

ÉTUDE PAR RMN DE LA CONFORMATION DES (1-INDANYL)COBALOXIMES ET DES (1-INDANYL)DIOXYCOBALOXIMES

C. GIANNOTTI, C. FONTAINE et A. GAUDEMER

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91 Gif-sur-Yvette (France)

(Reçu le 16 janvier 1972)

SUMMARY

Pyridinecobaloxime(I) reacts with indene and indene oxide to give (1-indanyl)pyridinecobaloxime (I) and (2-hydroxy-1-indanyl)pyridinecobaloxime (II) respectively. Oxygen insertion into the cobalt-carbon bond of these compounds yields the corresponding peroxy derivatives. Probable stereochemistry for these compounds is deduced from their NMR data.

RÉSUMÉ

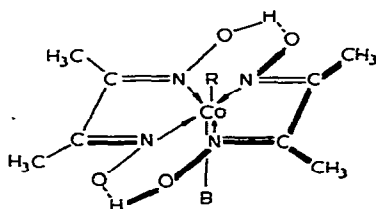
Les réactions de la pyridinecobaloxime(I) avec l'indène et l'oxyde d'indène conduisent respectivement à l'(1-indanyl)pyridinecobaloxime (I) et à la (2-hydroxy-1-indanyl)pyridinecobaloxime (II). L'insertion d'oxygène moléculaire dans la liaison cobalt-carbone de ces complexes fournit les dérivés peroxy correspondants. La stéréochimie probable de ces composés est déduite de l'examen de leur spectre de RMN.

INTRODUCTION

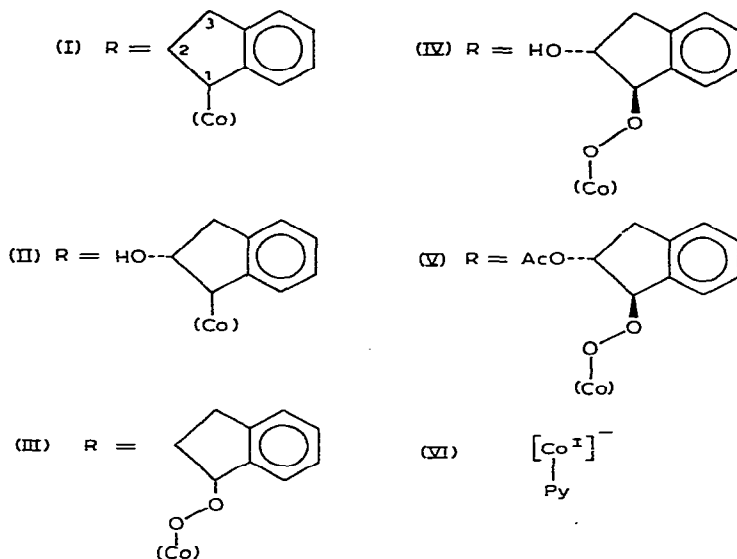
Nous avons précédemment rapporté que l'oxygène moléculaire pouvait s'insérer dans les liaisons cobalt-carbone des alcoylcobaloximes sous l'action de la lumière visible¹⁻⁴. Dans la présente communication, nous rapportons les préparations de l'(1-indanyl)pyridinecobaloxime (I), de la (2-hydroxy-1-indanyl)pyridinecobaloxime (II) et de leurs dérivés peroxydés (III) et (IV). Nous discutons également de la stéréochimie de ces différents produits.

La réaction de la pyridinecobaloxime(I) (VI) avec l'indène fournit un dérivé d'addition unique, peu stable à température ordinaire et dont le spectre de RMN indique qu'il a la structure (I): celui-ci présente en effet deux singulets distincts pour les groupements méthyles de la diméthylglyoxime ce qui indique la présence d'un centre asymétrique dans la molécule⁵: ceci exclut qu'il s'agisse de la (2-indanyl)pyridinecobaloxime et n'est compatible qu'avec la formule (I). De plus, le proton lié au carbone en α du cobalt apparaît comme un doublet à 3.70 ppm: si le cobalt avait été lié en position C_2 , le proton H_2 aurait donné un signal plus complexe dû au couplage avec les protons en C_1 et C_3 .

L'addition de la pyridinecobaloxime(I) (VI) à l'indène conduit, comme avec le



Complexe Co-diméthylglyoxime ; B=pyridine



styryène ou ses dérivés, au composé où le cobalt est lié au carbone benzylique^{2,6}.

Comme les 1-aryléthylcobaloximes², le complexe (I) fixe l'oxygène moléculaire aussi bien photochimiquement que thermiquement pour donner le dérivé peroxydique correspondant (III). Ce résultat confirme encore la position benzylique de la liaison cobalt-carbone dans le dérivé (I)^{2,4}.

