾ R. POINTEAU & MME FAVEDE, Communication, The Fifth International Symposium on Free Radicals, July 1961, Uppsala, Sweden.

⁷⁾ C. S. RONDESTVEDT & I. NICHOLSON, J. org. Chemistry *20*, 346 (1955); P. BERÇOT, Ann. Chim. [3-4] *6*, 194 (1961).

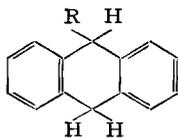
Action des halogénures d'alcoyle sur les anions anthracéniques. – L'action de certains halogénures d'alcoyle sur l'anthracène sodé a été décrite en partie dans quelques publications antérieures^{1) 8)}. Dans le présent travail, nous nous sommes efforcés de faire une analyse qualitative et quantitative aussi complète que possible des produits de la réaction de l'iodure de méthyle sur l'anthracène disodé dans le dioxanne. Parallèlement nous avons étudié les actions analogues des bromures d'éthyle, d'isopropyle et de butyle tertiaire sur les anions anthracéniques. Nous avons isolé un nombre considérable de dérivés anthracéniques, parmi lesquels les homologues alcoylés du dihydro-1,2-anthracène⁹⁾. Ces derniers composés semblent avoir échappé aux précédents auteurs, et nous n'avons pas trouvé leur description antérieure dans la littérature.

Soulignons encore que nous n'avons pas décelé de dérivés auxquels on pourrait attribuer une structure dihydro-1,4-anthracénique.

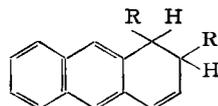
Les dérivés anthracéniques mentionnés ci-dessous ont pris naissance au cours des réactions étudiées; les dihydroanthracènes alcoylés forment la majeure partie des produits de la réaction.



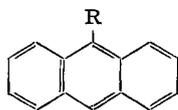
Ia; Ib*; Ic; Id



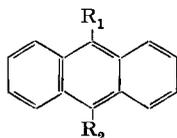
IIa; IIb; IIc



IIIa; IIIb; IIIc*; IIId*



IVa; IVb; IVc*

V: R₁ = R₂ = CH₃
VI: R₁ = CH₃; R₂ = C₃H₅

- a: R = CH₃
b: R = C₂H₅
c: R = C₃H₇ (i-pr.)
d: R = C₄H₉ (t-but.)

*) non isolé à l'état pur

L'attribution des structures est fondée principalement sur les spectres d'absorption UV. et de résonance magnétique nucléaire¹⁰⁾. Tout d'abord guidés par certaines similitudes chimiques, nous avons été rapidement amenés à constater une corrélation frappante entre les spectres d'absorption UV. de substances (ou de mélanges) déterminés, apparaissant à des stades analogues au cours des processus de fractionnement des mélanges réactionnels. Ceci nous a permis d'identifier les dihydro-1,2-anthracènes alcoylés à côté des dihydro-9,10-anthracènes méso-alcoylés.

⁸⁾ G. HUGEL & M. LERER, C. r. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 195, 249 (1932); M. LERER, Ann. Office nat. Combustibles liquides [4] 8, 681 (1933); B. M. MIKHAÏLOV, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1946, 681; 1949, 164; Chem. Abstr. 42, 6350i (1948); 44, 2962g (1950).

⁹⁾ Pour l'identification spectroscopique du diméthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène, voir R. GERDIL & E. A. C. LUCKEN, Helv. 44, 1978 (1961).

¹⁰⁾ L'interprétation et l'étude comparative des spectres d'absorption UV. et IR. et des spectres de résonance magnétique nucléaire des homologues mono- et disubstitués du dihydro-9,10-anthracène feront l'objet d'une publication ultérieure.

a) Action de CH_3I sur l'anthracène disodé (voir tableau 1).Tableau 1. Anthracène disodé + CH_3I (solvant: dioxanne; 20°)

Produits obtenus	Rdt ^{10a)}
Diméthyl-9,10-dihydro-9,10-anthracène (Ia) (F. 132°)	} 27
Méthyl-9-dihydro-9,10-anthracène (IIa) (F. 57,5°)	
Diméthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène (IIIa) (huile)	7
Méthyl-9-anthracène (IVa) (F. 79–80°)	} 11
Diméthyl-9,10-anthracène (V) (F. 180°)	
Méthyl-9-éthyl-10-anthracène ¹¹⁾ (VI) (F. 145,5°)	
Anthracène substitué (non identifié) (VII)	} 3
Anthraquinone	
Anthracène (récupéré)	44
Résines non identifiées ¹²⁾	8

Les deux méso-dérivés Ia et IIa donnent des spectres d'absorption UV. identiques et en bonne harmonie avec ceux publiés par PHILLIPS *et al.*¹³⁾.

Il ressort des observations faites en fractionnant par cristallisation le mélange de Ia et IIa que les deux composés se sont formés en quantités à peu près égales.

Il est évident que les dialcoyl-9,10-dihydro-9,10-anthracènes offrent un cas d'isomérisie «*cis-trans*». En fait, BADGER¹⁴⁾ a décrit deux isomères du diméthyl-9,10-dihydro-9,10-anthracène, l'un (F. 130°), auquel il attribue la configuration *trans*, correspond à Ia; l'autre fond à 101–102°. Ces deux dérivés ont un spectre d'absorption UV.¹⁴⁾ ($\lambda > 220 m\mu$) identique à celui que nous avons observé pour Ia. Il est intéressant de noter que si aucun des résultats rapportés dans la littérature^{8) 15)} ne mentionne la formation simultanée des isomères *cis* et *trans*¹⁶⁾, l'isomère F. 101–102° a été obtenu par BADGER¹⁵⁾, à l'exclusion de l'isomère F. 132°, à partir d'anthracène disodé et de CH_3I , donc dans des conditions semblables aux nôtres, solvant mis à part.

Nous n'avons obtenu qu'un petit échantillon de diméthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène (IIIa) pur, à cause de la difficulté considérable que comporte l'élimination des traces de ses homologues méso-dihydroanthracéniques. Quant à IIIa, c'est une huile incolore à intense fluorescence bleue, qui a résisté à tous les essais de cristallisation. D'une manière générale, tous les dihydro-1,2-anthracènes mentionnés dans ce mémoire présentent les propriétés suivantes: ce sont des huiles incolores à forte fluorescence bleue; à l'air ils donnent rapidement des produits colorés en jaune; avec l'acide picrique (ou le trinitrobenzène) en solution alcoolique ou benzénique, ils forment des complexes colorés qui n'ont pu être isolés. Fluorescence et formation de picrates sont deux propriétés absentes de la série méso-dihydroanthracénique.

