

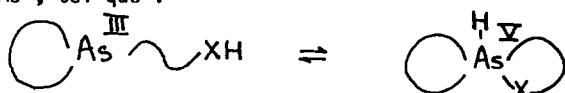
HETEROCYCLES ORGANIQUES de l'ARSENIC[†]. XI - LA PROTOTROPIE As^{IV} ⇌ As^V
 COMME VOIE D'ACCÈS à la PENTACOORDINATION de l'ARSENIC : PREMIER EXEMPLE

Pierre MARONI, Yves MADAULE, Chantal ZEDDE et Jean-Gérard WOLF

Equipe de Recherche Associée au C. N. R. S. n° 686, Synthèse et Physicochimie Organique,
 Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 TOULOUSE CEDEX, FRANCE.

SUMMARY : Action of $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ on "cyclen" leads to conformationnally labile species I ("atran" ⇌ "arsoranure"). With CDCl_3 a new reaction occurs giving an arsorane via dichlorocarbon addition and prototropic $\text{As}^{\text{IV}} \rightleftharpoons \text{As}^{\text{V}}$ equilibrium.

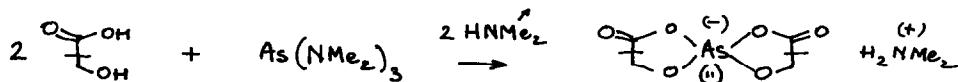
Alors que des dérivés pentacoordinés de l'arsenic sont connus depuis plus de 50 ans (1), il n'en existe aucun à ce jour possédant une liaison $\text{As}^{\text{V}}\text{-H}$. Une voie d'accès idéale à de tels composés serait le passage à la pentacoordination par prototropie dans un équilibre tau-tomère $\text{As}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{As}^{\text{V}}$, tel que :



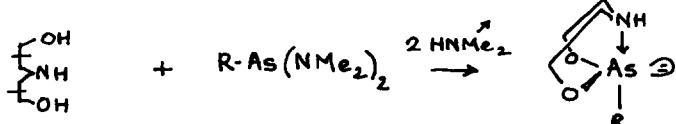
Réaction connue depuis 1967 pour les homologues phosphorés (2). D'autre part, une telle prototropie est également envisageable pour un atome d'arsenic tétracoordiné mis dans le même environnement. On aurait alors :



Pour "déstabiliser" l'arsenic de ses coordinances III ou IV, on peut l'entourer de ligands bi, tri ou tétradentés à hydrogènes mobiles. Nous rappelons ci-dessous les résultats déjà obtenus au laboratoire pour les deux premières séries à partir d'un réactif arsénien tricoordiné : un ligand bidenté (α -hydroxyacide) conduit à un dérivé tétracoordiné salifié ("arsoranure") (3) :



un ligand tridenté (diéthanolamine) préfère par contre une structure "atran" (4) également tétracoordinée :

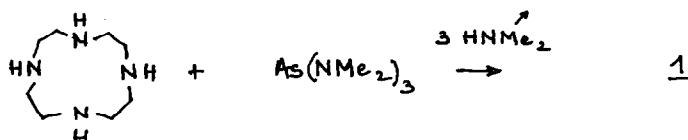


† Une partie de ce travail a été présentée au 7^e Colloque de Chimie Hétérocyclique, Marseille, 7-9 juillet 1981 (Poster).

Nous présentons ci-dessous les résultats obtenus en utilisant un ligand tétradenté : "le cyclen".

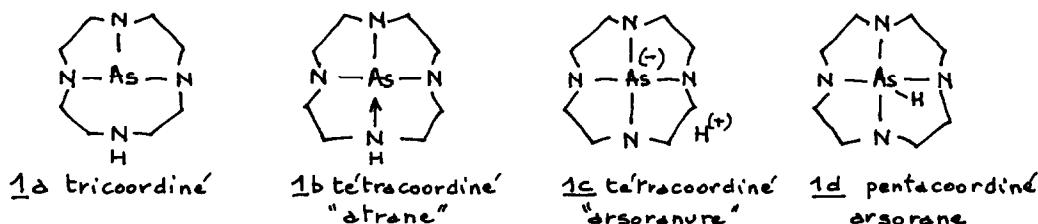
Résultats

Nous avons réalisé l'addition du tris diméthylaminoarsane $[As(NMe_2)_3]$ sur le "cyclen" [tétraaza-1,4,7,10 cyclododécane] dans différents solvants (C_6H_6 , C_7D_8 , CCl_4 et $CDCl_3$) et nous avons pu observer pour le dernier ($CDCl_3$) une évolution importante au cours du temps du produit 1 obtenu dans tous les cas :



a) Structure du composé 1 obtenu :

