

MISE EN ÉVIDENCE DE L'HYDRURE DES COBALOXIMES(I)

MICHEL NAUMBERG, KIEM N-V-DUONG ET ALAIN GAUDEMER

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

(Reçu le 30 juin 1970)

SUMMARY

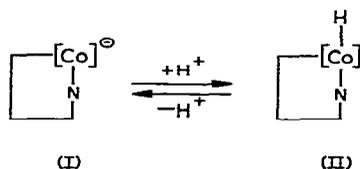
(α -Styryl)pyridinecobaloxime, obtained by reacting pyridinecobaloxime(I) with phenylacetylene under neutral conditions, results from the *cis* addition of the hydride form of cobaloxime(I) to the triple bond of phenylacetylene. Formation of this hydride is observed during the thermolysis of (2-hydroxy-1-phenylethyl)pyridinecobaloxime. *Cis*-addition of the hydride to a triple bond has been observed only in the case of phenylacetylene.

RÉSUMÉ

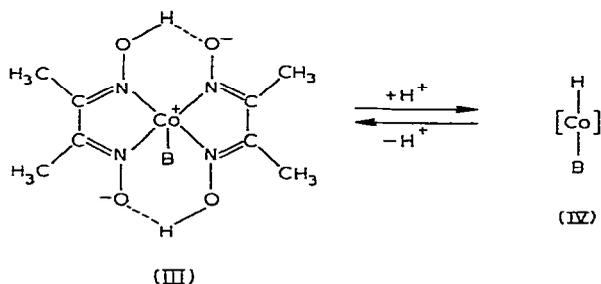
L'(α -styryl)pyridinecobaloxime, qui est obtenu par réaction de la pyridinecobaloxime(I) avec le phénylacétylène en milieu neutre, résulte d'une addition *cis* de l'hydrure de la cobaloxime(I) à la triple liaison du phénylacétylène. Cet hydrure est formé intermédiairement lors de la thermolyse de la (2-hydroxy-1-phényléthyl)-pyridinecobaloxime. L'addition *cis* de l'hydrure à une triple liaison n'a été observée que dans le cas du phénylacétylène.

INTRODUCTION

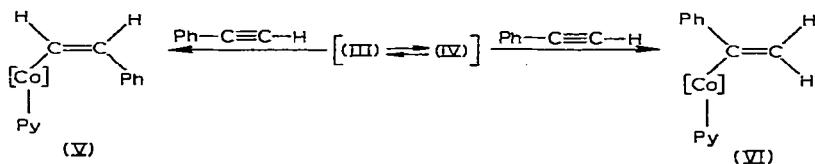
La vitamine B₁₂, produit de réduction de la vitamine B₁₂, est un complexe du cobalt(I) existant en milieu alcalin sous forme anionique (I). Cet anion possède des propriétés nucléophiles remarquables lui permettant de réagir avec des réactifs organiques électrophiles pour donner des alcoylcobalamines¹⁻³. Cet anion se trouve sans doute en équilibre avec l'hydrure (II) dont la concentration doit être plus grande en milieu neutre ou légèrement acide qu'en milieu alcalin. Plusieurs auteurs ont essayé de mettre en évidence cette forme hydrure mais aucune preuve rigoureuse n'a pu être apportée jusqu'à présent^{4,5}.



En réduisant des complexes de la diméthylglyoxime et du cobalt(II) ou -(III), les cobaloximes(II) ou -(III), Schrauzer et coll.⁵ ont préparé les cobaloximes(I) qui sont de bons modèles chimiques de la vitamine B_{12s} et qui existent en milieu alcalin sous la forme d'un anion (III) très nucléophile. Ces auteurs ont également envisagé un équilibre entre cet anion et la forme hydrure (IV) dont l'existence est suggérée par l'étude des réactions en milieu neutre des cobaloximes(I) avec certains composés éthyléniques ou acétyléniques⁶. Par exemple la réaction de la pyridinecobaloxime(I)



avec le phénylacétylène conduit à deux produits d'addition distincts suivant le pH du milieu réactionnel: en milieu alcalin, le produit prépondérant est la (β -styryl)-pyridinecobaloxime *cis* (V) résultant de l'addition *trans* de l'anion (III) et d'un proton à la triple liaison; par contre le produit unique de la réaction en milieu neutre est l'(α -styryl)pyridinecobaloxime (VI)^{6,7}.



Dans le présent mémoire, nous rapportons des résultats qui montrent que l'(α -styryl)pyridinecobaloxime (VI) se forme par addition *cis* de la forme hydrure (IV) de la pyridinecobaloxime(I) au phénylacétylène. Nous montrons en outre que cet hydrure peut être préparé non seulement par réduction des cobaloximes(II) et -(III) en milieu neutre mais aussi par thermolyse de la (2-hydroxy-1-phényléthyl)pyridinecobaloxime (VIIa).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Mécanisme de la formation de l'(α -styryl)pyridinecobaloxime (VI)

Si l'on suppose que l'(α -styryl)pyridinecobaloxime (VI) résulte de l'addition de l'hydrure (IV) à la triple liaison du phénylacétylène, l'hydrogène fixé au cobalt doit se retrouver à la fin de la réaction sur la double liaison du composé (VI). En effectuant cette réaction avec l'hydrure (IV) deutérié, on doit obtenir le composé (VI) possédant un deutérium lié à la double liaison, que le solvant soit deutérié ou non.

