

STABILISATION DE L'ACETYLENEDICARBALDEHYDE.

PREPARATION ET STRUCTURE DE COMPLEXES ACETYLENEDICARBALDEHYDE-COBALTCARBONYLE.

A. MEYER<sup>a</sup>, A. GORGUES<sup>a</sup>, Y. LE FLOC'H<sup>b</sup>,  
 Y. PINEAU<sup>c</sup>, J. GUILLEVIC<sup>c</sup> et J.Y. LE MAROUILLE<sup>c\*</sup>.

<sup>a</sup> Laboratoires de Chimie des Organométalliques et de Synthèse Organique,

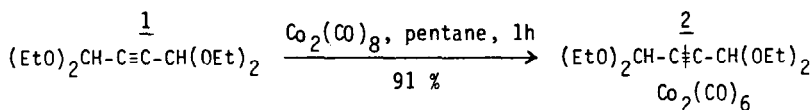
E.R.A. C.N.R.S. n° 477 ; <sup>b</sup> E.N.S.C. de Rennes ;

<sup>c</sup> Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, L.A. C.N.R.S. n° 254.

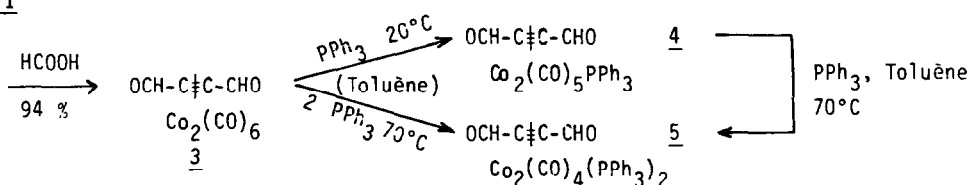
Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 RENNES Cédex.

*Summary* - The chemical stabilization of acetylenedicarbaldéhyde ADCA by complexation is reported ; the X-Ray structures of two complexes ADCA(Co)<sub>2</sub>L<sub>6</sub> (L = CO, PPh<sub>3</sub>) show two conformers of the ADCA moiety.

Nous avons récemment indiqué la préparation de l'acétylènedicarbaldéhyde ADCA par formolyse du diacétal correspondant<sup>(1)</sup>. Les difficultés de séparation de ce composé peu stable, mais très réactif<sup>(1,2)</sup>, du milieu formique où on le prépare (pertes importantes de rendement), nous ont incités à complexer ce synthon dans l'espoir de le stabiliser. Ce but a été d'abord partiellement atteint par action de Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub><sup>(3,4)</sup> sur 1 puis formolyse des fonctions acétal (schéma 1). A la différence de l'ADCA, le dérivé 3 (rdt 85 % à partir de 1) est isolable : c'est un solide se décomposant lentement sous



SCHEMA 1

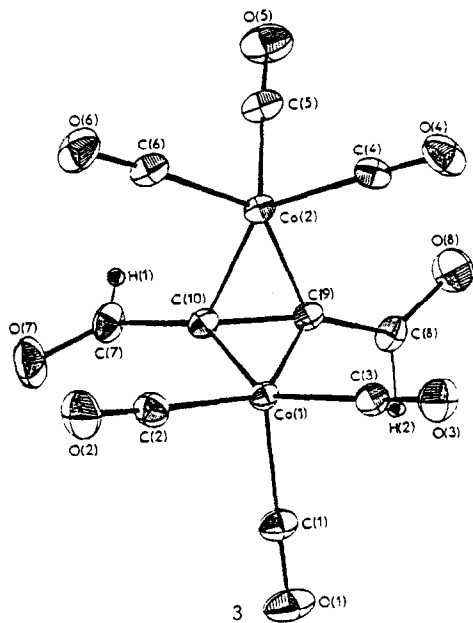


azote et à basse température. On obtient aisément des complexes très stables (4 et 5) de l'ADCA en échangeant un ou deux ligands CO par PPh<sub>3</sub>.