La (2-hydroxy-1-indanyl)pyridinecobaloxime (II) est obtenue par réaction de la pyridinecobaloxime (VI) avec l'oxyde d'indène. La structure proposée est en accord avec son spectre de RMN mais une preuve formelle est fournie par la comparaison des spectres de RMN du complexe peroxy correspondant (IV) et de son acétate (V).

L'insertion d'oxygène moléculaire dans la liaison cobalt-carbone du complexe (II) peut être effectuée en présence ou en absence de lumière. Dans les deux cas, le produit de la réaction (IV) est le même et peut être transformé en son acétate (V).

Le spectre de RMN du complexe (IV) présente un doublet à 4.46 ppm et un doublet de triplets à 4.24 ppm ; dans le spectre de l'acétate (V), ces deux signaux apparaissent respectivement à 4.62 et 5.50 ppm.

Le doublet ne peut provenir que du proton H₁, couplé avec le proton H₂, et

le doublet de triplet du proton H_2 : le déblindage important observé pour ce dernier dans le dérivé acétylé (V) indique que le groupement acétoxy est en position C_2 . Le composé (II) résulte donc de l'attaque nucléophile de la cobaloxime(I) sur le carbone C_1 de l'oxyde d'indène : cette orientation est identique à celle constatée lors de la réaction de la cobaloxime(I) avec l'oxyde de styrène⁷.

STÉRÉOCHIMIE ET CONFORMATION DES COMPLEXES (I)-(V)

(1-Indanyl) et (2-hydroxy-1-indanyl)pyridinecobaloxime (I) et (II)

Dans les dérivés de l'indane, le noyau cyclopenténique peut adopter deux conformations gauches dans lesquelles le carbone C_2 est situé au-dessus ou au-dessous du plan moyen de la molécule⁸. Ces conformations sont sans doute plus stables que la conformation plane dans laquelle existent des interactions éclipsées défavorables entre les hydrogènes ou les substituants de ce cycle.

Dans l'(1-indanyl)pyridinecobaloxime (I), le proton H_1 n'est couplé de manière détectable qu'avec l'un des deux protons H_2 ($J_{1,2} = 6.80$ Hz).

L'absence de couplage avec l'autre proton en C_2 suggère une déformation du cycle à 5 carbones telle que l'un des angles dièdres (C_1-H_1, C_2-H_2) soit voisin de 90° ⁹ ; ceci n'est possible que dans la conformation " C_2 -exo" (Fig. 1) dans laquelle le carbone C_2 se trouve du côté opposé à l'atome de cobalt par rapport au plan du noyau aromatique. Dans cette conformation, l'angle dièdre (C_1-H_1, C_2-H_{2t}) où H_{2t} est le proton *trans* par rapport à H_1 , est voisin de 90° , tandis que l'angle dièdre (C_1-H_1, C_2-H_{2c}) a une valeur voisine de 30° ($J_{H_1, H_{2c}} = 6.80$ Hz). Si le composé (I) adoptait l'autre conformation possible " C_2 -endo" (Fig. 2), les angles dièdres (C_1-H_1, C_2-H_{2c}) et (C_1-H_1, C_2-H_{2t}) seraient voisins respectivement de 30 et 150° ce qui correspondrait à des constantes de couplage $J_{H_1, H_{2c}} \approx 6$ Hz et $J_{H_1, H_{2t}} \approx 8$ Hz.

Le même raisonnement conduit à attribuer à la (2-hydroxy)-1-indanylpyridinecobaloxime (II) une stéréochimie *trans* des substituants en C_1 et C_2 et une conforma-

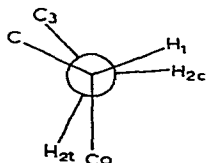
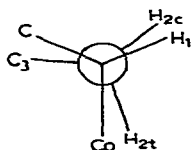
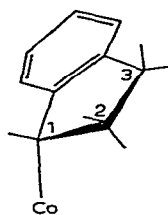
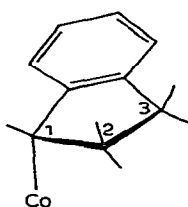


Fig. 1. Conformation " C_2 -exo".

Fig. 2. Conformation " C_2 -endo".

