

STABILISATION DE L'ACETYLENEDICARBALDEHYDE.

PREPARATION ET STRUCTURE DE COMPLEXES ACETYLENEDICARBALDEHYDE-COBALTCARBONYLE.

A. MEYER^a, A. GORGUES^a, Y. LE FLOC'H^b,
 Y. PINEAU^c, J. GUILLEVIC^c et J.Y. LE MAROUILLE^{c*}.

^a Laboratoires de Chimie des Organométalliques et de Synthèse Organique,

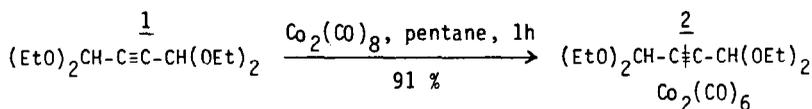
E.R.A. C.N.R.S. n° 477 ; ^b E.N.S.C. de Rennes ;

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

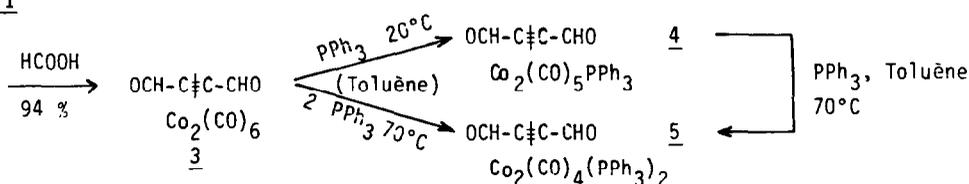
Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 RENNES Cédex.

Summary - The chemical stabilization of acetylenedicarbaldéhyde ADCA by complexation is reported ; the X-Ray structures of two complexes ADCA(Co)₂L₆ (L = CO, PPh₃) show two conformers of the ADCA moiety.

Nous avons récemment indiqué la préparation de l'acétylènedicarbaldéhyde ADCA par formolyse du diacétal correspondant⁽¹⁾. Les difficultés de séparation de ce composé peu stable, mais très réactif^(1,2), 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 Co₂(CO)₈^(3,4) 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

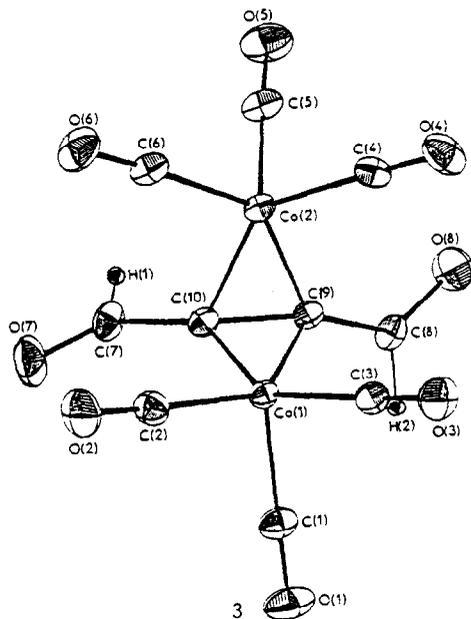


azote et à basse température. On obtient aisément des complexes très stables (4 et 5) de l'ADCA en échangeant un ou deux ligands CO par PPh₃.

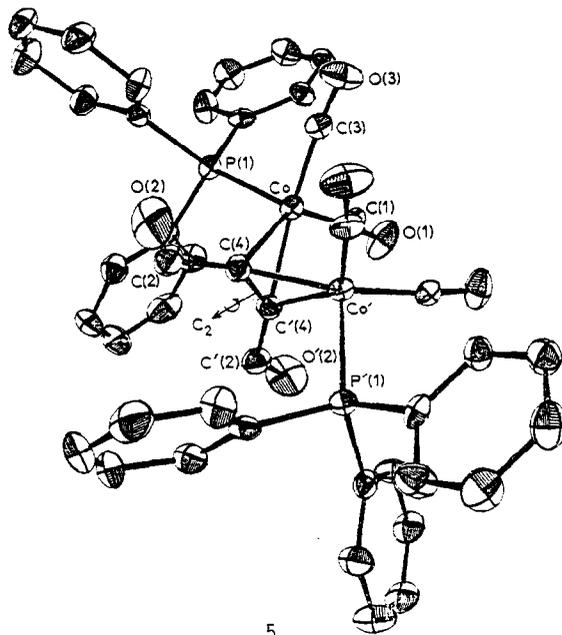
Caractéristiques. Exemple donné 3. Solide rouge photosensible, F inst.=92° (déc.) ; sm (C₁₀H₂₀O₈Co₂) th. 367,9413, tr. 367,8380 ; ir(CHCl₃) 2114, 2080, 2056, 2040 ép. (C=O) et 1671 (C=O) ; rnm ¹H(CDCl₃) 10,50 (s, CHO).

Les structures de 3 et 5 ont été résolues par MULTAN⁽⁵⁾. 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 Co₂(CO)₆(RC≡CR')^(3b). 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 PPh₃) 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 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^(4,6,7,8) 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 α -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)