

RÉACTIONS D'INSERTION D'OXYGÈNE MOLÉCULAIRE DANS LES LIAISONS COBALT-CARBONE D'ALLYL-, D'ALLÉNYL-, ET DE PROPARGYL-COBALOXIMES*

C. MERIENNE, C. GIANNOTTI et A. GAUDEMER

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS 91190, Gif sur Yvette (France)

(Reçu le 4 octobre 1972)

SUMMARY

The reaction of molecular oxygen with alkylcobaloximes $R-Co(dmgs)_2Py$ ($R = allyl, allenyl, propargyl$ or $alkenyl$) leads to the corresponding peroxy derivatives, $R-O-O-Co(dmgs)_2Py$.

In the case of allylcobaloximes partial or total isomerisation of the allyl radical occurs during the insertion. Allenyl- and propargyl-cobaloximes give, in each case, the corresponding propargyl dioxycobaloximes.

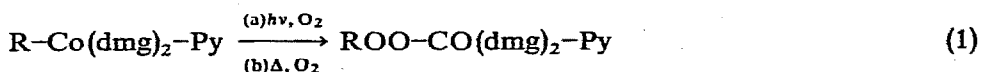
RÉSUMÉ

La réaction entre l'oxygène moléculaire et les alkylcobaloximes $R-Co(dmgs)_2Py$ ($R = allyl, allényl, propargyl$ ou $alcényle$) conduit aux dérivés peroxyés correspondants $R-O-O-Co(dmgs)_2Py$.

Dans le cas des allylcobaloximes, l'insertion d'oxygène s'accompagne le plus souvent d'une isomérisation partielle ou totale du radical allyle. Les allényl- et les propargyl-cobaloximes conduisent aux propargyldioxy-cobaloximes correspondantes.

INTRODUCTION

Dans de précédentes publications¹⁻⁴, nous avons décrit une nouvelle réaction d'insertion d'oxygène moléculaire dans les liaisons cobalt-carbone des alkylcobaloximes, eqn. (1). Cette réaction nécessite en général l'irradiation du produit par la lumière visible (a), mais dans certains cas peut se faire spontanément (b).



Dans le présent article nous présentons une extension de cette réaction à des cobaloximes portant divers groupements alkyles insaturés: allyl-, allényl-, et propargyl-cobaloximes**. Au cours de ce travail nous avons également étudié la réaction

* Cobaloxime: bis(diméthylglyoximate)cobalt(III).

** Une partie de ce travail a fait l'objet d'une communication au "V^e Congrès de Chimie Organométallique", Moscou, 16-21 Août 1971.

TABLEAU I
 DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (en ppm) DES PROTONS DES ALKYL- ET ALKYL-DIOXY-COBALOXIMES