^{10a)} Exprimé en fraction molaire (en %) de l'anthracène transformé en l'espèce chimique considérée.

¹¹⁾ Ce composé forme le 50–70% de la totalité des alcoylanthracènes.

¹²⁾ Selon la spectroscopie IR., ces résines ont une haute teneur en H.

¹³⁾ D. D. PHILLIPS & J. CASON, J. Amer. chem. Soc. 74, 2934 (1952).

¹⁴⁾ G. M. BADGER, M. L. JONES & R. C. PEARCE, J. chem. Soc. 1950, 1700.

¹⁵⁾ G. M. BADGER, F. GOULDEN & F. LL. WARREN, J. chem. Soc. 1941, 18.

¹⁶⁾ Si, d'une manière générale, nos résultats paraissent confirmer la formation d'un seul des deux isomères possibles au cours de la réaction, il faut néanmoins retenir une observation faite sur les dérivés isobutylés, qui pourrait invalider cette règle empirique (voir réaction c).

Le spectre UV. de IIIa⁹⁾ offre une grande analogie avec celui du dibenzyl-1,2-diphényl-9,10-dihydro-1,2-anthracène¹⁷⁾. Pour les deux composés on retrouve deux groupes de bandes d'absorption assez intenses, d'intensités relatives à répartition presque identique. La seule différence réside dans l'effet bathochrome attendu et observé sur le dibenzyl-1,2-diphényl-9,10-dihydro-1,2-anthracène par suite de la substitution en 9,10 par des groupes phényle. Il n'y a, par contre, pas de concordance avec le spectre du dihydro-1,4-anthracène¹⁸⁾, dont aussi bien la position des maxima que leur intensité diffèrent considérablement des observations faites sur IIIa.

D'après SCHLENK¹⁾ l'antracène disodé dans l'éther régénère quantitativement l'antracène avec formation d'éthane par action de CH₃I. Dans des conditions analogues, МИХАЙЛОВ⁸⁾ a également observé un dégagement gazeux (63% CH₄, 31% C₂H₄, 6% C₂H₆), mais seulement les 30% des radicaux méthyle mis en œuvre auraient contribué à la formation de la phase gazeuse. Nous avons aussi recueilli un mélange gazeux (env. 50% CH₄, 50% C₂H₆), mais en quantité très faible puisque seulement 1% des radicaux méthyle mis en œuvre a contribué à sa formation. Ces différences¹⁹⁾ pourraient être dues à la nature des solvants utilisés et à la température maintenue pendant la réaction.

Le dérivé anthracénique VII non identifié, mentionné dans le Tableau 1, a été décelé spectroscopiquement, dans un mélange huileux, par les bandes d'absorption: λ_{max} [m μ]²⁰⁾ = 384, 380*, 362, 358*, 343, 313* et 255 pour la bande la plus intense. Ce spectre a la structure commune aux spectres de l'antracène et de ses dérivés substitués. Il ne s'agit probablement pas d'un dérivé méso-substitué dont les bandes seraient déplacées vers de plus grandes longueurs d'ondes, mais bien d'un composé substitué dans les noyaux latéraux; le diméthyl-1,4-anthracène en offre un exemple à spectre²¹⁾ très voisin.

b) Action de C₂H₅Br sur l'antracène disodé (voir tableau 2).

Tableau 2. Anthracène disodé + C₂H₅Br (solvants: dioxanne-éther-(1:2); -10°)

Produits obtenus	Rdt ^{10a)}
Diéthyl-9,10-dihydro-9,10-anthracène (Ib) (huile ?)	} 60
Ethyl-9-dihydro-9,10-anthracène (IIb) (huile)	
Diéthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène (IIIb) (huile)	10
Ethyl-9-anthracène (IVb) (F. 58°)	12
Anthracène (récupéré)	10
Produits non identifiés	8

La déshydrogénation soufrée d'un échantillon huileux ayant les caractéristiques spectrales des méso-dihydroanthracènes a fourni de l'éthyl-9-anthracène et du diéthyl-9,10-anthracène en quantités approximativement égales (dét. quantitative spectroscopique). Nous n'avons cependant pas réussi à obtenir un échantillon de Ib totalement débarrassé de son homologue mono-éthylé (IIb), et le produit huileux a résisté à tout essai de cristallisation. LERER⁸⁾ mentionne également un diéthyl-9,10-dihydro-

¹⁷⁾ A. L. J. BECKWITH, R. O. C. NORMAN & W. A. WATERS, J. chem. Soc. 1958, 171.

¹⁸⁾ J. JADOT, Bull. Soc. roy. Sci. Liège 23, 69 (1954).

¹⁹⁾ МИХАЙЛОВ⁸⁾ n'a observé aucun dégagement gazeux dans la réaction: anthracène-Li₂ + C₂H₅Cl.

²⁰⁾ Les valeurs suivies d'un astérisque (*) correspondent à une saillie dans la courbe.

²¹⁾ W. L. MOSBY, J. org. Chemistry 18, 966 (1953).

9,10-anthracène huileux non cristallisable, mais MIKHAÏLOV⁸⁾ aurait isolé un isomère cristallin de F. 59–60°. Un petit échantillon huileux²²⁾ de IIb assez pur (spectre de résonance magnétique nucléaire) a été obtenu par distillation fractionnée répétée.

Soulignons le bon rendement global en dérivés anthracéniques: seulement 10% de l'antracène initial n'ont pas réagi. Cette amélioration du rendement est due probablement à la basse température maintenue pendant la réaction.

c) *Action de (CH₃)₂CHBr sur l'antracène monosodé.* – Dans cet essai, nous n'avons pas effectué un fractionnement des produits de la réaction aussi poussé que dans les exemples précédents. Les dérivés IIIc et IVc ont été décelés par la spectroscopie UV. Les rendements sont diminués par rapport à l'essai a) d'un facteur stoechiométrique en accord avec la présence d'un anion monovalent.

