

Preliminary communication

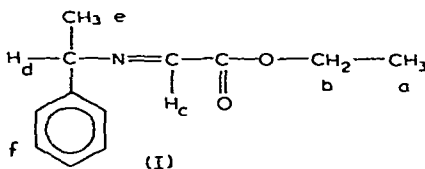
Complexes de l' α -méthylbenzylimine du glyoxylate d'éthyle avec les métaux de transition. Attaque nucléophile de l'imine complexée

J.Y. CHENARD, D. COMMEREUC et Y. CHAUVIN

Division des Recherches Chimiques de Base, Institut Français du Pétrole, 92 - Rueil-Malmaison (France)

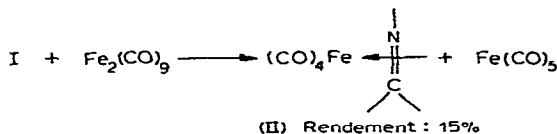
(Reçu le 20 octobre 1971)

En vue d'une synthèse possible d' α -aminoacides par coordination, nous nous sommes proposés d'étudier les conditions d'activation, par les métaux de transition, de la double liaison carbone-azote de l' α -méthylbenzylimine du glyoxylate d'éthyle*:



On connaît déjà plusieurs exemples d'activation²⁻⁴ et de réaction^{4,5} des imines sur les métaux de transition; par analogie avec ces cas connus et en établissant un parallèle entre l'imine glyoxylique et les acrylates, nous avons entrepris la synthèse de divers complexes dans lesquels le métal possède un caractère de 'douceur' marqué.

Ainsi, le diferennécarbonyle réagit avec l'imine par ouverture des ponts carbonyles et de la liaison fer-fer pour donner naissance au complexe II**:

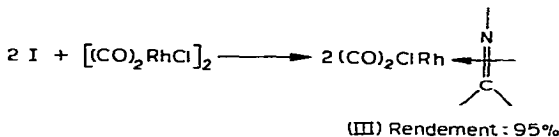


Le déplacement quasi général des protons vers les champs forts (le proton H_c est déplacé de + 4 ppm), la disparition de la bande d'élongation $\nu(C=N)$ dans la région encombrée des fréquences de déformation $\delta(C-H)$, et le maintien de la bande $\nu(C=O)$ à la valeur de l'imine libre, suggèrent que dans le composé II l'imine est complexée latéralement sans participation de la fonction ester, d'une façon analogue à ce qui est observé dans le cas des acrylates⁶.

L'imine réagit de façon analogue avec le di- μ -chlorotétracarbonyldirhodium:

*La synthèse de cette imine a été décrite par Fiaud et Kagan¹.

**Les analyses élémentaires de tous les complexes cités (et le dosage des carbonyles éventuellement présents) sont en accord avec les formulations attribuées.



Pour le composé III, on est conduit à admettre également une complexation latérale de l'imine: disparition de la bande $\nu(\text{C}=\text{N})$, déplacement du proton H_C de 0.25 ppm vers les champs forts. Pour ce composé, et pour tous les autres complexes contenant un halogène, les déplacements chimiques sont faibles, ce qu'on attribue à l'influence de l'halogène, opposée à celle du métal.

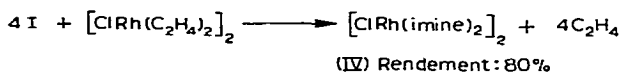
TABLE I

DONNÉES SPECTRALES CARACTÉRISTIQUES DE L' α -MÉTHYLBENZYLIMINE DU GLYOXYLATE D'ÉTHYLE ET DE SES COMPLEXES

Composé	RMN (ppm) ^a						IR (cm ⁻¹) ^b		
	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	H _f	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{Cl})$
I	8.9	5.9	2.35	5.6	8.6	2.75	1640	1740	—
II	9.22	6.65	6.15	5.7	8.25	2.7	—	1740	—
III	9.05	5.95	2.4	5.05	8.5	2.8	—	1740	—
IV	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	8.6	5.4	2.85	3.9	7.65	2.45	—	1750	328
VI	8.65	5.5	2.5	4.1	8.2	2.5	—	1740	335
VII	8.8	5.7	2.25	4.3	8.05	2.6	1650	1738	325

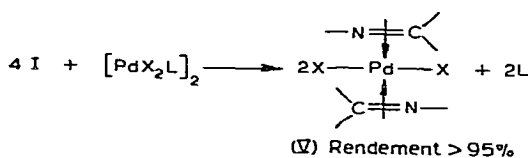
^aDans le CDCl_3 (sauf pour VI qui a été fait dans le deutérobenzène). ^bDans le nujol

Par action de l'imine sur le di- μ -chlorotétrakis(éthylène)dirhodium, il y a déplacement de l'éthylène sans coupure du pont chlore:



Bien qu'une légère décomposition en solution n'ait pas permis l'obtention d'un spectre de RMN, la complexation latérale peut être postulée pour le composé IV.

Les di- μ -halogénodihalogénodioléfinodipalladium conduisent au composé V (dont l'équivalent oléfinique n'a pas été isolé):



(L = éthylène, styrène; X = Cl, Br)

La simplicité du spectre de RMN, le déplacement de 0.5 ppm du proton H_C vers les champs forts, la disparition de la bande $\nu(\text{C}=\text{N})$ et la présence d'une bande unique $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ à 328 cm^{-1} suggèrent ici aussi une complexation latérale et une configuration *trans*.

REFERENCES

- 1 J.C. Fiaud et H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1813.
 - 2 S. Otsuka, T. Yoshida and A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 20.
 - 3 H. Tom Dieck and H. Bock, *Chem. Commun.*, (1968) 678.
 - 4 B. Bogdanovic and M. Velic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 6 (1967) 803.
 - 5 M. Cressey, E.D. McKenzie and S. Yates, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2677.
 - 6 E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster und H.D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 288.
- J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) C69-C72