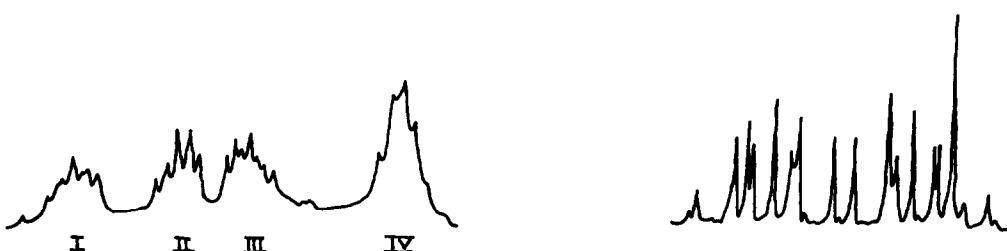
Ce composé 1 correspond bien à un produit d'addition 1/1 : $C_8H_{17}N_4As$ ($M = 244$) vérifié par spectrométrie de masse et présente deux signaux carbone de même intensité en RMN ^{13}C (62,86 MHz, $CDCl_3$, T° ambiante) à 45,1 et 45,4 ppm, valeurs à comparer avec 45,0 ppm pour le phosphorane homologue (5) pour lequel les carbones sont rendus équivalents par stéréomutation. Quatre structures sont alors envisageables :



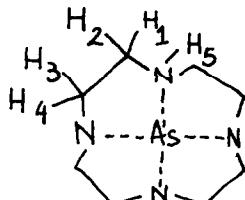
Pour tenter de trancher entre ces possibilités nous avons réalisé une étude par RMN dynamique de ^1H entre -60 et $+100^\circ\text{C}$ à 90 et 250 MHz : nous observons un système complexe en échange à la température ambiante et des spectres bien résolus à basse (-10°C , 250 MHz) ou haute température ($+100^\circ\text{C}$, 90 MHz). Nous présentons ci-dessous les spectres des enchaînements $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ et leur analyse (^1H , C_7D_8 , J et ν en Hz) :

-10°C , 250 MHz

$+100^\circ\text{C}$, 90 MHz



| | Basse température | | Haute température |
|-------------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| Système | I.IV AA'XX'Y | II.III AA'BB' | AA'BB' |
| J ₁₋₂ | - 8,7 | - 6,8 | - 11,45 |
| J ₁₋₃ | 6,4 | 4,0 | 4,5 |
| J ₁₋₄ | 5,4 | 9,1 | 6,8 |
| J ₂₋₃ | 5,4 | 9,1 | 6,8 |
| J ₂₋₄ | 6,4 | 4,0 | 4,5 |
| J ₃₋₄ | - 8,7 | - 6,8 | - 11,45 |
| J ₁₋₅ | } | 5,1 | |
| J ₂₋₅ | | | |
| J ₃₋₅ = J ₄₋₅ | 0 | | |
| v ₁ = v ₃ = | 753 | 705,5 | 260,5 |
| v ₂ = v ₄ = | 601 | 679 | 231,1 |



A basse température on observe deux enchaînements -CH₂-CH₂-différents. Le système I-IV qui présente deux nouvelles constantes J₁₋₅ et J₂₋₅ (H-N-CH₂) et des valeurs moyennées pour AA'XX' correspond à une partie soit ouverte, soit "atranè" de 1. Dans ce cas seules les formules 1a ou 1b sont envisageables. D'autre part, l'effet de solvant aromatique ($\Delta\delta = \delta_{\text{CDCl}_3} - \delta_{\text{C}_6\text{D}_6}$) est remarquable : on mesure un effet "moyen" identique sur les deux systèmes I-IV et II-III ($\sim + 75$ Hz). Par contre la réduction importante du $\Delta\delta_{\text{I-IV}}$ seul (60 Hz) correspondant à ce que nous avions déjà observé pour les arsatranes (4) nous fait préférer la formule 1b.

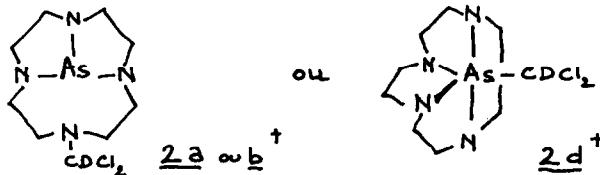
A haute température, nous n'obtenons plus qu'un seul système -CH₂-CH₂- avec des constantes moyennées : seules les formules 1c et 1d peuvent en rendre compte. Cependant la très forte augmentation en valeur absolue des J₁₋₂ et J₃₋₄ (- 6,8 → - 11,45 Hz) que l'on peut comparer avec la valeur observée pour le phosphorane à liaison P-H correspondant (- 8,7 Hz) (5) traduit une diminution importante de l'électronégativité de l'hétéroatome central (arsenic) : la forme 1c "arsoranure" nous paraît dans ce cas la plus probable. Cette hypothèse est confortée par la spectrométrie de masse : en effet pour des échantillons en solution non dégazée, contenant donc encore de la diméthylamine dissoute, nous observons une "ionisation chimique" donnant le pic de masse M = 289 [arsoranure⁻, H₂NMe₂⁺].

