

LES ARSATRANES DE NOUVEAUX HETEROCYCLES PENTA ET HEXACOORDINES
DE L'ARSENIC (DETERMINATION PAR RMN et RX)

P. MARONI, M. HOLEMAN, J.G. WOLF

Laboratoire de Synthèse et Physicochimie Organique, 118, route de
Narbonne - 31077 TOULOUSE CEDEX

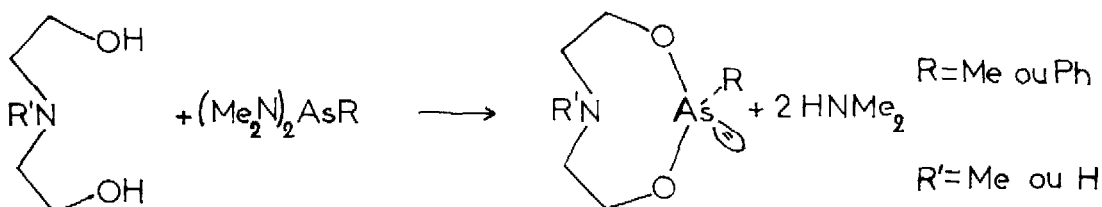
et L. RICARD et J. FISCHER

Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, 1 rue Blaise Pascal
STRASBOURG

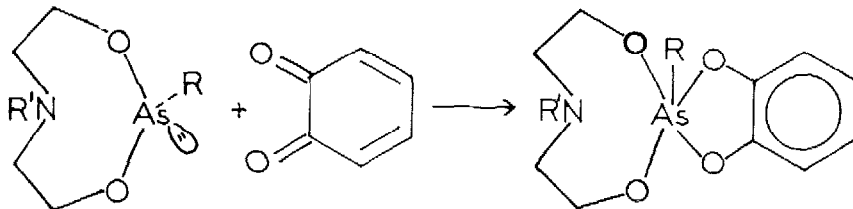
(Received in France 24 February 1976; received in UK for publication 1 March 1976)

Nous avons réalisé la synthèse de deux nouvelles séries de composés de l'arsenic penta et hexacoordiné présentant une liaison de coordination $N \rightarrow As$.

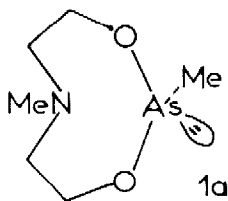
Les produits de la série 1 sont en principe des hétérocycles à huit chaînons préparés selon un schéma réactionnel analogue à celui des phosphoranes bicycliques (1)



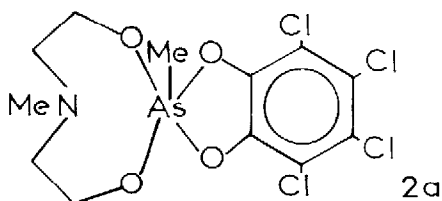
Si l'on fait agir sur 1 une o-quinone on obtient une réaction de type "Ramrez" (découverte pour la première fois pour l'arsenic par DAVENPORT et coll (2))



Lorsque $R' = H$, les composés de la série 1 ne donnent pas lieu au phénomène de tautomérie $As_{III} \rightleftharpoons As_V$ qui conduirait à un arsorane bicyclique. Nous avons réalisé les synthèses 1 à partir de quatre diéthanolamines secondaires ou tertiaires sur deux bis(diméthylamino)arsines. Pour la série 2 nous avons utilisé deux o-quinones : 1'-o-chloranil et la ditBu-3,5 o-quinone (3). Nous présentons ici un composé modèle pour chaque série (4)



diméthyl-2,6 perhydrodioxazarsocine-1,3,6,2

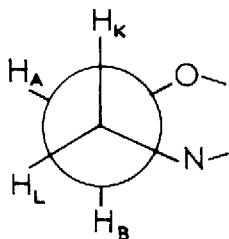


diméthyl-2,6 tetrachloropyrocatecholo-2,2 perhydrodioxazarsocine-1,3,6,2

Résultats et Discussion

Pour 1a l'analyse effectuée en RMP à 100 MHz des systèmes de spin ABKL des protons $O-CH_2-CH_2-N$ du cycle montre que

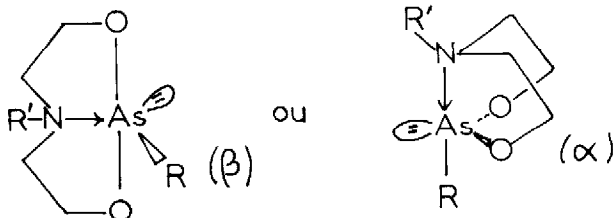
- il n'y a qu'un seul type de spectre ABKL pour les deux parties $O-CH_2-CH_2-N$ du cycle à huit chaînons.
- le composé 1a est en conformation bloquée dès la température ordinaire quel que soit le solvant ($CDCl_3$ ou C_6D_6) : le jeu de constantes de couplages obtenues est en effet le même dans ces deux solvants.



