

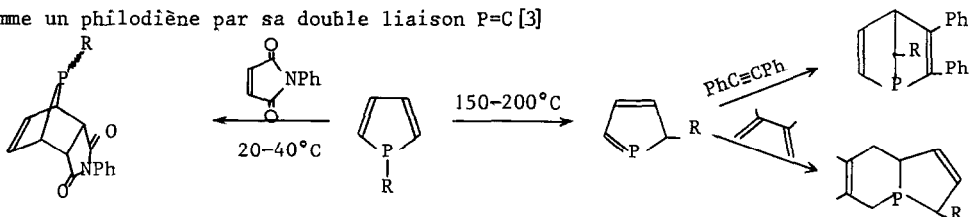
CYCLOADDITIONS DES ARSOLES A HAUTE TEMPERATURE

Gérard SENNYEY et François MATHEY

Laboratoire CNRS-SNPE 2-8 rue Henry Dunant 94320 Thiais (France)

Summary : At room temperature 1-phenyl-2,5-dimethylarsole 1 gives [4+2] cycloadditions with dienophiles whereas at 160°C it yields arsenic atoms which react with toluene to give the 1,4-diarsabicyclo[2.2.2]octatriene 8 ; 1,2,5-triphenylarsole 2 is less reactive at room temperature but isomerizes at 160°C to give the 2H-arsole 5 which reacts as a diene with toluene to yield the 1-arsanorbornadiene 6, and as a dienophile through its As=C double bond with dimethylbutadiene to give the 1-arsabicyclo[4.3.0]nonadiene 7.

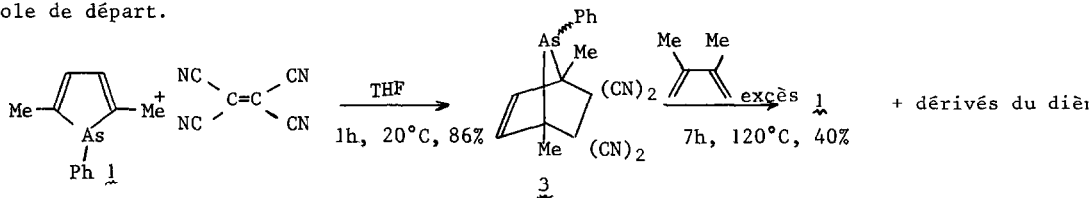
L'existence d'une paire libre sur le phosphore et d'une certaine aromaticité dans le cycle perturbe ou inhibe la réactivité propre du système diénique des phospholes trivalents. Suivant les philodiènes et les températures utilisées on observe toute une série de comportements. A basse température, avec des philodiènes tels que la N-phénylmaléimide, on constate une addition [4+2] sur le système diénique [1]. En revanche, si l'on utilise des philodiènes très électrophiles comme l'acétylénédicarboxylate de méthyle, on observe une attaque sur la paire libre du phosphore [2]. D'un autre côté, à haute température, se produit une migration 1,5 du substituant sur le phosphore conduisant à un phosphole-2H qui peut se comporter soit comme un diène, soit comme un philodiène par sa double liaison P=C [3]



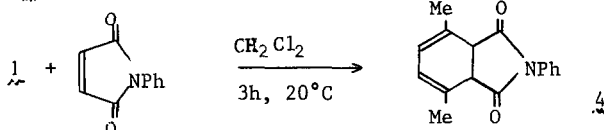
La paire libre des arsoles étant considérablement moins réactive que celle des phospholes, la mise en évidence de réactions de Diels-Alder classiques est plus facile et Märkl a montré très tôt que les arsoles donnaient des cycloadditions [4+2] normales avec le tétracyanoéthylène et l'acétylénédicarboxylate de méthyle [4]. Cependant aucune étude n'a porté sur le comportement des arsoles à haute température et nous nous proposons de décrire ici nos premières expériences en ce domaine. Nous avons utilisé comme matériel d'étude le phényl-1 diméthyl-2,5 arsole 1 et le triphényl-1,2,5 arsole 2 [4].

Nous avons tout d'abord brièvement complété l'étude des cycloadditions [4+2] à basse température. La réaction de 1 sur le TCNE nous a ainsi fourni l'adduit 3 déjà préparé par Märkl. Les données analytiques les plus intéressantes sont celles de la spectrométrie de masse (70 eV, 150°C) m/e 456 (As₃Ph₃, 1%) ; 360 (M, 5%) ; 232 (M-C₆N₄, 94%) ; 208 (M-AsPh, 11%) ; 152 (AsPh, 100%) ;

128 (C₆N₄, 86%). Elles indiquent deux schémas de décomposition : 1) la perte du pont AsPh ; 2) la rétrogradation fournissant 1 et le TCNE. Thermiquement, ce deuxième mode de décomposition est largement prépondérant puisque la réaction de 3 avec le diméthyl-2,3 butadiène conduit à l'arsole de départ.