Pour le vérifier, la pyridinecobaloxime(II) (VIII) a été réduite par D₂ en milieu neutre, dans le méthanol ordinaire et en présence de phénylacétylène. La quantité de deutérium incorporé dans l'(α -styryl)pyridinecobaloxime formée a été déterminée en

comparant le spectre de RMN de ce composé (Fig. 1B) au spectre du produit (VI) non deutérié (Fig. 1A): dans ce dernier, on observe deux signaux* à 4.21 et 4.53 ppm provenant des deux protons éthyléniques; dans le spectre de la Fig. 1B, le pic à 4.53 ppm a une intensité très faible, correspondant à une incorporation de deutérium voisine de 90%.

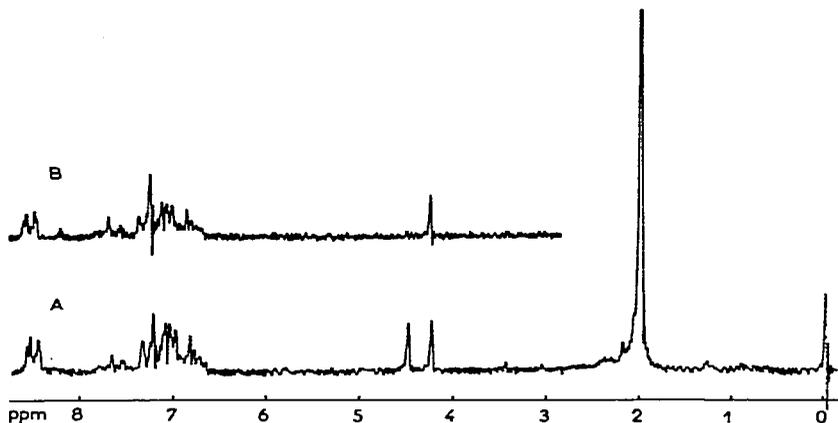


Fig. 1. Spectres de RMN de l'(α -styryl)pyridinecobaloxime (VI) non deutériée (A) et deutériée (B).

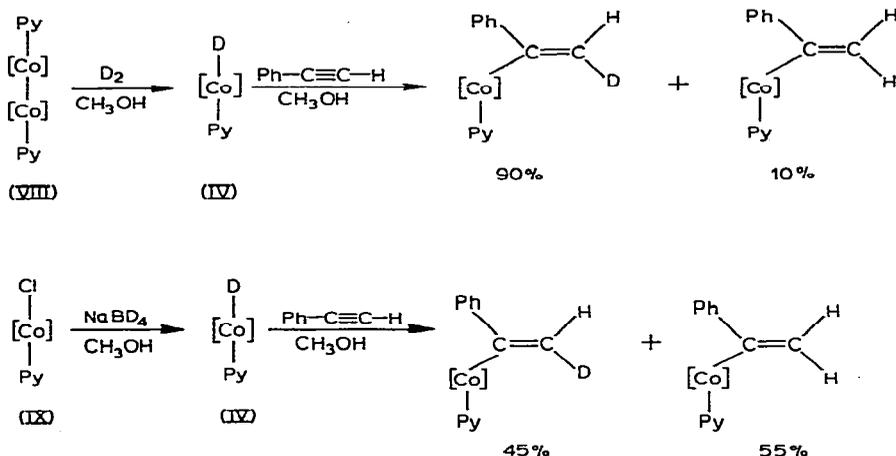
Lorsque l'expérience précédente est effectuée à pH 10.5, on recueille un mélange 50/50 de (β -styryl)pyridinecobaloxime *cis* (V) dépourvue de deutérium et d'(α -styryl)pyridinecobaloxime (VI) contenant la même quantité de deutérium que précédemment. Ce résultat montre que les composés (V) et (VI) sont effectivement formés par des mécanismes différents.

En effectuant la même réaction d'addition avec la pyridinecobaloxime(I) obtenue en réduisant la (chloro)pyridinecobaloxime(III) (IX) par NaBD_4 dans CH_3OH à pH 7, on obtient également une incorporation notable de deutérium (45%) dans le composé (VI), comme le montre la diminution de l'intensité du pic à 4.53 ppm dans le spectre de RMN. Ce transfert de deutérium de l'agent réducteur (D_2 ou NaBD_4) à l'(α -styryl)pyridinecobaloxime (VI) s'explique par l'existence de la forme hydrure deutériée (IV), qui s'additionne ensuite au phénylacétylène.