Tableau 3. *Anthracène monosodé + (CH₃)₂CHBr (solvant: tétrahydrofurane à l'ébullition)*

Produits obtenus	%*)
Dihydroanthracènes alcoylés (Ic; IIIc)	23
Anthraquinone	2
Anthracène	60
Résidus non identifiés + IVc	15
*) Composition du mélange réactionnel final en %.	

Le diisopropyl-9,10-dihydro-9,10-anthracène (Ic) a été obtenu sous forme d'aiguilles blanches, F. 74–74,5°, par cristallisation à partir d'un mélange dont la partie huileuse avait été tout d'abord prise pour de l'isopropyl-9-dihydro-9,10-anthracène. Cependant un échantillon du mélange a été examiné à la résonance magnétique, ce qui a démontré l'absence de dérivé monosubstitué. Par contre, on distingue assez clairement deux groupes de fréquences de résonance dont l'un se superpose aux fréquences déjà observées pour Ic¹⁰⁾. Les fréquences du deuxième groupe sont légèrement déplacées par rapport à celles du premier et leur distribution est compatible avec la structure de l'isomère géométrique de Ic. La présence de cet isomère pourrait être due à la température relativement élevée de la réaction, favorisant la formation de l'isomère le moins stable.

d) *Action de (CH₃)₃CBr sur l'antracène disodé.* – Par suite de l'encombrement stérique du groupe tert.-butyle perturbant son approche vers les centres réactifs de la molécule d'antracène, il était plausible de penser que cette réaction suivrait des voies sensiblement différentes des précédentes. En effet, une assez forte proportion de résines non cristallisables s'est formée, rendant difficile toute détermination quantitative de la composition pondérale du mélange réactionnel final. Nous n'avons pas poursuivi les essais d'identification de ces résines. Les différents produits obtenus sont groupés dans le tableau 4.

Contrairement aux résultats précédents, le dérivé méso-dihydroanthracénique mono-alcoylé (II d) s'est formé en proportion nettement supérieure à l'homologue di-

²²⁾ D'après LIEBERMANN, Liebigs Ann. Chem. 212, 76 (1882), l'éthyl-9-dihydro-9,10-anthracène est une huile visqueuse, Eb. 320–323° (déc.).

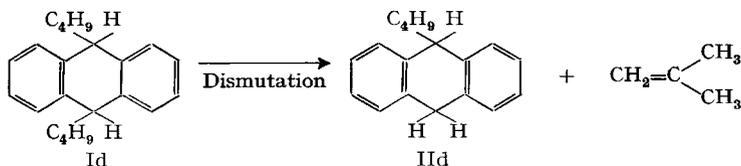
alcoylé (Id). Cette particularité est sans doute liée à la stéréochimie de la réaction et à la stabilité respective des deux configurations moléculaires, ainsi que nous le verrons par la suite.

Tableau 4. Anthracène disodé + $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ (solvant: tétrahydrofuranne; 0°)

Produits obtenus	%*)
Di-(tert.-butyl)-9,10-dihydro-9,10-anthracène (Id) (F. 178–179°)	1/10
Tert.-butyl-9-dihydro-9,10-anthracène (II d) (F. 121,5–122,5°)	9/10
Di-(tert.-butyl)-1,2-dihydro-1,2-anthracène (III d) (huile)	4–6
Hydrocarbure aromatique non identifié VIII (F. 126–127,5°)	3–4
Anthracène + résines non identifiées	60–70
*) Composition du mélange réactionnel final en %.	

À l'aide des modèles moléculaires de STUART-BRIEGLER il est facile de s'assurer que les molécules Id et II d subissent une grande contrainte interne due à la présence des volumineux groupements $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -. Pour les isomères *cis* et *trans* de Id on obtient des molécules dans lesquelles l'oscillation des noyaux benzéniques de chaque côté du plan médian passant en 9,10 est complètement bloquée. Chaque isomère se trouve dans une configuration limite caractérisée par la valeur de l'angle dièdre α intercepté par les plans parallèles aux deux noyaux latéraux. Une estimation sur les modèles donne: $\alpha(\text{trans}) \sim 134^\circ$; $\alpha(\text{cis}) \sim 161^\circ$.

Le dérivé di-tert.-butylé (Id) est suffisamment instable pour être l'objet d'une dégradation (rapide à haute température; lente, mais non nulle, à la température ordinaire) aboutissant à la formation d'une molécule de tert.-butyl-9-dihydro-9,10-anthracène (II d) selon le schéma hypothétique suivant:



Deux observations parlent en faveur de l'hypothèse susmentionnée:

1. Si l'on soumet Id à une chromatographie en phase gazeuse à haute température (250°), il y a apparition de deux ondes ayant des surfaces approximativement égales. A la deuxième de ces ondes correspond un volume de rétention V_R égal au V_R de II d déterminé dans les mêmes conditions.

2. Les différentes mesures exécutées sur Id (spectres d'absorption UV., IR., RMN.; anal. élém.) l'ont été à partir d'une fraction cristalline (F. 178–179°) sublimée à $80\text{--}90^\circ/0,005$ Torr. L'échantillon restant a été ensuite abandonné à l'abri de la lumière dans un tube bouché. Après deux mois environ, le point de fusion était tombé à $115\text{--}120^\circ$ et le spectre d'absorption s'est trouvé modifié de la façon suivante (Id').

La corrélation est frappante entre les bandes d'absorption de Id' et de II d, démontrant ainsi la dégradation spontanée qui s'opère sur Id.