b) Evolution de 1 au cours du temps dans CDCl₃

Au cours du temps, pour des solutions de 1 dans CDCl₃, nous voyons apparaître par RMN ¹H un signal CHCl₃ important. De plus précipite un produit blanc bien cristallisé légèrement hygroscopique 2 (PF = 262°C). Son spectre IR présente vers 3040 et 2260 cm⁻¹ de fortes bandes (CHCl₂ ; CDCl₂). Par spectrométrie de masse, nous observons les pics M = 326, 327 et les pics isotopique M+2, M+4 correspondant à l'addition d'un atome de carbone et de deux chlores sur 1 (M = 244) et 1 monodeutérié.

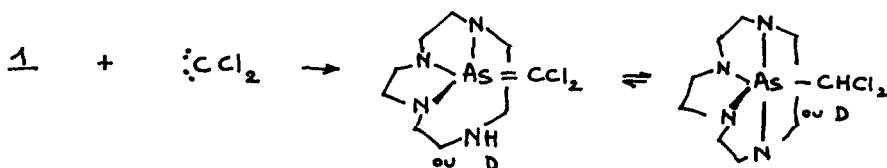
Nous pouvons en conclure qu'en présence de CDCl₃ nous observons une réaction conduisant à l'addition du dichlorocarbène :CCl₂ sur 1. La question se pose alors de savoir

sur quel site se fait l'addition : doublet libre de l'arsenic (formes 1a, 1b ou 1c) ou insertion sur $>\text{NH}$ (formes 1a, 1b). Une étude de spectrométrie de masse plus précise (spectre MIKE : étude des ions métastables) (6) nous montre que la seule rupture du pic 327 donne 243 : perte de $-\text{CDCl}_2$. Deux formules sont compatibles avec ce résultat :



[†]les indices a, b, d sont pris par analogie avec les différentes formules de 1

mais seule 2d est compatible avec la RMN du ^{13}C (signal carbone unique à 48,5 ppm par stéréométrie du spiroarsorane obtenu) (5). Nous pouvons ajouter également que le "cyclen" laissé en solution dans CDCl_3 est seulement deutériisé. Enfin des spectres de masse effectués au cours du temps montrent une diminution du pic de masse 326 au profit de 327. Ceci nous conduit à proposer le mécanisme suivant pour l'obtention de 2d :



premier exemple d'un équilibre prototropique $\text{As}^{\text{IV}} \rightleftharpoons \text{As}^{\text{V}}$ que l'on peut rapprocher de la réaction d'alcools sur les ylures (7).

Notons enfin qu'il n'existe que peu d'exemples de synthèse d'ylures de l'arsenic à partir de carbènes (obtenus seulement par décomposition de composés diazo) (8) et aucun à notre connaissance avec le dichlorocarbène, contrairement au phosphore pour lequel ces dérivés sont connus depuis 1960 (9).

BIBLIOGRAPHIE et NOTES :

- 1 - B. Englund, J. Prakt. Chem., 20, 179 (1928)
- 2 - M. Sanchez, J.F. Brazier, D. Houalla et R. Wolf, Bull. Soc. chim. Fr., 3930 (1967)
- 3 - P. Maroni, Y. Madaule et J.G. Wolf, Phosphorus, 6, 43 (1975)
- 4 - P. Maroni, M. Holeman et J.G. Wolf, Bull. Soc. chim. Belges, 86, 199 (1977)
- 5 - J.E. Richman et T.J. Atkins, Tetrahedron Letters, 4333 (1978)
- 6 - Les spectres de Masse en impact électronique (70 eV) ont été réalisés sur des appareils RIBER QSM et VARIAN MAT 311 en particulier, pour l'analyse des ions métastables par balayage de champ électrique (spectre MIKE)
- 7 - H. Schmidbaur et W. Richter, Angew. Chem. Int. Ed., 14, 183 (1975)
- 8 - D. Lloyd et M.I.C. Singer, Chem. and Ind. (London), 510 (1967)
 - I. Gosney et D. Lloyd, Tetrahedron, 29, 1697 (1973)
- 9 - A.J. Speziale, G.J. Marco et K.W. Ratts, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1260 (1960)