| Composé | H_a | H_b | H_c | $H-C\equiv C-$ | CH_3 (dmg) | Pyridine ^a | | | Divers |
|---------|-------------------|------------------------|-------|--|--------------|-----------------------|---------|----------|--|
| | | | | | | α | β | γ | |
| (IA) | 2.29(d) | 5.56(m)-5.00(m) | | | 2.19(s) | 7.37 | 7.71 | 8.58 | |
| (IB) | 3.81(d) | 5.56(m)-5.00(m) | | | 2.30(s) | 7.22 | 7.63 | 8.40 | |
| (IIA) | 3.30(d) | 5.36(m) | | | 2.14(s) | 7.30 | 7.73 | 8.60 | -CH ₃ 1.16(d) |
| (IIB) | 3.47(d) | 5.41(m) | | | 2.27(s) | 7.15 | 7.60 | 8.33 | -CH ₃ 1.58(d) |
| (IIC) | 3.71(m) | 4.80-6.00 ^a | | | 2.27(s) | 7.15 | 7.60 | 8.33 | -CH ₃ 0.88(d) |
| (IIIA) | 2.11(d) | 5.46 ^a | | | 2.11(s) | 7.23 | 7.56 | 8.44 | -(CH ₂) ₂ - massif vers 1.50 et 2.10 |
| (IIIB) | 3.40(d) | 4.66-5.94 ^a | | | 2.26(s) | 7.23 | 7.64 | 8.35 | -(CH ₂) ₂ - massif vers 1.50 et 2.10 |
| (IIIC) | 3.74(d) | 4.77-6.17 ^a | | | 2.26(s) | 7.23 | 7.64 | 8.35 | |
| (IVA) | 2.40(d) | 4.96(t) | | | 2.06(s) | 7.24 | 7.62 | 8.51 | CH ₃ (cis) 1.20(s) CH ₃ (trans) 1.12(s) |
| (IVC) | | 4.80-5.81 ^a | | | 2.28(s) | 7.18 | 7.57 | 8.28 | CH ₃ 1.00 |
| (VA) | 2.53(d) | 6.22 ^a | | | 2.02(s) | 7.20 | 7.60 | 8.54 | C ₆ H ₅ 7.20 ^a |
| (VB) | 3.96(d) | 6.14-6.42 ^a | | | 2.26(s) | 7.24 | 7.60 | 8.35 | C ₆ H ₅ 7.24 ^a |
| (VIA) | | | | H _a : 4.90(m) H _b : 4.52(d) | 2.18(s) | 7.36 | 7.75 | 8.56 | |
| (VIB) | 3.91(d) | | | | 2.31(s) | 7.25 | 7.71 | 8.37 | |
| (VIA) | | | | H _a : 4.88(m) H _b : 5.11 | 2.13(s) | | | | |
| (VIB) | 3.93 | | | | 2.13(s) | 7.34 | 7.71 | 8.51 | CH ₃ - 1.20 |
| (VIIA) | | | | 4.75(m) | 2.26(s) | 7.20 | 7.61 | 8.30 | CH ₃ - 1.15 |
| (VIIIB) | | | | | 2.10(s) | 7.31 | 7.67 | 8.64 | 1.24 |
| (IXA) | | | | 4.86(m) | 2.26(s) | 7.12 | 7.62 | 8.34 | CH ₃ - 1.18 |
| (IXB) | | | | | 2.10(s) | 7.26 | 7.63 | 8.58 | CH ₃ - 1.24 |
| (XA) | | | | 4.82(s) | 2.16(s) | 7.21 | 7.66 | 8.35 | CH ₃ - 1.19 |
| (XB) | | | | | 2.10(s) | 7.24 | 7.60 | 8.57 | -(CH ₂) ₂ - 1.53 ^a |
| (XIA) | 1.88(q) | | | | 2.26(s) | 7.24 | 7.46 | 8.40 | -(CH ₂) ₂ - 1.44 ^a |
| (XIB) | 3.85(q) | | | | 2.13(s) | 7.25 | 7.63 | 8.54 | CH ₃ 1.48(t) |
| (XIIA) | 2.10(s) | | | | 2.32(s) | 7.18 | 7.58 | 8.28 | CH ₃ 1.73(t) |
| (XIIIB) | 4.11(s) | | | | 2.10(s) | 7.27 | 7.54 | 8.56 | C ₆ H ₅ 7.27 ^a |
| (XIIIA) | 1.47 ^a | 4.93-5.73 ^a | | | 2.35(s) | 7.27 | 7.60 | 8.20 | C ₆ H ₅ 7.27 ^a |
| (XIIIB) | 3.28 ^a | 4.93-5.73 ^a | | | 2.10(s) | 7.30 | 7.65 | 8.58 | -(CH ₂) ₃ - 1.47 ^a |
| (XIVA) | 1.62(d) | 5.62(s) | | | 2.21(s) | 7.17 | 7.61 | 8.31 | (CH ₂) ₃ 1.24-1.88 ^a |
| (XIVB) | 3.15(d) | 5.72(s) | | | 2.08(s) | 7.22 | 7.66 | 8.55 | CH ₂ du cycle ^a 1.5-2.0 |
| | | | | | 2.29(s) | 7.22 | 7.66 | 8.40 | CH ₂ du cycle 1.5-2.0 |