L'objet de ce mémoire n'étant pas l'élucidation d'une structure particulière, nous nous bornons à mentionner brièvement les quelques observations faites sur l'hydrocarbure VIII (Tableau 4) présentement non identifié. VIII est un solide cristallisé en paillettes incolores, très fluorescentes (F. 126–127,5°). L'analyse élémentaire est en assez bon accord avec la formule brute d'un di-(tert.-butyl)-anthracène $\text{C}_{22}\text{H}_{26}$. (Pour des raisons stériques, un dérivé «mésos»-substitué ou «ortho»-

Id (F. 179°)		Id' (F. 115–120°)		II d (F. 122°)	
λ_{max} (Å)	$\log \epsilon_{max}$	λ_{max} (Å)	$\log \epsilon_{max}$ ²³⁾	λ_{max} (Å)	$\log \epsilon_{max}$
2735	2,74	2719	3,01–3,11	2720	3,09
2665	2,77	2649	2,97–3,06	2649	3,03
(2580)	(2,66)	(2584)	(2,81–2,90)	(2584)	(2,85)
(2518)	(2,51)	(2520)	(2,61–2,71)	(2510)	(2,64)

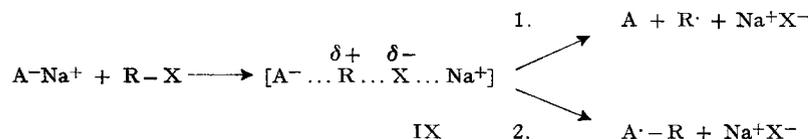
Les valeurs entre parenthèses se rapportent aux inflexions.

disubstitué est à exclure.) Le spectre d'absorption UV. a cependant une structure fine plus compliquée que celle habituellement observée pour les dérivés anthracéniques vrais²⁴⁾. Les valeurs de $\log \epsilon_{max}$ sont calculées pour C₂₂H₂₆ (290,45). λ_{max} [$\text{Å}(\log \epsilon_{max})$]²⁰⁾ = 3748 (3,05), 3556 (3,11), 3462 (3,03), 3386 (3,05), 3303 (3,02), 3227* (2,90), 3160 (2,86), 3006 (4,18), 2889 (4,20), 2792 (4,10), 2640* (4,50), 2545 (5,02), 2449 (4,91), 2360* (4,72).

Par défaut de substance, nous n'avons pas pu déterminer la résonance magnétique nucléaire de ce dérivé.

Discussion du mécanisme des réactions. – Dans la discussion qui suit, nous ne cherchons qu'à illustrer, à l'aide d'exemples en partie spéculatifs, la formation d'espèces chimiques identifiées, et à coordonner nos résultats avec ceux d'autres chercheurs.

WARHURST *et al.*²⁵⁾ ont étudié la cinétique d'une série de réactions entre hydrocarbures conjugués sodés et halogénures d'alcoyles, et montré la bimolécularité du mécanisme réactionnel. Le radical anion A⁻ (ou l'anion bivalent) peut être considéré soit comme une simple source d'électron (analogue à une «électrode»), soit comme un agent nucléophile «délocalisé». Dans les deux cas il y aura interaction avec le centre électrophile de l'halogénure d'alcoyle (R-X), c'est-à-dire avec le carbone lié à l'halogène. Dans l'un ou l'autre des modèles on peut envisager, en accord avec WARHURST²⁵⁾, la formation d'un complexe de transition IX comme étape déterminant la vitesse de la réaction:



IX pourrait alors évoluer: 1. soit par simple transfert d'un électron sur R avec formation d'un radical (R·) indépendant et régénération d'une molécule d'anthracène (A); 2. soit par la mise en commun d'une paire d'électrons formant une liaison cova-

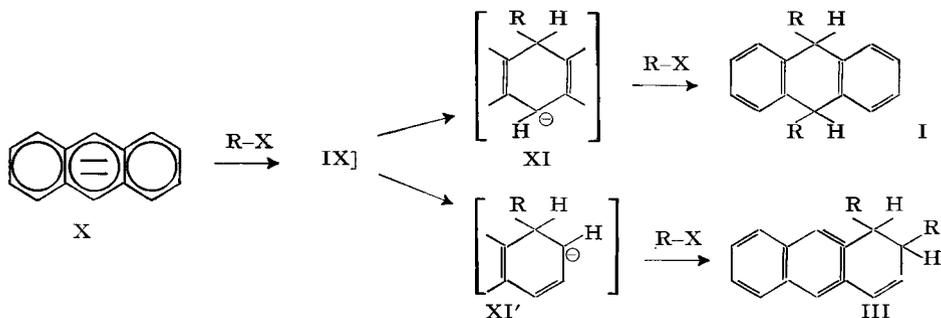
²³⁾ La première valeur de $\log \epsilon_{max}$ est calculée pour M=236 (II d), la deuxième pour M=292 (Id).

²⁴⁾ Nous avons tout d'abord pensé que cette particularité pouvait être due à un mélange: en effet, le groupe de bandes à 3748, 3556, 3386, 3227* Å avec une bande intense à 2545 Å pourrait caractériser un dérivé anthracénique vrai; d'autre part, le groupe de bandes à 3006, 2889, 2792 Å avec une bande intense à 2449 Å se retrouve chez les dihydro-1,2-anthracènes alcoylés. Cependant, des observations spectroscopiques menées parallèlement à une purification systématique du produit nous ont convaincu de la pureté de notre échantillon.

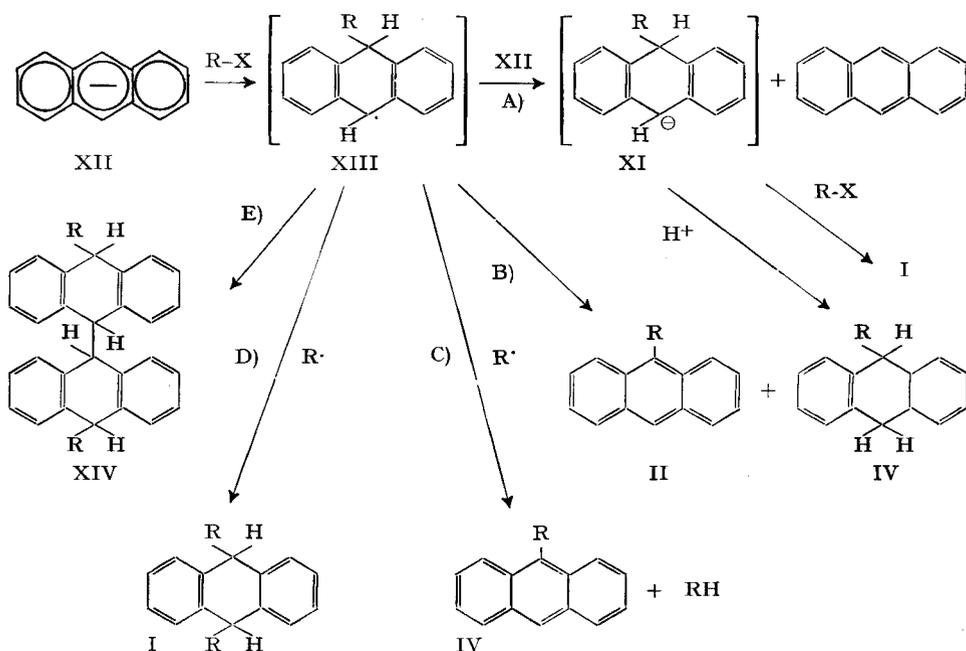
²⁵⁾ D. J. MORANTZ & E. WARHURST, *Trans. Farad. Soc.* 51, 1375 (1955); H. V. CARTER, B. J. McCLELLAND & E. WARHURST, *ibid.* 56, 343 (1960); A. MATHIAS & E. WARHURST, *ibid.* 56, 348 (1960).

lente entre A et R. Il nous semble probable que le mécanisme réel est une combinaison de ces deux cas limite.