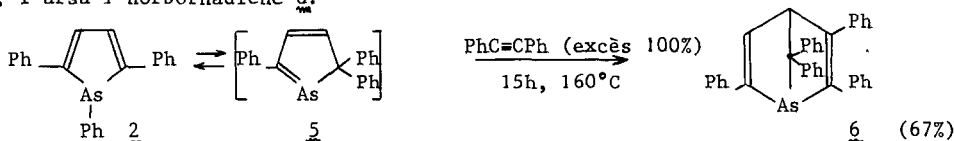


D'un autre côté, 1 réagit à température ordinaire avec la N-phénylmaléimide pour donner 4 [purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène-AcOEt : 95-5) ; identifié par masse et RMN ¹H ; F 115°C] alors que 2 ne réagit pas dans les mêmes conditions :

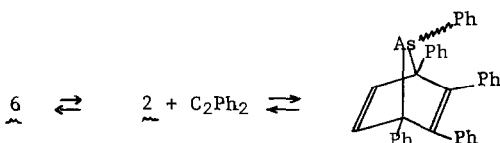


La perte spontanée du pont AsPh dans des conditions où les phospho-7-norbornènes analogues sont stables [1] découle probablement du fait que les liaisons As-C sont plus fragiles que les liaisons P-C (63 Kcal/mole contre 68 Kcal/mole, voir [5]).

A haute température nous avons également constaté des nuances sensibles dans le comportement des arsoles. Ainsi 2 réagit avec le toluène à 160°C pour donner, par l'intermédiaire de l'arsole-2H 5, l'arsa-1-norbornadiène 6.

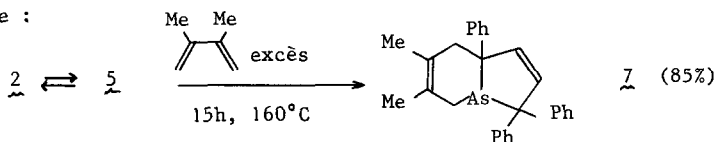


L'arsine 6 a été purifiée par chromatographie sur gel de silice (benzène-hexane : 50-50) et identifiée par analyse C,H,As et spectroscopie. Les données sont les suivantes : RMN¹H (C₆D₆) : δ 5,39 (d, ³J(H-H) 4Hz, 1H, H-C₄) ; 6,6-7,5 (m, 26H; Ph+H-C₅) ppm. RMN¹³C (CDCl₃) : δ 72,4 (d, C₄) ; 91,6 (s, C₇) ; 138,5-145,4 (Ph+C₅) ; 152,8 (s) ; 157,2 (s) ; 162,0 (s, C₃?) ppm. Spectre de masse (70 eV, 150°C) : m/e 534 (M, 90%) ; 459 (M-As, 10%) ; 457 (M-Ph, 12%) ; 382 (M-AsPh, 24%) ; 368 (M-CPh₂, 14%) ; 356 (M-C₂Ph₂, 6%) ; 293 (M-As-CPh₂, 100%). Les données RMN sont en accord étroit avec celles enregistrées sur les phospho-1-norbornadiènes [3]. En particulier le fort déblindage du carbone en pont (C₇) est une caractéristique de tous les norbornadiènes [6]. En revanche le spectre de masse est beaucoup plus complexe que celui des phospho-1-norbornadiènes ; il semble indiquer la présence d'un équilibre entre arsa-1 et arsa-7-norbornadiènes à haute température :



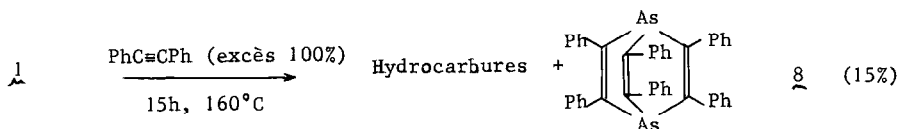
l'arsa-7-norbornadiène étant responsable de la perte du fragment As-Ph. D'un autre côté, l'arsénine formée par perte du pont CPh_2 semble perdre facilement son atome d'arsenic. De fait les essais de thermolyse de 6 (entre 200 et 230°C) ne nous ont pas fourni la triphényl-2,3,6-arsénine attendue par analogie avec la conversion thermique de l'homologue phosphoré de 6 en phosphorine [3].

