

## SYNTHESE DES ARSOLENES

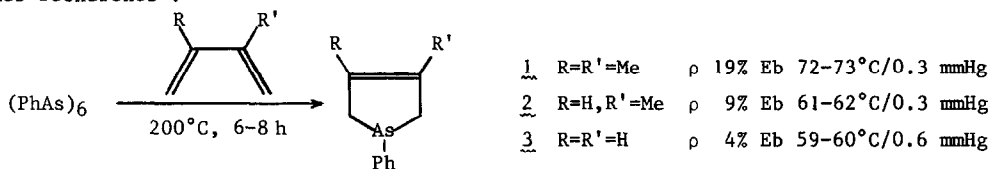
Gérard THIOULET et François MATHEY

Equipe IRCHA-CNRS, 2-8 rue Henry Dunant, 94320 THIAIS (France)

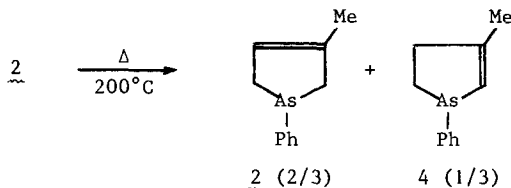
**Summary :** Thermal reaction of  $(\text{PhAs})_6$  with conjugated dienes at  $200^\circ\text{C}$  affords the hitherto unknown 2- and 3-arsolenes.

La réaction de Mc Cormack (cycloaddition d'une halogénophosphine sur un diène conjugué) qui conduit aux phospholènes n'a pas d'équivalent dans la chimie de l'arsenic [1]. En conséquence la chimie des hétérocycles carbone-arsenic à 5 chaînons n'a pas connu le développement considérable de celle de leurs homologues phosphorés [1a]. En particulier les arsolènes simples sont inconnus [2] et les voies d'accès aux arsoles sont peu nombreuses et peu générales [3]. Nous intéressant particulièrement aux complexes d'arsoles [4], nous avons recherché de nouvelles voies d'accès à ces derniers et ceci nous a conduit à reconsidérer la synthèse des arsolènes en tant que précurseurs naturels des arsoles.

Or, par simple chauffage, la réaction des cyclopolyposphines avec les diènes conjugués conduit, entre autres produits, aux phospholènes trivalents correspondants [5]. Espérant pouvoir transposer ces résultats à l'arsenic, nous avons donc étudié, à titre d'exemple, la réaction thermique de  $(\text{PhAs})_6$  avec quelques diènes. Nous avons bien obtenu ainsi les arsolènes recherchés :



La réaction est conduite en ampoule scellée ou en autoclave avec un très fort excès de diène (rapport molaire diène/ $(\text{PhAs})_6 \sim 60$ ). Après élimination des insolubles dans le benzène puis le méthanol, le résidu réactionnel est distillé puis chromatographié sur gel de silice 70-230 mesh (éluant pentane ;  $R_f \sim 0.3$ ). Comme on peut le constater les rendements ainsi obtenus sont fort modestes. Notons en outre que le dérivé de l'isoprène 2 subit dans les conditions de la réaction une isomérisation partielle conduisant au phényl-1-méthyl-3-arsolène-2 :



Les arsolènes originaux ainsi préparés ont été pleinement caractérisés par analyse élémentaire, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et spectrométrie de masse. Les données obtenues sont résumées ci-après :

1 : Analyse :  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{As}$  : Calc : C 61.55 ; H 6.46 Tr : C 62.07 ; H 6.78. RMN  $^1\text{H}$  (CDCl $_3$ , TMS) :  $\delta$  = 1.67 (s, Me) ; 2.61 (système AB, CH $_2$ ) ; 7.23 (m, Ph) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl $_3$ , TMS, avec et sans découplage  $^1\text{H}$ ) :  $\delta$  = 17.7 (Me) ; 39.8 (CH $_2$ ) ; 128.1, 128.4, 131.7 (CH, Ph) ppm. Spectre de masse (70 eV) : m/e (I%) : 236 (M, 56) ; 152 (As-Ph, 100).

2 (en mélange avec 4) : Analyse :  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{As}$  : Calc : C 60.02 ; H 5.95 Tr : C 60.37 ; H 5.80. RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$  = 1.82 (Me) ;  $\sim$  2.55 (CH $_2$ ) ; 5.62 (CH=) ; 7.33 (Ph) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  :  $\delta$  = 19.3 (Me) ; 33.6 (CH $_2$ ) ; 37.8 (CH $_2$ ) ppm. Spectre de masse : m/e = 220 (M, 100) ; 152 (As-Ph, 92).

3 : Analyse :  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{As}$  : Calc : C 58.27 ; H 5.38 Tr : C 60.00 ; H 5.56. RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$  = 2.55 (pseudosingulet, CH $_2$ ) ; 5.81 (pseudosingulet, CH=) ; 7.11 (m, Ph) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  :  $\delta$  = 34.1 (CH $_2$ ) ; 128.2, 128.4, 131.1, 131.7 (CH, Ph et cycle) ppm. Spectre de masse : m/e = 206 (M, 100) ; 152 (Ph-As, 100).

4 (en mélange avec 2) : RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$  = 1.96 (Me) ;  $\sim$  2.55 (CH $_2$ ) ; 6.04 (CH=) ; 7.33 (Ph) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  :  $\delta$  = 20.1 (Me) ; 25.4 (CH $_2$ ) ; 40.4 (CH $_2$ ) ppm.

Il est intéressant de remarquer que, dans le spectromètre de masse, les arsolènes se décomposent suivant le mode inverse de leur synthèse (rétro Diels-Alder). Comme les phospholènes trivalents se décomposent également de cette façon par voie thermique [6], il semble probable que les arsolènes en font de même par simple chauffage, ce qui expliquerait la faiblesse des rendements obtenus. La nécessité d'utiliser de très larges excès de diènes découlerait donc de l'existence d'un équilibre formation-dissociation.

Les auteurs remercient Melle Anne Bràque pour l'enregistrement des spectres RMN  $^{13}\text{C}$ .

#### BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- [1] F.G. MANN "The heterocyclic derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth" 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley-Interscience, New York (1970) p. 359.
- [1a] Pour une revue d'ensemble récente de la chimie des cycles arséniés voir : A. TZSCHACH et J. HEINICKE "Arsenheterocyclen", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1978).
- [2] Seuls quelques dérivés complexes ont été préparés par une voie détournée : G. MÄRKL et H. HAUPTMANN, Tetrahedron 32, 2131 (1976).
- [3] La seule synthèse raisonnablement générale repose sur la cycloaddition d'une arsine primaire sur un diacétylénique ; elle ne fournit que les arsoles 1,2,5-trisubstitués : G. MÄRKL et H. HAUPTMANN, Tetrahedron Letters, 3257 (1968).
- [4] G. THIOUET, R. POILBLANC, D. VOIGT et F. MATHEY, Inorg. Chim. Acta, 30, L 294 (1978) ; G. THIOUET, F. MATHEY et R. POILBLANC, Inorg. Chim. Acta, 32, L 67 (1979) ; G. THIOUET et F. MATHEY, Inorg. Chim. Acta, sous presse.
- [5] U. SCHMIDT, I. BOIE, C. OSTERROHT, R. SCHRÖER et H.F. GRÜTZMACHER, Chem. Ber., 101, 1381 (1968).
- [6] K.W. EGGER et T.L. JAMES, Trans. Faraday Soc., 66, 2560 (1970).

(Received in France 6 June 1979)