Les dihydroanthracènes sont vraisemblablement formés par l'addition initiale d'un reste alcoylé sur un anion bivalent (X), avec formation du carbanion XI²⁶⁾, suivie de la fixation d'un second groupe alcoylé sur le centre nucléophile.



Le radical anion XII fournit, par addition d'un groupe alcoylé, un radical XIII qui peut suivre diverses voies réactionnelles:

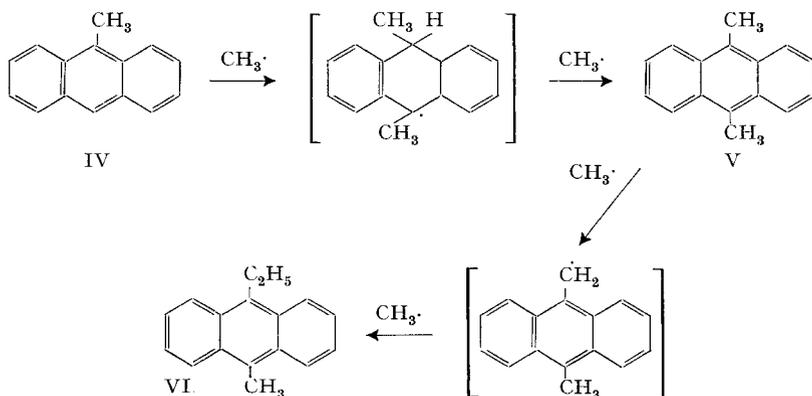


L'existence du radical XIII pourrait être mise en doute, puisque le dimère XIV n'a pas été observé. Cependant la concentration de XIII au sein de la solution reste extrêmement faible par rapport aux anions anthracéniques, si bien qu'on peut supposer que la réaction compétitive A (et éventuellement la réaction B) sont suffisam-

²⁶⁾ Les études cinétiques de WARHURST²⁵⁾, fondées sur des mesures colorimétriques, ne concernent pas la vitesse de réaction du carbanion XI.

ment favorisées pour rendre négligeable la formation de XIV. Le transfert d'électron selon *A* expliquerait, d'autre part, la formation de dihydroanthracènes dialcoylés à partir de l'anthracène monosodé (v. réaction décrite sous *c*). La présence de dihydroanthracènes monoalcoylés paraît plus surprenante et implique nécessairement le transfert d'un atome d'hydrogène ou d'un proton²⁷). La dismutation de XIII selon *B* ne propose une voie que partiellement satisfaisante, car elle implique *a priori* une contradiction avec l'absence de dimérisation.

Dans l'attaque de l'anthracène par des radicaux libres méthyle²⁸), phényle²⁹) ou cyanopropyle³⁰), la formation du dimère XIV a toujours été observée. Avec des radicaux très réactifs, comme $\text{CH}_3\cdot$ ou $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$, l'enlèvement d'un atome d'hydrogène, selon *C*, est prédominant et l'on n'obtient pas de dérivés dihydroanthracéniques. La formation des anthracènes disubstitués V et VI (voir sous *a*) pourrait s'expliquer par un processus radicalaire similaire:



Cependant, les dégagements d'hydrocarbures gazeux (RH) observés au cours des réactions *a*, *b*, *d* ont toujours été très faibles et ne rendent pas compte *quantitativement* d'un type de réaction tel que *C*.

Les anions anthracéniques semblent donc se comporter principalement comme des agents nucléophiles très réactifs, alors que la formation de radicaux libres alcoyles produits par simple transfert d'électron à partir d'anions entre vraisemblablement pour une faible part dans l'évolution de la réaction.

Partie expérimentale

Les F. ont été déterminés sous le microscope et sont corrigés. Pour l'analyse, les substances décrites ont été soit recristallisées jusqu'à F. constant et séchées sous vide élevé, soit encore sublimées sous 10^{-2} – 10^{-3} Torr.

²⁷) Nous avons observé le même phénomène de transfert d'atomes d'hydrogène en trouvant du dihydroanthracène dans les produits de l'oxydation de l'anthracène disodé par l'oxygène gazeux: 0,1 mole d'anthracène disodé dans le dioxanne absorbe environ 0,09 mole de O_2 en 12 à 15 h. Après traitement au méthanol aqueux et élimination du solvant, nous avons isolé les dérivés suivants: dihydroanthracène (15–18%); anthraquinone (8–10%); résine manifestant une bande d'absorption intense entre 3400 et 3500 cm^{-1} (env. 25%); anthracène récupéré (env. 40%).

²⁸) A. L. J. BECKWITH & W. A. WATERS, J. chem. Soc. 1956, 1108.

²⁹) R. O. C. NORMAN & W. A. WATERS, J. chem. Soc. 1958, 167.

³⁰) A. F. BICKEL & E. C. KOOYMAN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 71, 1137 (1952).

Les spectres d'absorption UV. ont été déterminés en solution éthanolique (95%) à l'aide d'un spectrophotomètre CARY, modèle 11. Pour $\lambda < 220 \text{ m}\mu$ l'appareil a été préalablement purgé à l'azote pendant 15 h. Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées à l'aide de l'appareil PERKIN-ELMER 116-H.

A cause des difficultés inhérentes à la séparation quantitative des composants des mélanges obtenus, nous avons dosé ces composants à l'aide d'une méthode indirecte. On a enregistré le spectre d'absorption UV. de chaque fraction distincte obtenue au cours des opérations de fractionnement (chromatographie, distillation fractionnée, etc...), puis déterminé quantitativement sa composition à l'aide des spectres d'absorption UV. des constituants purs.