Pour expliquer que l'incorporation de deutérium dans le composé (VI) obtenu au cours de ces expériences soit inférieure à 100%, il faut admettre un échange assez rapide du deutérium fixé intermédiairement sur le cobalt de l'hydrure avec les protons du solvant, cet échange provenant de l'équilibre existant entre cette forme et l'anion (III). Des cas semblables d'échanges isotopiques entre un hydrure organométallique et le solvant ont été observés par Halpern et coll.⁸

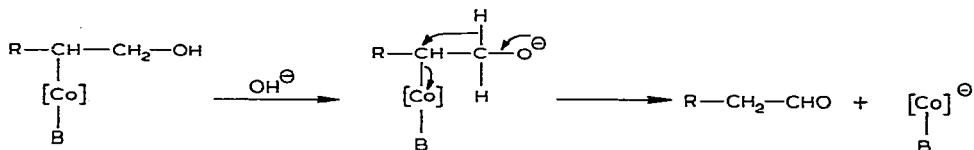
Pour confirmer ces résultats, une expérience supplémentaire a été effectuée en réduisant la pyridinecobaloxime(II) (VIII) par H_2 dans le méthanol deutérié contenant du phénylacétylène. Dans le spectre de RMN de l'(α -styryl)pyridinecobaloxime (VI) isolé au terme de cette réaction, l'intensité de signal à 4.53 ppm correspond à 87% d'hydrogène.

* Ces signaux sont en fait deux doublets mal résolus ($J=1$ Hz).

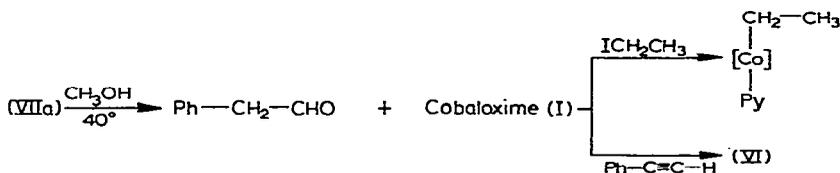
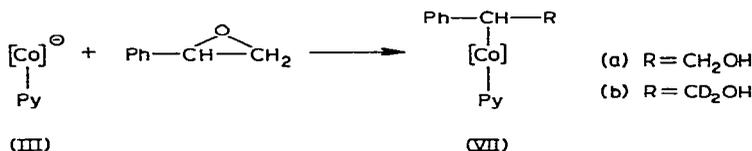


Étude de la thermolyse de la (2-hydroxy-1-phényléthyl)pyridinecobaloxime (VIIa)

En étudiant la stabilité thermique de certaines alcoylcobaloximes nous avons observé que la (2-hydroxy-1-phényléthyl)pyridinecobaloxime (VIIa) se transformait à 40° en solution dans le méthanol en phénylacétaldéhyde et en cobaloxime(I). Schrauzer⁹ a montré que les (β -hydroxyalcoyl)cobaloximes se transforment en milieu alcalin en cétones ou aldéhydes selon le mécanisme proposé ci-dessous.



Les conditions différentes (milieu neutre) dans lesquelles s'effectue la fragmentation du composé (VIIa) suggèrent pour celle-ci un mécanisme différent de celui proposé par Schrauzer pour les fragmentations des (β -hydroxyalcoyl)cobaloximes en milieu alcalin.

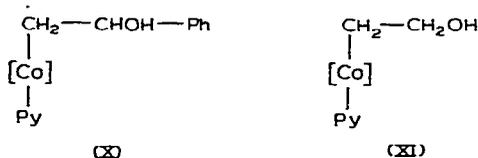


Preuves de structure de la (2-hydroxy-1-phényléthyl)pyridinecobaloxime (VIIa).

Ce composé est obtenu en faisant réagir la pyridinecobaloxime(I) sur l'oxyde de styrène. Schrauzer⁹ avait précédemment décrit cette réaction et attribué au produit

obtenu la structure (X). Les données de RMN montrent qu'il a en fait la structure (VIIa); l'examen du spectre de RMN de ce produit mesuré à -30° dans CDCl_3 montre en plus des pics des protons de la pyridine, du groupement phényle et des méthyles des ligands équatoriaux, 3 multiplets mal résolus à 3.30, 3.50 et 3.98 ppm provenant des trois protons liés aux carbones C-1 et C-2. Dans le spectre de RMN du composé (VIIb) bideutérié sur le carbone C-2 on observe seulement un singulet large à 3.50 ppm provenant du proton en C-1. Les deux multiplets à 3.30 et 3.98 ppm sont donc attribuables aux protons en C-2. La comparaison de ces valeurs aux déplacements chimiques des protons du groupement hydroxyéthyle de la (2-hydroxyéthyl)pyridinecobaloxime (XI) montre que le groupement $-\text{OH}$ du composé (VIIa) est primaire; en effet dans le composé (XI), les protons du $-\text{CH}_2$ liés au cobalt résonnent à champ nettement plus élevé (δ 1.70 ppm) que ceux du groupement $-\text{CH}_2\text{OH}$ (δ 3.05 ppm). Les valeurs des déplacements chimiques des protons du $-\text{CH}_2$ du composé (VIIa) montrent que celui-ci est lié au groupement $-\text{OH}$ et non au cobalt.

Le composé (VIIa) résulte donc de l'attaque nucléophile de l'anion (III) sur le carbone α de l'oxyde de styrène. Guss et coll.¹⁰ ont montré que certains agents nucléophiles, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ par exemple, attaquent l'oxyde de styrène également de manière prépondérante en cette position.