TABLEAU I
 DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (ppm)^a ET COUPLAGE (Hz) DANS LES DÉRIVÉS DE L'INDANE

Composés	R ₁ ^b	R ₂	H ₁	H ₂	H _{3a}	H _{3b}	J _{1,2}	J _{2,3a}	J _{2,3b}	J _{3a,3b}	CH ₃ (DMG)
(I)	Co(DMG) ₂ Py	H	3.70(d)	0.75(m)-1.78(m)	2.40(m)	2.40(m)	6.80-1				1.90-2.05
(II)	Co(DMG) ₂ Py	OH	3.48(s)	4.20(d)	2.20(m)	2.20(m)	1	4	1		1.94-2.00
(III)	O ₂ Co(DMG) ₂ Py	H	4.57(t)	1.85(m)	2.60(m)	2.60(m)	ΣJ _{1,2} =9				2.30-2.33
(IV)	O ₂ Co(DMG) ₂ Py	OH	4.46(d)	4.24(d.t)	2.54(q)	2.98(q)	6	8.25	7.5	15.5	2.25
(V)	O ₂ Co(DMG) ₂ Py	OAc	4.62(d)	5.50(d.t)	2.59(q)	3.42(q)	1.5	2	6	17.5	2.29-2.34
(VII) ^c	OH	OH(<i>cis</i>)	4.85(d)	4.32(m)	2.92(d)	2.95(d)	5.3	4.4	5.2		
(VIII) ^c	OH	OH(<i>trans</i>)	5.55(d)	4.93(m)	3.43(q)	3.05(q)	5.6	7	8.2	15.7	
(IX) ^c	Br	Br(<i>trans</i>)	5.63(d)	4.84(d.t)	3.20(q)	3.80(q)	1	1.8	5	17.7	

^a Abréviations: s = singulet; d = doublet; t = triplet; q = quadruplet; d.t = doublets de triplets; m = multiplet. ^b DMG = diméthylglyoxime; Py = pyridine. ^c Réf. 11.

tion " C_2 -*exo*" du cycle à 5 carbones. En effet dans ce composé, $J_{1,2}$ est très faible ce qui implique un angle dièdre voisin de 90° entre les protons H_1 et H_2 .

Lors de la formation du composé (II), il y a donc ouverture *trans* du cycle époxydique, ce qui est en accord avec les résultats antérieurs de Jensen et coll.¹⁰ concernant la réaction de la pyridinecobaloxime(I) avec l'1,2-époxy cyclohexène.

La conformation " C_2 -*exo*" adoptée par les complexes (I) et (II) est confirmée par les valeurs des déplacements chimiques des groupements méthyles équatoriaux ; ceux-ci résonnent à des champs plus forts (1.90–2.05 ppm) que dans les alcoylcobaloximes où le radical alcoyle est aliphatique (≈ 2.20 ppm)¹. L'examen des modèles moléculaires montre que le cycle benzénique du radical indanyle est parallèle au plan des ligands équatoriaux dans la conformation " C_2 -*exo*" mais qu'il est presque perpendiculaire à ce plan dans la conformation " C_2 -*endo*". Les méthyles équatoriaux doivent donc subir un blindage dans la première conformation, ce qui est bien le cas, et un déblindage dans la deuxième conformation¹¹.

La stabilité plus grande de la conformation " C_2 -*exo*" pour ces composés provient sans doute de l'absence d'interactions stériques défavorables entre le radical indanyle et les ligands équatoriaux du cobalt. Dans la conformation " C_2 -*endo*", il existe une interaction de non-liaison défavorable entre l'hydrogène benzénique en *ortho* du carbone C_1 et les ligands équatoriaux.

Complexes peroxy (III), (IV) et (V)

Le spectre de RMN de l'(1-indanyl)dioxy pyridinecobaloxime (III) ne permet pas de connaître la conformation de ce composé : en effet, les deux protons en C_2 sont presque équivalents magnétiquement et il n'est pas possible de déduire les valeurs précises des constantes $J_{1,2r}$ et $J_{1,2c}$ du signal de H_1 (triplet à 4.57 ppm).

Par contre dans les complexes (IV) et (V), les constantes de couplage vicinal entre les protons en C_1 , C_2 et C_3 peuvent être déterminées, ce qui permet une évaluation approximative des angles dièdres correspondants.

Dans l'acétate (V), ces constantes sont assez voisines de celles mesurées pour le dérivé (II) ce qui implique que ces deux complexes ont la même conformation " C_2 -*exo*" du cycle cyclopenténique et la même disposition *trans* des substituants en C_1 et C_2 . L'insertion d'oxygène moléculaire dans la liaison $Co-C_1$ n'a donc pas modifié la configuration du centre C_1 .

En ce qui concerne le dérivé peroxydique (III), les résultats précédents montrent qu'il doit avoir aussi une stéréochimie *trans* en C_1 et C_2 . Néanmoins, les constantes $J_{1,2}$, $J_{2,3a}$ et $J_{2,3b}$ sont beaucoup plus élevées dans ce composé que dans les dérivés (II) et (V). Ces valeurs sont voisines de celles observées par plusieurs auteurs^{12,13} dans des indanes disubstitués *trans* en C_1 et C_2 (Tableau 1). Ces différences impliquent que le cycle à 5 carbones a une conformation " C_2 -*endo*" dans le composé (IV) et non plus " C_2 -*exo*" comme dans les composés (II) et (V). La conformation différente du complexe (IV) pourrait s'expliquer par l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'OH en C_2 et la fonction peroxydique en C_1 rendant la conformation " C_2 -*endo*" plus stable dans ce composé.