La formation de l'arsole-2H 5 a été confirmée par des essais de réaction avec le diméthyl-2,3-butadiène :



L'arsine 7 est très sensible à l'oxygène et a été purifiée par chromatographie sous argon avec des solvants soigneusement dégazés (éluant : hexane-benzène : 95-5). Les données spectroscopiques sont les suivantes : RMN¹H (C_6D_6) : δ 1,29 (s, 3H, Me) ; 1,65 (pseudo s, 5H, Me+CH) ; 2,22 (système AB, J(AB) 14Hz, 1H, CH_2) ; 2,66 (système AB, 1H, CH_2) ; 5,69 (système AB, J(AB) 7Hz, 1H, =CH) ; 6,09 (système AB, 1H, =CH) ; 6,8-7,8 (m, 15H, Ph) ppm ; RMN¹³C (C_6D_6) : δ 20,5 (q, Me) ; 21,6 (q, Me) ; 29,8 (t, CH_2) ; 45,4 (t, CH_2) ; 64,2 (s, $\underline{\text{C}}\text{-Ph}$) ; 66,6 (s, $\underline{\text{C}}\text{Ph}_2$) ; 124-133 (Ph) ; 136,1 (d, CH=) ; 138,9 (d, CH=) ; 146,0 (s, Me- $\underline{\text{C}}$) ; 148,6 (s, Me- $\underline{\text{C}}$) ppm. Spectre de masse (70 eV, 130°C) : m/e 438 (M, 52%) ; 356 (M-C₆H₁₀, 100%).

Le comportement de l'arsole 1 vis à vis du toluène est très différent de celui de l'arsole 2 et des phospholes. A 160°C, la réaction conduit à un mélange d'hydrocarbures non identifiés et de diarsa-1,4-bicyclo[2.2.2]octatriène 8. En somme l'arsole 1 a simplement fonctionné comme générateur d'arsenic atomique ce qui met en relief une fois de plus la labilité thermique des liaisons As-C.



L'arsine 8 a été purifiée par chromatographie (éluant : hexane-benzène : 90-10 puis 70-30). Elle est éluée après un mélange d'hydrocarbures et se présente sous la forme d'un solide stable (F 270°C, benzène). Son identification repose sur l'analyse élémentaire C,H, As et sur les données spectroscopiques suivantes : RMN¹H (CDCl_3) : δ 6,9 (pseudo s, 18H, Ph) ; 7,1 (pseudo s, 12H, Ph) ppm, RMN¹³C (CDCl_3) : δ 126,6 (d, Ph) ; 128,1 (d, Ph) ; 128,8 (d, Ph)

140,9 (s, Ph) ; 157,2 (s, C cycle) ppm. Spectre de masse (70 eV) : m/e 684 (M, 1%) ; 534 (M-2As, 2%) ; 506 (M-C₂Ph₂, 6%) ; 445 (2%) ; 396 (17%) ; 356 (M-2As-C₂Ph₂, 11%) ; 289 (6%) ; 178 (C₂Ph₂, 100%).

Seul l'analogue pertrifluorométhylé de 8 était auparavant décrit dans la littérature [7].

BIBLIOGRAPHIE

- 1) F. MATHEY et F. MERCIER, Tetrahedron Letters, 22, 319 (1981)
- 2) A.N. HUGHES et S. UABOONKUL, Tetrahedron, 24, 3437 (1968) ; N.E. WAITE et J.C. TEBBY, J.Chem.Soc.C, 386 (1970) ; D.G. HOLAH, A.N. HUGHES et D. KLEEMOLA, J.Heterocyclic Chem, 15, 1319 (1978)
- 3) F. MATHEY, F. MERCIER, C. CHARRIER, J. FISCHER et A. MITSCHLER, J.Amer.Chem.Soc., 103, 4595 (1981)
- 4) G. MÁRKL et H. HAUPTMANN, Tetrahedron Letters, 3257 (1968)
- 5) K.W. EGGER et T.L.JAMES, Trans. Faraday Soc., 66, 2560 (1970)
S.J.W. PRICE et J.P. RICHARD, Can.J.Chem., 48, 3209 (1970)
- 6) E. LIPPMAA, T. PEHK, J. PAASIVIRTA, N. BELIKOVA et A. PLATÉ, Org.Magn.Reason., 2, 581 (1970)
- 7) C.G. KRESPAN, J.Amer.Chem.Soc., 83, 3432 (1961).

(Received in France 11 August 1981)