Étude de la fragmentation de la (2-hydroxy-1-phényléthyl)pyridinecobaloxime (VIIa). Le composé (VIIa) dissout dans le méthanol, se décompose à partir de 25° en phénylacétaldehyde, caractérisé par ses spectres de RMN et de masse, et en pyridinecobaloxime(I); celle-ci a été mise en évidence en ajoutant à la solution du composé (VIIa) de l'iodure d'éthyle ou du phénylacétylène: on obtient respectivement l'(éthyl)pyridinecobaloxime $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}[\text{Co}]\text{CH}_2\text{CH}_3$ et l' $(\alpha$ -styryl)pyridinecobaloxime (VI).

Afin de déterminer si l'hydrure (IV) était formé intermédiairement au cours de cette réaction, nous avons effectué la fragmentation du composé (VIIb) bideutérié en

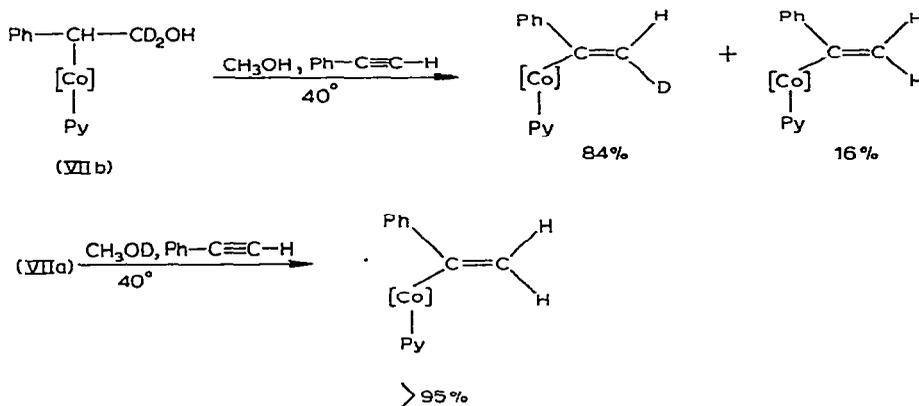


TABLEAU I

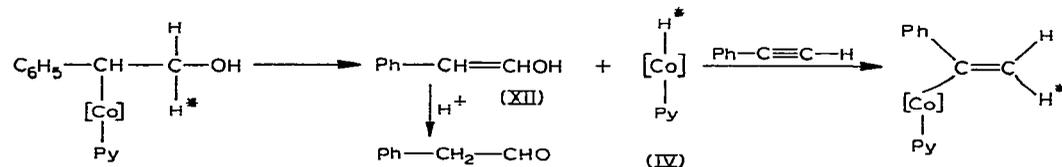
DÉPLACEMENTS CHIMIQUES ET COUPLAGES DES (ALCÉNYL)TRIALCOYLPHOSPHITECOBALOXIMES^a

Composé	X			Y			Z		
	X	Y	Z	R	$\delta(X)$	$J(PX)$	$\delta(Y)$	$J(PY)$	$\delta(Z)$
(XIII)	H	H	H	Me	6.66 d.t.	14.75	4.85 d.q.	32.25	4.76 q
(XIV)	H	H	Ph	Me	5.78 q	14.75	6.68 q	36	7.06 m
(XV)	H	Ph	H	Me	7.37 q	12.25	7.15 m		6.16 q
(XVI)	Ph	H	H	Et	6.90 m		4.55 d	28	4.18 d
(XVII)	H	H	CF ₃	Me	6.95 q	9	5.71 m	27.50	
(XVIII)	H	CO ₂ Et	H	Et	8.03 q	15	4.06 q 1.20 t		5.61 q
(XIX)	Me	H	CO ₂ Et	Me	1.72 q	7.5	5.58 d.q.	30.50	4.18 q
(XX)	Me	CO ₂ Et	H	Me	2.13 q	≈ 7.5	4.04 q 1.21 t		5.80 d.q.
(XXI)	CO ₂ Me	H	CO ₂ Me	Me	3.73 s		5.75 d	27.25	3.56 s

^aAbréviations: s singulet, d doublet, t triplet, q quadruplet, quint quintuplet, m multiplet, d.t. doublet de triplets, d.q. doublet de quadruplets.

C-2 dans CH₃OH en présence de phénylacétylène: l'examen du spectre de RMN du produit (VI) obtenu révèle que le proton qui résonne à 4.53 ppm a été remplacé à 84% par du deutérium. La même expérience effectuée à partir du composé (VIIa) non deutérié dans CH₃OD fournit le composé (VI) contenant moins de 5% de deutérium en la même position.

Ces résultats suggèrent le mécanisme suivant pour la fragmentation thermique du composé (VII): un hydrogène (ou deutérium) lié au carbone C-2 du composé (VII) est transféré sur le cobalt avec rupture simultanée de la liaison cobalt-carbone pour



donner l'hydrure (IV) et l'énol (XII) qui par protonation fournit le phénylacétaldéhyde.

Pour montrer la formation intermédiaire de l'énol (XII), nous avons effectué la thermolyse du composé (VIIa) non deutérié dans CH₃OD. Le spectre de masse du phénylacétaldéhyde formé montre la présence de 80% de produit monodeutéié en C-2 et de 20% d'aldéhyde non deutérié. La quantité de deutérium incorporé n'augmentant pas avec le temps de réaction, l'aldéhyde monodeutéié est donc bien formé par deutériation de l'énol et non par échange avec le solvant deutérié. Les 20% de produit non deutérié résulteraient de la protonation de cet énol par l'hydrure (IV).