Les mélanges dihydroanthracéniques ont été aussi étudiés à la chromatographie en phase vapeur, à 250° sur des graisses de silicones dispersées sur un support de célite. Il n'y a pas eu de séparation satisfaisante, mais nous avons pu déterminer le nombre de constituants présents.

Mode opératoire. – La préparation des anions anthracéniques a été effectuée sous azote pur. Après avoir traversé une tour remplie d'amiante sodée, l'azote commercial (99,99% pur) est désoxygéné par passage sur du cuivre actif à 250° selon MEYER & RONGE³¹⁾, puis desséché sur du gel de silice et du P₂O₅.

Avant chaque manipulation, on sèche tout l'appareillage en verre en le chauffant sous vide à la flamme nue.

Préparation des anions anthracéniques. En milieu parfaitement anhydre et exempt d'air, les anions anthracéniques sont faciles à préparer par action directe du sodium divisé sur l'anthracène au sein d'un solvant approprié. Dans le tétrahydrofurane à l'ébullition on obtient très rapidement la solution bleu foncé du radical anion; mais la solution ne prend la teinte vert foncé de l'anion bivalent qu'après 6 à 8 h d'ébullition en présence d'un excès de sodium. En opérant dans le dioxanne bouillant on réduit cette durée par un facteur 10 environ.

Chaque solvant (dioxanne, tétrahydrofurane ou éther) est préalablement chauffé à reflux avec du sodium pendant 12 h, puis rapidement filtré dans un ballon A sec. On ajoute environ 4 g de fluorénone et 5–6 g de sodium pulvérisé par litre de solvant, puis on chauffe à reflux, sous azote, jusqu'à ce que la solution soit fortement colorée (env. 30 min): le solvant est alors prêt à être distillé dans l'enceinte de la réaction, qui se compose d'un ballon B muni d'un réfrigérant ascendant et portant trois cols permettant l'adaptation d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à robinet et d'un thermomètre. L'anthracène cristallisé pur est introduit dans le ballon B avant la distillation du solvant qui s'effectue, sous azote, à partir du ballon A.

La quantité prescrite de sodium est tout d'abord débarrassée de la pellicule superficielle oxydée, par fusion sous un peu de dioxanne sec. Après refroidissement, la sphère brillante de sodium est transférée rapidement dans une autre fraction de dioxanne sec où elle est pulvérisée selon la méthode habituelle. (Si l'on doit synthétiser le complexe sodé dans un autre solvant que le dioxanne, on éliminera ce dernier par décantations et rinçages successifs avec le solvant approprié.) La poudre de sodium en suspension dans le solvant est ensuite rapidement introduite dans le ballon B. Si l'on a pratiqué correctement, la couleur bleu foncé du complexe monosodé apparaît instantanément; on chauffe alors à reflux sans ralentir le débit de l'azote. Lorsque la réaction est terminée, on amène la solution à la température désirée et introduit l'halogénure d'alcoyle goutte à goutte sous bonne agitation mécanique, en surveillant l'évolution de la température et la décoloration progressive du milieu réactionnel. Le mélange réactionnel abandonne l'halogénure de sodium formé sous l'aspect d'un abondant précipité pulvérulent.

Traitement du mélange réactionnel final. L'excès de sodium métallique est détruit par addition prudente d'un peu de méthanol, puis le mélange est filtré. Le filtrat est concentré au quart de son volume initial et repris à l'eau: il se sépare une masse huileuse. On neutralise avec de l'acide sulfurique dilué et on épuise à l'éther. Parallèlement, on reprend à l'eau le précipité resté sur le filtre, on neutralise et extrait la phase organique à l'éther. Les extraits étherés réunis sont concentrés au bain-marie et une partie de l'anthracène qui n'a pas réagi se dépose dans le ballon; on filtre et chasse l'éther en totalité par distillation. Le résidu pâteux est repris dans la quantité d'hexane (ou d'éther de pétrole) juste nécessaire pour dissoudre la majeure partie des produits huileux: on sépare ainsi encore un peu d'anthracène insoluble. Les dérivés en solution dans

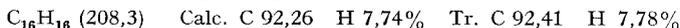
³¹⁾ MEYER & RONGE, *Angew. Chem.* 52, 637 (1939).

l'hexane sont alors fractionnés une première fois sur une colonne d'alumine. Les traitements ultérieurs sont décrits individuellement ci-dessous.

a) Action de CH_3I sur l'anthracène disodé. — On a fait réagir 17,8 g d'anthracène (0,1 mole), dissous dans 1 l de dioxanne, avec 5,2 g de Na (0,23 mole). On a chauffé 5 h à reflux, laissé refroidir à la température de la chambre, puis on a ajouté peu à peu 33 g de CH_3I (0,23 mole) à la solution vert foncé. Le courant d'azote a été simultanément recueilli en totalité dans un gazomètre. En traitant le mélange réactionnel selon la méthode décrite, on a récupéré 5,8 g d'anthracène. Par chromatographie des produits en solution dans l'hexane sur 400 g d'oxyde d'aluminium «FLUKA» (act. I, pH 6), on a obtenu les fractions suivantes:

1. (hexane):	dérivés dihydroanthracéniques alcoylés	7,4 g
2. (hex.-benz.):	dérivés anthracéniques alcoylés	2,2 g
3. (benzène):	anthracène	2,0 g
4. (benzène):	huiles non identifiées	1,1 g
5. (benz.-éther):	anthraquinone	0,6 g
6. (éther-méth.):	résines	1,8 g

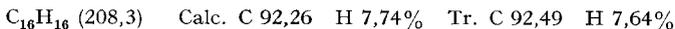
Fraction 1: par cristallisation fractionnée dans le méthanol on a isolé: 530 mg de *diméthyl-9,10-dihydro-9,10-anthracène (Ia)* pur en paillettes incolores, F. 132°,



et env. 300 mg de *méthyl-9,10-anthracène (IIa)* en aiguilles blanches, F. 56,5–57,5°.