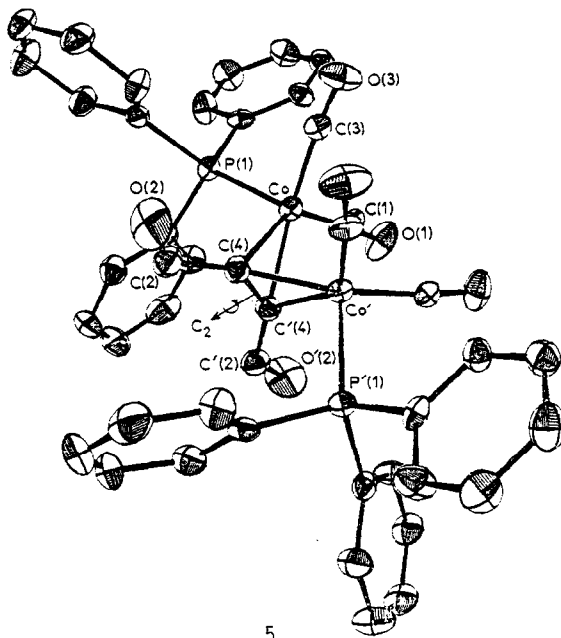
Caractéristiques. Exemple donné 3. Solide rouge photosensible, F inst.=92° (déc.) ; sm (C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>Co<sub>2</sub>) th. 367,9413, tr. 367,8380 ; ir(CHCl<sub>3</sub>) 2114, 2080, 2056, 2040 ép. (C=O) et 1671 (C=O) ; rnm <sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>) 10,50 (s, CHO).

Les structures de 3 et 5 ont été résolues par MULTAN<sup>(5)</sup>. Les distances Co-Co, C≡C et les angles de cou dage de la partie acétylénique (voir fig.) sont comparables à ceux observés dans les complexes Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(RC≡CR')<sup>(3b)</sup>. Une différence fondamentale apparait cependant entre ces deux structures quant à la déformation de la partie ADCA : celle-ci est parfaitement plane et isolée dans 5 (effet stérique des deux ligands PPh<sub>3</sub>) alors que dans 3 seuls les quatre atomes de carbone sont coplanaires. Dans ce

dernier cas on observe également des liaisons hydrogène intermoléculaires ( $\text{Co}_8\text{-H}'_2 = 2,56 \text{ \AA}$ ) entre groupements  $\text{CH=O}$  des deux molécules voisines.



Co(1)-Co(2)	: 2,486 Å
C(9)-C(10)	: 1,360 Å
C(9)-C(10)-C(7)	: 142,28°
C(10)-C(9)-C(8)	: 139,49°



Co-Co'	: 2,456 Å
C(4)-C'(4)	: 1,359 Å
C'(4)-C(4)-C(2)	: 143,04°

Nous tentons actuellement d'utiliser ces complexes en synthèse<sup>(4,6,7,8)</sup> et de préciser le caractère de la liaison métal-métal par une étude E.H.T.

#### REFERENCES

- (1) A. GORGUES et A. LE COQ, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1979, p. 767.
- (2) A. GORGUES, A. SIMON, A. LE COQ et F. CORRE, Tetrahedron Letters, 1981, 22, p. 625
- (3) Pour les Revues Récentes sur les complexes acétyléniques du Cobaltcarbonyle voir :  
a - K.N. NICHOLAS, M.O. NESTLE et D. SEYFERTH, Trans. Metal Organometal. in Organic Synthesis, Ed. par H. ALPER, Academic Press, New-York, 1978, II. b - R.S. DICKSON et J.P. FRASER, Adv. In Organometal. Chem., Ed. F.G.A. STONE ET R. WEST, Acad. Press New-York, 1974, 12.
- (4) Sur des complexes du Cobalt d'aldéhydes  $\alpha$ -acétyléniques, voir C. DESCOINS, D. SAMAIN et B. LALANNE-CASSOU, Brevet Français, n° 76,04806 (ANVAR) du 20 Février 1976.
- (5) P. MAIN, M.M. WOOLFSON, L. LESSINGER, G. GERMAIN, J.P. DECLERCQ (1977). MULTAN 77. A system of computer program for the Automatic Solution of Crystal Structures from x-ray Diffraction Data. Univ. Of YORK, England, and LOUVAIN, Belgium.
- (6) K.M. NICHOLAS et R. PETIT, Tetrahedron Letters, 1971, p. 3445.
- (7) K.M. NICHOLAS, M. MULVANEY, M. BAYER, J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, p. 2508.
- (8) H. PETERSEN et M. MEIER, Nouv. J. Chim., 1980, 4, p. 697.

(Received in France 4 July 1981)