Le mécanisme que nous proposons est tout à fait analogue à celui suggéré par différents auteurs¹¹, pour rendre compte de la formation de composés éthyléniques et d'hydrures organométalliques par thermolyse de complexes σ -alcoyles. Ce mécanisme peut raisonnablement être envisagé pour la thermolyse d'autres alcoylcobaloximes¹².

Des résultats complémentaires permettant de préciser ce mécanisme feront l'objet d'une publication ultérieure.

$J(\text{PZ})$	$J(\text{HH})$	$\delta(\text{CH}_3)(\text{DMG})$	$\delta(\text{R})$	$J(\text{PH})$
15.50	$J(\text{XY})=7; J(\text{XZ})=13.75; J(\text{YZ})=1.5$	2.17 d	3.56 d	10
	$J(\text{XY})=9.50$	1.96 d	3.51 d	10
12.50	$J(\text{XZ})=14.50$	2.13 d	3.60 d	10
12	$J(\text{YZ}) < 0.50$	2.05 d	3.81 quint.	1.13 t
	$J(\text{XY})=11.5; J(\text{Y}-\text{CF}_3)=10.75$	2.20 d	3.62 d	10
11	$J(\text{XZ})=15$	2.16 d	3.92 quint.	1.20 t
1.31 t	$J(\text{XY})=1.50$	2.16 d	3.56 d	10
15	$J(\text{XZ})=1.50$	2.14 d	3.58 d	10
		2.21 d	3.60 d	10

Séréochimie du deutérium dans l'(α -styryl)pyridinecobaloxime monodeutériée.

L'examen des spectres de RMN de l'(α -styryl)pyridinecobaloxime (VI) monodeutéié montre que le deutérium est fixé à la double liaison de manière stéréospécifique. Pour déterminer sa configuration, qui est la même quelque soit la méthode utilisée pour obtenir le composé (VI) monodeutéié, nous avons substitué dans le composé (VI) et dans d'autres (alcényl)pyridinecobaloximes la pyridine par $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ et mesuré les couplages à distance entre le phosphore et les différents protons vinyliques (Tableau 1). On constate que le phosphore est couplé plus fortement avec le proton vinylique situé en *trans* par rapport au cobalt [$J(\text{P}-\text{H}_{\text{trans}})=27.75\text{--}36\text{ Hz}$] qu'avec le proton situé en *cis* [$J(\text{P}-\text{H})=12.5\text{--}17\text{ Hz}$]. De semblables différences entre les constantes $J(\text{P}-\text{H}_{\text{cis}})$ et $J(\text{P}-\text{H}_{\text{trans}})$ ont été observées dans d'autres complexes organométalliques contenant la triphénylphosphine et un radical vinyl comme ligands¹³.

En comparant les spectres de RMN des (α -styryl)triméthylphosphitecobaloximes (XVI) non deutériée et deutériée, on constate que seul le doublet centré à 4.55 ppm [$J(\text{P}-\text{H})=28\text{ Hz}$] est présent dans les deux spectres avec la même intensité, alors que le doublet centré à 4.18 ppm [$J(\text{P}-\text{H})=12\text{ Hz}$] a une intensité très faible dans le spectre du produit monodeutéié. Ceci montre que le deutérium est situé en *cis* par rapport au cobalt et que l'(α -styryl)pyridinecobaloxime (VI) résulte de l'addition *cis* de l'hydrure (IV) à la triple liaison du phénylacétylène.

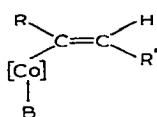
Des cas analogues d'addition *cis* d'hydrures organométalliques à des composés acétyléniques ont été observés avec les hydrures $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ et $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{-MnH}$ ^{14,15}. Par contre l'hydrure $(\text{CO})_5\text{MnH}$ s'additionne au propiolate de méthyle, à l'aldéhyde propiolique et l'acétylènedicarboxylate de méthyle par un mécanisme d'addition *trans* mais, comme le suggèrent Booth et Hargreaves¹⁵, les produits d'addition sont vraisemblablement formés par une addition *trans* de l'anion $(\text{CO})_5\text{-Mn}^-$ et d'un proton à la triple liaison.

Réaction des cobaloximes(I) avec d'autres dérivés acétyléniques

Parmi les composés acétyléniques que nous avons fait réagir avec la pyridinecobaloxime(I), le phénylacétylène est le seul à fournir, en milieu neutre, un produit

d'addition *cis*. Avec le propiolate de méthyle⁷, le tétrolate d'éthyle, l'acétylènedicarboxylate de méthyle et le 3,3,3-trifluoro-1-propyne, la cobaloxime(I) fournit même en milieu neutre les produits d'addition *trans* (XXII)–(XXV).