Environ 60% du mélange initial ont été récupérés à partir des liqueurs-mères sous forme d'une huile jaune, fluorescente et non cristallisable, dont on a encore séparé une faible quantité de dérivés anthracéniques par une nouvelle chromatographie sur alumine. La fraction de tête (déjà enrichie en IIIa) de cette dernière chromatographie a été rechromatographiée sur 80 fois son poids d'oxyde d'aluminium (act. I, pH 6) dans une longue colonne. La fraction de tête (hexane) a livré 80 mg d'huile incolore fortement fluorescente, identifiée spectroscopiquement comme étant du *diméthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène (IIIa)* pur; $n_D^{20} = 1,6290$; Eb. 95–98°/0,05 Torr. Spectre d'absorption UV.: $\lambda_{\text{max}} [\text{\AA}(\log \epsilon_{\text{max}})]^{20} = 3441 (2,39), 3400 (2,19), 3286 (2,54), 3245^* (2,37), 3141^* (2,54), 3007 (4,06), 2889 (4,09), 2790 (3,99), 2618 (4,31), 2519 (4,45), 2431 (4,56), 2362 (4,45)$.



Fraction 2: des recristallisations successives dans l'hexane ont livré principalement du *méthyl-9-éthyl-10-anthracène (VI)*: 500 mg de paillettes jaune pâle; F. 145,5°; picrate F. 136–137°. Spectre d'absorption UV.: $\lambda_{\text{max}} [\text{\AA}(\log \epsilon_{\text{max}})]^{20} = 3975 (3,65), 3913^* (3,43), 3766 (3,66), 3715^* (3,48), 3575 (3,43), 3403 (3,08), 3237^* (2,69), 3100^* (2,36), 2600 (4,89), 2522 (4,57), 2420^* (4,16)$.



Les liqueurs-mères ont encore abandonné 100 mg de *méthyl-9-anthracène (IVa)*, F. 79–80°, reconnu à son spectre d'absorption UV., identique à celui publié par PHILLIPS & CASON¹³⁾.



On a finalement encore isolé 30 mg de microcristaux jaune pâle, F. 177–180°, identifiés spectroscopiquement¹³⁾ comme étant du *diméthyl-9,10-anthracène (V)*. En chromatographiant le résidu huileux abandonné par l'évaporation des liqueurs-mères, on a pu mettre en évidence spectroscopiquement un dernier *dérivé anthracénique*, resté non identifié (VII).

Gaz dégagés: L'analyse chromatographique en phase gazeuse sur tamis moléculaires et gel de silice a montré la présence d'une faible quantité (env. 35 ml) de CH_4 et de C_2H_6 dans l'azote recueilli pendant la réaction.

b) Action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ sur l'anthracène disodé. — On a préparé le complexe disodé en chauffant 5 h à reflux une solution de 28,5 g d'anthracène (0,16 mole) dans 600 ml de dioxanne avec un excès de sodium. Après refroidissement on a dilué la solution par 1200 ml d'éther purifié. Le mélange réactionnel refroidi à -10° a été additionné, sous agitation, de 35 g de bromure d'éthyle (0,32 mole) fraîchement distillé. Après traitement selon la méthode habituelle on a fractionné le mélange huileux par une première chromatographie, comme décrit plus haut.

Les dérivés dihydroanthracéniques (env. 26 g) ont été distillés sous vide. La fraction de tête (4,5 g; Eb. 105–110°/0,07 Torr) s'est révélée exempte de diéthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène (IIIb); elle a été redistillée. Les deux premières sous-fractions ont été soumises à l'analyse:

Fr. 1)	Eb. 85–87°/0,05 Torr (huile);	Tr. C 91,83	H 8,09%
Fr. 2)	Eb. 87–88°/0,05 Torr (huile);	Tr. C 92,48	H 7,79%
C ₁₈ H ₂₀	Calc. C 91,47	H 8,53%	C ₁₆ H ₁₆ Calc. C 92,26
			H 7,74%

On n'a donc apparemment obtenu que de l'éthyl-9-dihydro-9,10-anthracène (IIb) dans la Fr. 2, ce qui a été confirmé par la résonance magnétique nucléaire¹⁰.

Un petit échantillon de diéthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène (IIIb), contenant moins de 1% de dérivé dihydro-9,10-anthracénique (spectre UV.), a été obtenu en chromatographiant sur alumine une des fractions de queue de la première distillation fractionnée. Spectre d'absorption UV.: $\lambda_{max}[\lambda(\log \epsilon_{max})^{20}] = 3410 (2,20), 3360^* (2,06), 3262 (2,39), 3203^* (2,36), 2984 (3,94), 2852 (3,97), 2775 (3,90), 2607 (4,21), 2517 (4,34), 2425 (4,45), 2352 (4,40), 2292^* (4,32).$

C ₁₈ H ₂₀	(236,34)	Calc. C 91,47	H 8,53%	Tr. C 91,33	H 8,61%
---------------------------------	----------	---------------	---------	-------------	---------

Les fractions subséquentes de la première chromatographie ont été traitées d'une manière analogue à celle décrite pour les homologues méthylés. On a récupéré 3 g d'anthracène et décelé spectroscopiquement 4 à 4,5 g d'éthyl-9-anthracène (IVb). Par cristallisation dans un mélange alcool-benzène, une partie de ce composé a été isolée sous forme de paillettes blanches, F. 57,5–58°. Spectre d'absorption UV.: $\lambda_{max}[\lambda(\log \epsilon_{max})^{20}] = 3860 (3,95), 3810^* (3,68), 3663 (3,96), 3610^* (3,73), 3483 (3,75), 3318 (3,43), 3177 (3,04), 3032^* (2,65), 2558 (5,26), 2497 (4,95).$

C ₁₆ H ₁₄	(206,27)	Calc. C 93,16	H 6,84%	Tr. C 93,30	H 6,78%
---------------------------------	----------	---------------	---------	-------------	---------

Nous n'avons pas pu mettre positivement en évidence d'autres dérivés anthracéniques.

c) Action de (CH₃)₂CHBr sur l'anthracène monosodé. – On a préparé le complexe sodé selon la méthode habituelle, en chauffant à reflux pendant 4 h env. 2,2 g de Na (0,095 mole) avec 16,9 g d'anthracène (0,095 mole) dissous à chaud dans 300 ml de tétrahydrofurane. Ensuite, en maintenant la solution bleu foncé à l'ébullition, on a ajouté très lentement 11,4 g de bromure d'isopropyle (0,095 mole).

