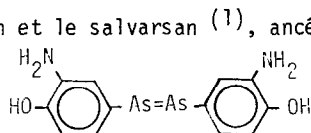


LE PREMIER DIARSENE STABLE :
 LE BIS[TRIS(TRIMETHYLSILYL)METHYL] DIARSENE

Claude COURET⁺, Jean ESCUDIE⁺, Yves MADAULE[‡], Henri RANAIVONJATOVO⁺ et Jean-Gérard WOLF[‡]
 Université Paul Sabatier, F-31062 Toulouse Cedex - France -
⁺ Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA n° 829 du CNRS
[‡] Synthèse et Physicochimie Organique, ERA n° 686 du CNRS

Summary - The first stable diarsene $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{As}=\text{As}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ has been synthesized and characterized by its physico-chemical data. Addition of sulphur leads to the first diarsathiiran.

Depuis P. Ehrlich et le salvarsan ⁽¹⁾, ancêtre de la pharmacopée moderne, qui a été longtemps décrit comme

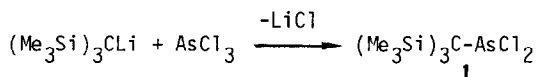


alors qu'il s'agit d'un cyclopolysarsane, la question de l'existence d'un composé stable comportant une double liaison -As=As- est posée.

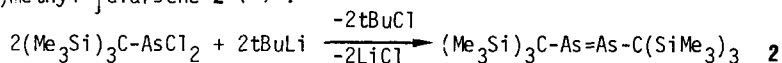
Dans une revue récente F. Kober ⁽²⁾ écrit d'ailleurs qu'une molécule comportant une telle liaison ne peut être stabilisée que comme ligande dans des complexes. De fait, les seuls diarsènes connus à ce jour appartiennent à des composés de coordination obtenus par action de complexes du Fe, Cr ou Pt (ou de leurs sels de sodium) sur des polysarsanes ⁽³⁾ ou des dérivés RAsCl₂ ⁽⁴⁾. Ces réactions ont lieu sur le métal et il n'existe aucune preuve d'un intermédiaire diarsène. Cependant, la littérature récente montre que dans le cas du phosphore, plusieurs diphosphènes stables ont été obtenus en utilisant des substituants encombrants ⁽⁵⁾.

Le groupement $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-$ nous a permis d'isoler le premier diarsène stable.

La synthèse de ce diarsène nécessite la préparation préalable du tris(triméthylsilyl)méthyl dichloroarsane **1**, par action du tris(triméthylsilyl)méthyllithium sur le trichlorure d'arsenic ⁽⁶⁾ :



Ce dichloroarsane a été purifié par recristallisation dans le méthanol (PF : 213°C (déc), RMN ¹H (solvant C₆H₆) : δ Me₃Si : 0.30 (s), spectrométrie de masse m/z : 361 : M-15(Me)). L'addition de tert-butyllithium à **1** au sein du THF, à la température ambiante, conduit au bis[tris(triméthylsilyl)méthyl] diarsène **2** ⁽⁷⁾ :

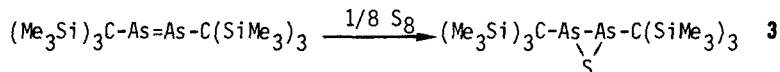


2 a été isolé par chromatographie sur colonne de silice (éluant : pentane) et recristallisé dans le méthanol. Il se présente sous la forme de cristaux orangés. (PF : 86-88°C (déc)). Sa masse moléculaire a été déterminée par cryométrie dans le benzène : 608 (théor. 612). Le spectre de masse à 70 eV de **2** montre le pic moléculaire à m/z : 612

et des pics à 597, 539, 381 correspondant respectivement à la perte d'un méthyle, d'un Me_3Si et d'un groupe $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$. Le spectre de RMN¹H à 60 MHz (solvant C_6H_6) présente un singulet à 0.30 ppm.

Dans le spectre U.V. (hexane) on observe deux absorptions principales à λ_{max} 380 nm (ϵ : 5000) et 505 nm (ϵ : 10) (8).

La réactivité du diarsène **2** paraît largement supérieure à celle du diphosphène correspondant (9); ainsi **2** réagit rapidement avec le soufre après un bref chauffage au reflux du benzène :



PF : 158 - 162°C

Le cycloadduit **3** constitue le premier exemple de diarsathiirane stable.

Sa structure a été confirmée par RMN¹H (solvant C_6H_6 , $\delta_{\text{Me}_3\text{Si}}$: 0,32 ppm (s)) et par spectrométrie de masse (pic moléculaire à m/z : 644).

BIBLIOGRAPHIE

- 1) - P. EHRlich et A. BERTHEIM, Ber. 40, 3292 (1907)
- 2) - F. KOBER, Chem. Ztg, 105, 199 (1981)
- 3) - P.S. ELMES, P. LEVERETT et B.O. WEST, Chem. Comm. p. 747 (1971)
- P.S. ELMES, M.L. SCUDDER et B.O. WEST, J. Organometal. Chem., 122, 281 (1976)
- P.J. SULLIVAN et A.L. RHEINGOLD, Organometallics 1, 1547 (1982)
- 4) - G. HUTTNER, H.G. SCHMID, A. FRANK et O. ORAMA, Angew. Chem., 88, 255 (1976)
- M. JACOB et E. WEISS, J. Organometal. Chem., 153, 31 (1978)
- 5) - M. YOSHIFUJI, I. SHIMA, N. INAMOTO, K. HIROTSU et T. HIGUCHI, J. Amer. Chem. Soc., 103, 4587 (1981)
- B. CETINKAYA, P.B. HITCHCOCK, M.F. LAPPERT, A.J. THORNE et H. GOLDWHITE, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 691 (1982)
- G. BERTRAND, C. COURET, J. ESCUDIE, S. MAJID et J.P. MAJORAL, Tetrahedron Lett. 3567(1982)
- A.H. COWLEY, J.E. KILDUFF, T.M. NEWMAN et M. PAKULSKI, J. Amer. Chem. Soc. 103, 5820(1982)
- C. COURET, J. ESCUDIE et J. SATGE, Tetrahedron Lett. 4941 (1982)
- E. NIECKE et R. RUGER, Angew. Chem. Int. ed., 22, 155 (1983)
- 6) - Synthèse du même type que celle décrite par Issleib et coll. dans le cas de la [tris(triméthylsilyl)méthyl] dichlorophosphine :
K. ISSLEIB, H. SCHMIDT et C. WIRKNER, Z. Chem. 20(4), 153 (1980)
- 7) - **2** peut également être obtenu en une seule étape par addition d'une mole de AsCl_3 à 2 moles de $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Cl}$.
- 8) - Les valeurs des coefficients d'absorption ϵ sont données par défaut, le diarsène évoluant lentement au sein du cyclohexane.
- 9) - C. COURET, J. ESCUDIE, H. RANAIVONJATOVO, J. SATGE et J. JAUD, J. Organometal. Chem. (à paraître).

(Received in France 29 April 1983)