Il apparaît donc que les indanes disubstitués *trans* en C_1 et C_2 peuvent adopter deux conformations non-planes qui peuvent être distinguées au moyen de la RMN.

La conformation " C_2 -*exo*" est occupée préférentiellement par les composés (II) et (V) de cette étude, ainsi sans doute que par le *trans*-1,2-dibromoindane (IX),

comme le suggèrent ses données de RMN (Tableau 1)¹². Par contre, le complexe (IV) et la plupart des indanes disubstitués en position C₁ et C₂ par des fonctions oxygénées ou aminées^{12,13} adoptent plutôt la conformation "C₂-endo" (Tableau 1).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de RMN ont été mesurés en solution dans CDCl₃ sur des appareils Varian A-60 et HR-100. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport à la raie du TMS.

Les spectres des composés (II) à (V) ont été mesurés à 30°, celui du composé (I) à -30°.

Les complexes décrits dans ce travail ont été préparés suivant les méthodes décrites précédemment^{4,6,7}.

(1-Indanyl)pyridinecobaloxime (I)

Rdt. 88%. Trouvé: C, 54.43; H, 5.77; N, 14.45. C₂₂H₂₈N₅O₄Co calc.: C, 54.56; H, 5.87; N, 14.19.

(2-Hydroxy-1-indanyl)pyridinecobaloxime (II)

Rdt. 79%. Trouvé: C, 52.79; H, 5.60; N, 14.04. C₂₂H₂₈N₅O₅Co calc.: C, 52.69; H, 5.58; N, 13.97.

(1-Indanyl)dioxypyridinecobaloxime (III)

Rdt. 75%. Trouvé: C, 48.58; H, 5.47; N, 13.13. C₂₂H₂₈N₅O₆Co calc.: C, 48.61; H, 5.60; N, 13.08.

(2-Hydroxy-1-indanyl)dioxypyridinecobaloxime (IV)

Rdt. 68%. Trouvé: C, 47.99; H, 5.30; N, 12.88. C₂₂H₂₈N₅O₇Co calc.: C, 48.15; H, 5.26; N, 13.13.

(2-Acétoxy-1-indanyl)dioxypyridinecobaloxime (V)

Rdt. 60%. Trouvé: C, 48.70; H, 4.74; N, 12.42. C₂₄H₃₀N₅O₈Co · ½ H₂O calc.: C, 48.60; H, 4.92; N, 12.12. Ce composé a été obtenu en acétylant le complexe (IV) par le mélange anhydride acétique-pyridine.

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement Mme Duong et M. Naumberg pour la préparation de certains composés et Mme Lacombe (Collège de France) pour les mesures de spectres à 100 MHz.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Giannotti, A. Gaudemer et C. Fontaine, *Tetrahedron Letters*, (1970) 3209.
- 2 K. N-V-Duong, C. Fontaine, C. Giannotti et A. Gaudemer, *Tetrahedron Letters*, (1971) 1187.
- 3 C. Giannotti, *Abstr. 7th Int. Symp. Chem. Nat. Prod., Juin 1970, Riga (U.R.S.S.)*, p. 589.
A. Gaudemer, K. N-V-Duong, C. Fontaine, C. Merienne et C. Giannotti, *Abstr. 5th Int. Conf. Organometal. Chem., Août 1971, Moscou (U.R.S.S.)*, Vol. 1, p. 301.

- 4 C. Fontaine, K. N-V-Duong, C. Merienne, A. Gaudemer et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 167.
- 5 M. Naumberg, K. N-V-Duong, F. Gaudemer et A. Gaudemer, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 270 (1970) 1301.
- 6 G. N. Schrauzer et R. J. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1999.
- 7 M. Naumberg, K. N-V-Duong et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 231.
- 8 F. V. Brutcher, Jr. et E. L. James, *Diss. Abstr.*, 24 (1963) 1938.
- 9 M. Karplus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2870.
- 10 F. R. Jensen, V. Madan et D. H. Buchanan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1414.
- 11 C. E. Johnson et F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 1012.
- 12 W. E. Rosen, L. Dorfman et M. P. Linfield, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1723.
- 13 C. Huebner, E. Donoghue, C. Novak, L. Dorfman et E. Wenkert, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 1149.

J. Organometal. Chem., 39 (1972)