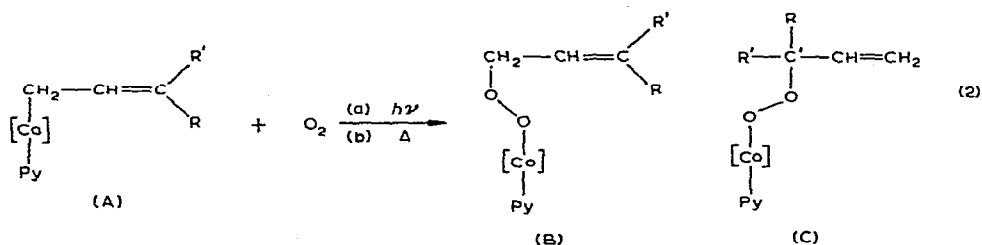
^a Multiplet centré à.

de cobaloximes possédant des groupes R insaturés susceptibles de subir des réactions de cyclisation: l'hexényl-5 cobaloxime et la cycloheptényl-4 méthylcobaloxime.

Cette étude a été entreprise pour montrer la généralité de la réaction d'insertion d'oxygène dans les liaisons cobalt-carbone des alkylcobaloximes, et également pour voir si certains de ces groupements se réarrangeraient en cours de réaction, la nature et l'importance de ces réarrangements pouvant apporter des informations sur le mécanisme de la réaction.

I. ALLYLCOBALOXIMES

Les allylcobaloximes réagissent très facilement avec l'oxygène moléculaire, même en l'absence de lumière^{1b}. L'insertion d'oxygène dans la liaison cobalt-carbone de ces composés conduit aux composés peroxydiques (B) ou (C), eqn. (2), ou au mélange de ces deux complexes. Leur structure a été déduite de leur spectre de RMN.



(I) R = R' = H

(II) R = H R' = CH₃

(III) R = H R' = -(CH₂)₃-CH=CH₂

(IV) R = R' = CH₃

(V) R = H R' = C₆H₅

Les composés du type (B) sont caractérisés par la présence dans leur spectre de RMN (Tableau 1) entre δ 3.40 et δ 4.00 ppm d'un doublet dû à la résonance du méthylène en α de l'oxygène. Les composés du type (C) sont caractérisés par l'apparition d'un multiplet complexe situé entre δ 4.70 et δ 6.00 ppm caractéristique d'un groupement vinyle.

Dans le cas de l'allylcobaloxime (IA) le produit de réaction est l'allyldioxy-cobaloxime (IB). Avec la crotylcobaloxime (IIA) la réaction conduit à un mélange de deux produits isomères (IIB) et (IIC), qui n'ont pu être séparés; néanmoins, le spectre de RMN du mélange permet de déterminer la proportion de chacun des isomères en faisant le rapport des courbes d'intégration du méthyle vinylique de (IIB) (δ 1.58 ppm) et du méthyle allylique de (IIC) (δ 0.88 ppm). La composition de ce mélange varie sensiblement avec la température (Tableau 2a): la proportion de l'isomère (IIC) augmente avec la température, que l'insertion soit photochimique ou thermique.

Comme la crotylcobaloxime (IIA), l'octadiényl-2,7 cobaloxime (IIIA) conduit par réaction avec l'oxygène à un mélange de deux produits isomères (IIIB) et (IIIC) non séparables dont la composition varie également avec la température (Tableau 2b).

La diméthylallylcobaloxime (IVA) et la cinnamylcobaloxime (V) ne donnent par contre qu'un seul produit de réaction: dans le premier cas il s'agit du composé peroxydique totalement réarrangé (IVC) tandis que dans le second cas le produit unique est la cinnamyldioxy-cobaloxime (VB).