Pour déterminer la configuration de la double liaison des composés (XXIII)–(XXV), la base axiale B (aniline ou pyridine) a été remplacée par le triméthylphosphite. Les spectres de RMN des composés obtenus révèlent des valeurs de la constante de



(XXII) (R = H ; R' = CO₂CH₃ ; B = C₅H₅N)

(XXIII) (R = CH₃ ; R' = CO₂C₂H₅ ; B = C₆H₅NH₂)

(XXIV) (R = R' = CO₂CH₃ ; B = C₅H₅N)

(XXV) (R = H ; R' = CF₃ ; B = C₅H₅N)

couplage $J(\text{P-H})$ entre le phosphore et le proton vinylique en β (voir Tableau 1) en accord avec une orientation *trans* de ce proton et du cobalt.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Varian A-60A et T-60, en solution dans le deutériochloroforme. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport à la raie du TMS. Les spectres IR ont été mesurés en solution dans le chloroforme sur un spectromètre Perkin-Elmer modèle 257.

Les dérivés acétyléniques étaient des produits commerciaux à l'exception du 3,3,3-trifluoropropyne qui a été préparé selon la méthode de Finnegan et Norris¹⁶.

Les préparations des alcénylcobaloximes et la fragmentation thermique de la (2-hydroxy-1-phényléthyl)pyridinecobaloxime (VII) ont été effectués en atmosphère d'azote. L(α -styryl)pyridinecobaloxime (VI), la pyridinecobaloxime(II) (VIII), la (chloro)pyridinecobaloxime(III) (IX) et la (β -hydroxyéthyl)pyridinecobaloxime (XI) ont été préparées selon des méthodes décrites précédemment^{7,9,17}.

(2-Hydroxy-1-phényléthyl)pyridinecobaloxime (VIIa)

Une solution de 4 mmoles de pyridinecobaloxime(II) dans 15 ml de méthanol est préparée selon Schrauzer⁶. A cette solution on ajoute 1 ml d'oxyde de styrène (8.7 mmoles) et 0.25 ml de NaOH (8 N). Le mélange réactionnel est agité vigoureusement en présence d'hydrogène à température ordinaire. Après consommation de 44 ml d'hydrogène en 10 min, la réaction est arrêtée par addition de 40 ml d'eau. Le précipité formé est essoré, lavé par de l'eau puis de l'éther de pétrole. On recueille ainsi 1.27 g de composé (VIIa) (68%). (Trouvé : C, 51.21 ; H, 5.70 ; N, 14.22. C₂₁H₂₈CoN₅O₅ calc. : C, 51.53 ; H, 5.72 ; N, 14.31%.)

Spectre de RMN : CH₃ (DMG) 1.99 (s) et 2.00 (s) ; H₂ 3.30 (m) ; H_{2'} 3.98 (m), H₁ 3.50 (m) ; C₆H₅ 7.08 (m) ; C₅H₅N 7.28 (m), 7.67 (m) et 8.43 (m) ; OH 18.45 ppm.

(2-Hydroxy-1-phényléthyl)pyridinecobaloxime (2-D₂) (VIIb)

Ce produit a été préparé comme précédemment à partir de l'oxyde de styrène (1-D₂).

Thermolyse de la (2-hydroxy-1-phényléthyl)pyridinecobaloxime (VIIa)

(a). En présence d'iodure d'éthyle : à une solution de 600 mg du composé (VIIa) dans 10 ml de méthanol on ajoute 1 ml d'iodure d'éthyle. La solution est maintenue à 40° pendant une heure. Après addition d'eau, la solution est extraite par l'éther de

pétrole puis par l'éther. L'extrait à l'éther de pétrole est séché puis évaporé. On obtient 127 mg de phénylacétaldéhyde.

Spectre de RMN: CHO 9.75 (t), $J = 2.5$ Hz; CH₂ 3.63 (d); C₆H₅ 7.21 ppm (s).
Spectre de masse: m/e 120 = M^+ ; m/e 91 = $M^+ - 29$ (CHO).

L'extrait étheré est séché sur Na₂SO₄ et le solvant évaporé. On obtient 277 mg d'(éthyl)pyridinecobaloxime (59%) identique à un échantillon authentique (même R_f sur chromatographie sur couche mince, même spectre de RMN).

(b). En présence de phénylacétylène: la même expérience effectuée en remplaçant l'iodure d'éthyle par le phénylacétylène permet d'isoler 349 mg d'(α-styryl)pyridinecobaloxime (VI) (60%) identifiée par comparaison avec un échantillon authentique.

Préparation des (alcényl)trialcoylphosphitecobaloximes

Méthode générale. À une solution de 1 mmole d'(alcényl)pyridinecobaloxime dans 20 ml d'éthanol on ajoute 0.10 ml de phosphite de méthyle ou d'éthyle. Après 30 min de réaction à température ordinaire, on observe un éclaircissement de la solution. Après évaporation du solvant et recristallisation dans un mélange méthanol/éther 1/1, on obtient le produit désiré avec un rendement quantitatif. Les points de fusion et les analyses des alcényl(trialcoylphosphito)cobaloximes ainsi préparée sont rassemblées dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