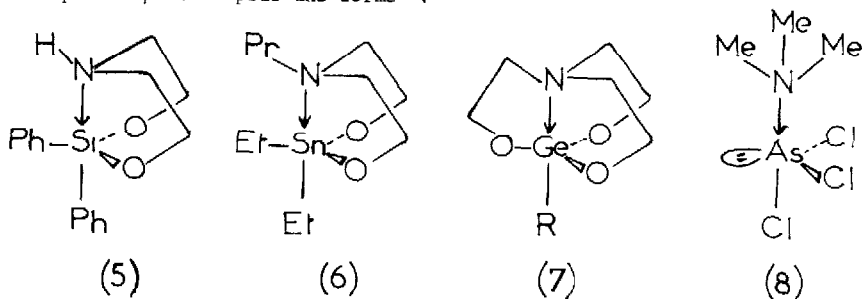
J_{A-B}	= -11,47 Hz	ν_A	= 3,77 ppm
J_{K-L}	= -13,78	ν_B	= 3,60
J_{A-K}	= 3,09 ou 1,98	ν_K	= 2,45
J_{A-L}	= 1,98 ou 3,09	ν_L	= 2,39
J_{B-K}	= 11,56		
J_{B-L}	= 2,18		

Toluène d_8

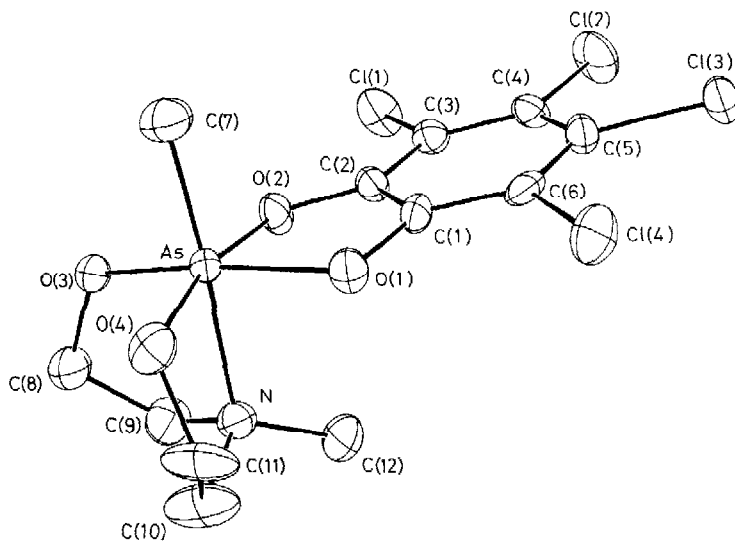
Ce tableau nous permet d'affirmer que la différence entre les deux constantes J_{trans} est très grande. Ceci implique une conformation très rigide pour 1a, stabilisée par une liaison de coordination intracyclique $N \rightarrow As$. Deux types de structures "atrane" sont possibles



mais les résultats obtenus sur des composés proches dérivant respectivement de Si, Sn et Ge (5 à 7), la géométrie BPT de l'adduit $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{AsCl}_3$ (8), enfin l'étude des effets d'ASIS (3) nous font plutôt pencher pour une forme α



2a - Le problème se posait de savoir si dans ce cas nous gardions encore une liaison de coordination intracyclique $\text{N} \rightarrow \text{As}$. Nous serions alors en présence d'un "arsatrane" hexacoordiné. La réponse a pu en être fournie, au moins pour le composé à l'état solide, par une détermination aux RX (9).



Tracé ORTEP (ellipsoïde 80% de probabilité de présence)

Nous donnons ci-dessous les principaux angles et longueurs de liaisons .

Angles	degrés	L	A	L	A
$\text{C}_7 - \text{As} - \text{N}$	176,80	As-N	2,18 ₀	As-O ₂	1,91 ₂
$\text{O}_1 - \text{As} - \text{O}_2$	84,53	As-C ₇	1,93 ₈	As-O ₃	1,79 ₀
$\text{O}_3 - \text{As} - \text{O}_4$	97,94	As-O ₁	1,90 ₅	As-O ₄	1,79 ₉

La longueur de la liaison As-N = 2,18 Å montre qu'il s'agit bien d'une liaison de coordination, elle est plus longue qu'une As-N covalente (1,87 Å) (10) mais plus courte que celle de l'adduit $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{AsCl}_3$ 2,28 Å (8). D'autre part la structure est bien un octaèdre légèrement déformé. C₇AsN sont pratiquement alignés et perpendiculaires au plan O₁O₂O₃O₄. Une étude des plans moyens est en cours mais nous pouvons déjà dire que l'arsenic se situe à 0,16 Å au-dessus de ce plan. De plus les deux cycles pentagonaux sont en conformation différente, l'un (O₄C₁₁C₁₀N) est en forme enveloppe, l'autre twist

Ainsi nous avons pu mettre en évidence une nouvelle classe de dérivés de l'arsenic, les "arsatranes", basés pour 1a sur une géométrie bipyramide trigonale (pentacoordiné) et octaédrique pour 2a (il s'agit ici à notre connaissance du premier hétérocycle de l'arsenic hexacoordiné covalent).

REFERENCES ET NOTES

- 1) - D. HOUALLA, T. MOUHEICH, M. SANCHEZ et R. WOLF, Phosphorus, 1975, 5, 229
- 2) - D. A. DAVENPORT, F. F. FARRIS et W. R. ROBINSON, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1971, 7, 613
- 3) - M. HOLEMAN, Thèse Doctorat 3ème cycle, Toulouse, 1975
- 4) - Ces formules brutes sont confirmées par RMN, analyses et SM
- 5) - J. DALY et F. SANZ, J. Chem. Soc. Dalton, 1974, 19, 2051
- 6) - A. TZSCHACH, L. PONICKE, L. KORECZ et K. BURGER, J. organometal. Chem., 1973, 59, 199
- 7) - H. G. VORONKOV et coll. Khim. Geterot. Soedim., 1968, 227
- 8) - M. WEBSTER et S. KEATS, J. chem. Soc., A, 1971, p. 836
- 9) - Données expérimentales $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NCl}_4\text{As}$ M = 452,98. Groupe d'espace $P2_1/C$
 Monoclinique a = 9,77₈ c = 19,63₁ c = 12,78₇ Å β = 135,94°
 Facteur résiduel R = 0,055 pour 1850 réflexions.
- 10) - J. WEISS et W. EISENHUT, Z. Anorg. Allg. Chem., 1967, 350, 9