Après le traitement habituel et une première chromatographie, on a isolé le diisopropyl-9,10-dihydro-9,10-anthracène (Ic) sous forme d'aiguilles incolores, F. 74–74,5° (méthanol).

C ₂₀ H ₂₄	(264,41)	Calc. C 90,85	H 9,15%	Tr. C 90,88	H 9,30%
---------------------------------	----------	---------------	---------	-------------	---------

Les composés IIIc et IVc ont été décelés spectroscopiquement:

IIIc: $\lambda_{max}[\mu\mu]^{20} = 346, 342^*, 331, 302, 291, 281, 265, 255, 246, 238^*.$

IVc: $\lambda_{max}[\mu\mu]^{20} = 387, 366, 348, 332, 316^*, 256.$

d) Action de (CH₃)₃CBr sur l'anthracène disodé. – 26,7 g d'anthracène (0,15 mole) ont été chauffés avec un excès de sodium pendant 12 h dans un litre de tétrahydrofurane. A la solution verte, refroidie à 0°, on a ajouté 42 g de bromure de tert.-butyle (0,31 mole) en évitant que la température monte au-dessus de 5°. Après le traitement habituel on a isolé 42 g de mélange brut huileux, dont une partie (25 g) a été chromatographiée sur 450 g d'oxyde d'aluminium (act. I, pH 6) (un essai de distillation directe sous vide poussé n'a pas donné de résultats satisfaisants). Parallèlement on a examiné, à la chromatographie en phase gazeuse, le tétrahydrofurane récupéré; on n'y a trouvé que du bromure de tert.-butyle. La chromatographie a donné une première fraction (10,3 g; hexane) de cristaux imprégnés d'huile. Par cristallisation fractionnée dans l'hexane, puis dans le méthanol, on en a retiré deux produits purs: un peu de di-(tert.-butyl)-9,10-dihydro-9,10-anthracène (Id), en aiguilles incolores qui subliment aisément en prismes, F. 178,5–179°,

C ₂₂ H ₂₈	(292,44)	Calc. C 90,35	H 9,65%	Tr. C 90,24	H 9,88%
---------------------------------	----------	---------------	---------	-------------	---------

et env. 4,5 g de tert.-butyl-9-dihydro-9,10-anthracène (IIId), en longues aiguilles incolores, F. 121,5–122,5°.

C ₁₈ H ₂₀	(236,34)	Calc. C 91,47	H 8,53%	Tr. C 91,47	H 8,47%
---------------------------------	----------	---------------	---------	-------------	---------

Les fractions suivantes de la chromatographie ont donné des mélanges de résines dans lesquelles on a décelé spectroscopiquement un peu de di-(tert.-butyl)-1,2-dihydro-1,2-anthracène (IIIId) et passablement d'anthracène. Bandes d'absorption observées, caractéristiques de IIIId: $\lambda_{max}[\mu\mu]^{20} = 348, 344^*, 332, 328^*, 303, 293, 282, 266^*, 256, 247.$

Après une distillation fractionnée d'un échantillon huileux obtenu à partir de la deuxième fraction de la chromatographie (benzène) et des cristallisations répétées, on a isolé un *hydrocarbure anthracénique*, resté non identifié (VIII): paillettes fluorescentes, F. 126–127,5° (méthanol).

$C_{22}H_{26}$ (290,45) Calc. C 90,98 H 9,02% Tr. C 91,38 H 8,81%

Environ 20 ml de gaz se sont dégagés pendant la réaction et ont été identifiés comme étant de l'isobutène par chromatographie en phase gazeuse.

SUMMARY

The reaction of anthracene anions with methyl iodide, ethyl bromide, isopropyl bromide and tert.-butyl bromide has been investigated. 9,10-Dihydroanthracene derivatives and 1,2-dihydroanthracene derivatives have been identified and isolated among the reaction products. The spontaneous degradation of the highly sterically hindered 9,10-di-(tert.-butyl)-9,10-dihydroanthracene is shown to give 9-(tert.-butyl)-9,10-dihydroanthracene. The mechanism of reaction is discussed.

Cyanamid European Research Institute,
Cologne, Genève

244. Identification spectroscopique du diméthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène

par R. Gerdil et E. A. C. Lucken

(28 IX 61)

Dans une récente étude¹⁾ sur l'action de l'iodure de méthyle sur l'antracène disodé dans le dioxanne, la structure du diméthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène a été attribuée à l'un des produits (I) de la réaction. Les dérivés dihydro-1,2-anthracéniques étant relativement peu connus et le diméthyl-1,2-dihydro-1,2-anthracène n'ayant pas été décrit antérieurement, nous avons jugé utile d'exposer nos arguments structuraux dans un mémoire séparé.

L'analyse du composé et son mode de formation en font certainement un diméthyl-dihydroanthracène. Les différences d'énergie de résonance entre l'antracène et les divers dihydroanthracènes rendent très improbables toutes structures autres que celles résultant d'une addition en 9,10, en 1,2 ou en 1,4. Les isomères *cis* et *trans* du diméthyl-9,10-dihydro-9,10-anthracène sont connus – et en fait l'un d'eux a été isolé dans la réaction qui nous concerne – mais I s'en distingue et par son F. et par son spectre d'absorption UV. Il reste donc à choisir entre les structures dihydro-1,2- et dihydro-1,4-anthracéniques.

WATERS *et al.*²⁾ ont décrit un composé qu'ils considèrent comme étant du dibenzyl-1,2-diphényl-9,10-dihydro-1,2-anthracène, sans toutefois fonder leur attribution sur des arguments très rigoureux. Le spectre d'absorption UV. de ce composé ressemble cependant fortement au spectre d'absorption UV. de I, compte tenu du déplacement bathochrome dû à la présence des groupes phényle en 9,10. ETIENNE³⁾ a aussi décrit

¹⁾ R. GERDIL & E. A. C. LUCKEN, *Helv.* 44, 1966 (1961).

²⁾ A. L. J. BECKWITH, R. O. C. NORMAN & W. A. WATERS, *J. chem. Soc.* 1958, 171.

³⁾ A. ETIENNE & J. WEILL-RAYNAE, *Bull. Soc. chim. France* 1953, 1136.