POINTS DE FUSION ET ANALYSES DES (ALCÉNYL)TRIALCOYLPHOSPHITECOBALOXIMES

Composé	F.	Formule brute	Analyse trouvé (calc.) (%)		
			C	H	N
(XIII)	142–145	C ₁₃ H ₂₆ CoN ₄ O ₇ P	35.79 (35.45)	5.94 (5.45)	12.72 (12.75)
(XIV)	118–120	C ₁₉ H ₃₀ CoN ₄ O ₇ P	44.20 (44.18)	5.85 (5.81)	10.90 (10.85)
(XV)	193–196	C ₁₉ H ₃₀ CoN ₄ O ₇ P	44.13 (44.18)	6.00 (5.81)	11.02 (10.85)
(XVI)	111–113	C ₂₂ H ₃₆ CoN ₄ O ₇ P	47.43 (47.31)	6.56 (6.45)	10.25 (10.25)
(XVII)	138–141	C ₁₄ H ₂₅ CoN ₄ O ₇ F ₃ P	33.36 (33.07)	4.81 (4.92)	11.17 (11.02)
(XVIII)	177–179	C ₁₉ H ₃₆ CoN ₄ O ₉ P	40.43 (41.15)	6.45 (6.49)	9.86 (10.10)
(XIX)	130–132	C ₁₇ H ₃₂ CoN ₄ O ₁₁ P·CH ₃ OH	39.52 (39.71)	6.12 (6.45)	10.30 (10.03)
(XX)	127–129	C ₁₇ H ₃₂ CoN ₄ O ₁₁ P·CH ₃ OH	40.15 (39.71)	6.36 (6.45)	10.03 (10.03)
(XXI)	148–150	C ₁₆ H ₃₂ CoN ₄ O ₉ P	36.09 (36.69)	5.32 (5.39)	9.85 (10.07)

TABLEAU 3
 DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (PPM) ET COUPLAGES (Hz) DES PROTONS DES ALCÉNYLCOBALOXIMES^a



Composé	X	Y	Z	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{X})$	$\delta(\text{Y})$	$\delta(\text{Z})$	$J(\text{H-H})$	B	δ
(XXIII)	Me	H	CO ₂ Et	2.11	1.71 d	5.30 q	1.30 t 4.02 q	$J(\text{XY})=2$	C ₆ H ₅ NH ₂ :	3.82 s 6.83 m
(XXIV)	CO ₂ Me	H	CO ₂ Me	2.16	3.75 s	5.45 s	3.58 s		C ₅ H ₅ N:	7.33 m 7.73 m 8.85 m
(XXV)	H	H	CF ₃	2.15	6.67 d	4.83 d.q.		$J(\text{XY})=11 J(\text{YZ})=10$	C ₃ H ₅ N:	7.33 m 7.73 m 8.85 m
(XXVI)	Me	CO ₂ Et	H	2.08	2.01 d	1.23 t 3.96 q	5.75 d	$J(\text{XZ})=2$	C ₃ H ₅ N:	7.33 m 7.73 m 8.85 m
(XXVII)	H	H	H	1.98	6.22 q	4.51 q	4.68 q	$J(\text{XY})=7 J(\text{YZ})=1.6$ $J(\text{XZ})=14.50$	C ₆ H ₅ NH ₂ :	4.10 s 6.91 m

^a Abréviations : voir Tableau 1.

(*Vinyl*)triméthylphosphitecobaloxime (XIII). Ce complexe a été préparé par déplacement par $P(OCH_3)_3$ de l'aniline de la (vinyl)anilinecobaloxime (XXVII) obtenue de la manière suivante: dans une solution de 4 mmoles d'anilinecobaloxime-(II)⁶ dans 15 ml de méthanol, à laquelle on a ajouté 1.20 ml de NaOH (8 N) on fait barboter un courant de chlorure de vinyle. Au bout de trois heures, on ajoute 20 ml d'eau et on extrait le produit de la réaction par de l'éther. On recueille 200 mg de produit qui est cristallisé dans le méthanol. Il s'agit de la (vinyl)anilinecobaloxime (XXVII). (Trouvé: C, 47.02; H, 5.91; N, 16.81. $C_{17}H_{24}CoN_5O_4$ calc.: C, 46.89; H, 5.89; N, 17.11%.)

(2-Éthoxycarbonyl-1-méthylvinyl)anilinecobaloxime *trans* (XXIII). À une solution de 4 mmoles d'anilinecobaloxime(II) dans 15 ml d'éthanol, on ajoute 1.20 ml de NaOH (8 N) et 0.50 ml de tétrolate d'éthyle. Le mélange est agité en atmosphère d'hydrogène pendant deux heures. Le pH du milieu réactionnel est de 8. Le précipité orange formé est essoré et rincé avec de l'eau. On obtient 1.200 g de composé (XXIII) (60%). (Trouvé: C, 48.59; H, 6.12; N, 13.96. $C_{20}H_{30}CoN_5O_6$ calc.: C, 48.48; H, 6.66; N, 14.14%.) Spectre IR: $\nu(C=O)$ 1720 cm^{-1} (ester).

(1,2-Diméthoxycarbonylvinyl)pyridinecobaloxime *trans* (XXIV). Ce composé est préparé comme le précédent à partir de 0.05 ml d'acétylènedicarboxylate de méthyle. On obtient 120 mg (76%) de composé (XXIV) qui sont recristallisés dans un mélange méthanol/éther. (Trouvé: C, 44.47; H, 5.17; N, 13.71. $C_{19}H_{26}CoN_5O_8$ calc.: C, 44.61; H, 5.28; N, 13.69%.) Spectre IR: $\nu(C=O)$ 1710 et 1720 cm^{-1} (esters).

[2-(Trifluorométhyl)vinyl]pyridinecobaloxime *cis* (XXV). 806 mg de (chloro)pyridinecobaloxime(III) en suspension dans 70 ml de méthanol à 50% sont réduits à -10° par 250 mg de $NaBH_4$. La solution est saturée par un courant de 3,3,3-trifluoro-1-propyne. Après deux heures de réaction, il se forme un précipité orange-jaune qui est essoré. On recueille 380 mg (40%) de composé (XXV). (Trouvé: C, 41.46; H, 4.53; N, 15.11. $C_{16}H_{21}CoF_3N_5O_4$ calc.: C, 41.37; H, 4.31; N, 15.11%.)

(2-Éthoxycarbonyl-1-méthylvinyl)pyridinecobaloxime *cis* (XXVI). À 120 mg de (chloro)pyridinecobaloxime(III) dans 15 ml de méthanol, on ajoute à froid 60 mg de $NaBH_4$. Après 10 min on ajoute 0.05 ml de chlorocrotonate d'éthyle *cis* préparé selon réf. 18. Le mélange est agité à la température ordinaire pendant une heure. Le précipité formé est essoré et rincé par de l'eau. On obtient 100 mg de composé (XXVI) (68%). (Trouvé: C, 47.48; H, 5.78; N, 14.23. $C_{19}H_{28}CoN_5O_6$ calc.: C, 47.40; H, 5.82; N, 14.55%.) Spectre IR: $\nu(C=O)$ 1690 cm^{-1} (ester).

Les déplacements chimiques et les couplages des composés (XXIII)–(XXVII) sont rassemblés dans le Tableau 3.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Monsieur le Professeur E. Lederer pour l'intérêt qu'il a témoigné à ce travail et Madame J. Polonsky pour des discussions fructueuses. Nous remercions Monsieur Béranger et Madame Alais pour la mesure des spectres de masse et de RMN.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. BONNETT, *Chem. Rev.*, 63 (1963) 573; K. BERNHAUER, O. MÜLLER ET F. WAGNER, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 3 (1964) 200; F. M. HUENNEKENS. *Biological Oxidations*, Interscience Publishers, John Wiley 1968, p. 486.
- 2 E. L. SMITH, L. MERVYN, P. W. MUGGLETON, A. W. JOHNSON ET N. SHAW, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 112 (1964) 565; V. S. GUPTA ET F. M. HUENNEKENS, *Arch. Biochem. Biophys.*, 106 (1964) 527; R. BURNUTT, H. P. C. HOGENKAMP ET R. H. ABELES, *J. Biol. Chem.*, 241 (1966) 1483.
- 3 G. N. SCHRAUZER, E. DEUTSCH ET R. J. WINDGASSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2441; G. N. SCHRAUZER ET E. DEUTSCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3341.
- 4 J. W. COLLAT ET J. C. ABBOTT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2308.
- 5 P. K. DAS, H. A. O. HILL, J. M. PRATT ET R. J. P. WILLIAMS, *Biochim. Biophys. Acta*, 141 (1967) 644.
- 6 G. N. SCHRAUZER ET R. J. WINDGASSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1999.
- 7 K. N-V-DUONG ET A. GAUDEMER, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 473.
- 8 J. HALPERN, J. F. HARROD ET B. R. JAMES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5150.
- 9 G. N. SCHRAUZER ET R. J. WINDGASSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 143; G. N. SCHRAUZER ET J. W. SIBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1022.
- 10 C. O. GUSS ET H. R. WILLIAMS, *J. Org. Chem.*, 16 (1951) 1809.
- 11 G. E. COATES, M. L. H. GREEN ET K. WADE, *Organometallic Compounds*, Vol. 2, Methuen, London, 1968, p. 211; G. CALVIN ET G. E. COATES, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2008; J. CHATT ET B. L. SHAW, *J. Chem. Soc.*, (1962) 5075; J. CHATT, R. S. COFFEY, A. GOUGH ET D. T. THOMPSON, *J. Chem. Soc., A.* (1968) 190; R. P. A. SNEEDEN ET H. H. ZEISS, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7 (1968) 951; R. P. A. SNEEDEN ET H. H. ZEISS, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 713.
- 12 G. N. SCHRAUZER, J. W. SIBERT ET R. J. WINDGASSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6681.
- 13 D. A. HARBOURNE ET F. G. A. STONE, *J. Chem. Soc. A.*, (1968) 1765.
- 14 M. DUBECK ET R. A. SCHELL, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1757.
- 15 B. L. BOOTH ET R. G. HARGREAVES, *J. Chem. Soc. A.*, (1969) 2766.
- 16 W. G. FINNEGAN ET W. P. NORRIS, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 1139.
- 17 G. N. SCHRAUZER ET J. KOHNLE, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3056.
- 18 D. E. JONES, R. O. MORRIS, C. A. VERNON ET R. F. M. WHITE, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2349.

J. Organometal. Chem., 25 (1970) 231-242