TABLEAU 2a

COMPOSITION DU MÉLANGE DES COMPOSÉS (IIB) ET (IIC) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

| | <i>Insertion thermique</i> | | | | | <i>Insertion photochimique</i> | | |
|---------|----------------------------|------|------|------|------|--------------------------------|-------|-----|
| | 22°C | 30°C | 35°C | 46°C | 55°C | -40°C | -10°C | 0°C |
| % (IIB) | 16 | 25 | 30 | 40 | 45 | 15 | 35 | 40 |
| % (IIC) | 84 | 75 | 70 | 60 | 55 | 85 | 65 | 60 |

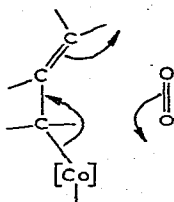
TABLEAU 2b

COMPOSITION DU MÉLANGE DES COMPOSÉS (IIIB) ET (IIIC) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

| | <i>Insertion thermique</i> | | <i>Insertion photochimique</i> | |
|----------|----------------------------|------|--------------------------------|-----|
| | 25°C | 50°C | -10°C | 0°C |
| % (IIIB) | 5 | 30 | 25 | 35 |
| % (IIIC) | 95 | 70 | 75 | 65 |

Ces résultats montrent que: (1) la réaction photochimique et la réaction thermique conduisent aux mêmes produits ou aux mêmes mélanges de produits isomères; (2) l'importance du réarrangement allylique varie notablement avec la nature du groupement allyle lié au cobalt ce qui exclut que la réaction d'insertion d'oxygène dans la liaison cobalt-carbone des allylcobaloximes s'effectue par un mécanisme concerté à six centres (Schéma I).

SCHÉMA I



II. ALLENYL- ET PROPARGYL-COBALOXIMES

Des réarrangements de groupements alkyles ont également été observés au cours de la réaction photochimique des allénylcobaloximes avec l'oxygène moléculaire.

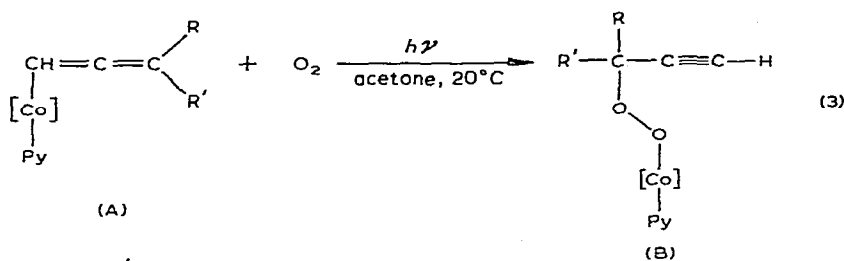
Les composés (VIA) et (XA)⁵⁻⁶ se peroxydent uniquement par voie photochimique (chauffés pendant plusieurs heures à 100°C en présence d'oxygène, ils sont récupérés inchangés); par contre quand ils sont irradiés par la lumière visible en présence d'oxygène, ils conduisent aux composés peroxydés (VIB) à (XB), dont les spectres de RMN (Tableau 1) et IR (Tableau 3) sont en accord avec les structures proposées.

TABLEAU 3

 ABSORPTION IR (cm^{-1}) DES ALLÉNYL-, PROPARGYL- ET PROPARGYLDIOXY-COBALOXIMES

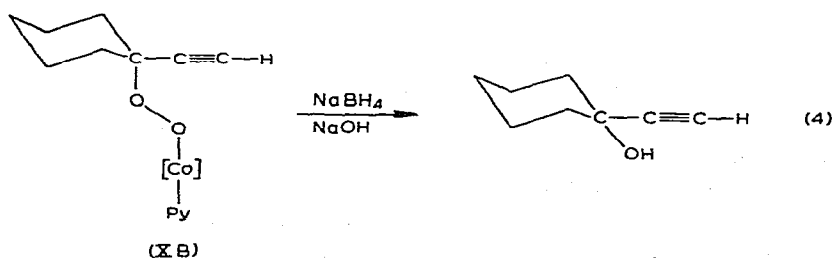
| Composé | cm^{-1} | Composé | cm^{-1} |
|----------|------------------|----------|------------------|
| (VIA) | 1910 | (VIB) | 2100 3310 |
| (VIIA) | 1910 | (VIIB) | 2110 |
| (VIII A) | 1910 | (VIII B) | 3310 |
| (IXA) | 1915 | (IXB) | 2120 |
| (XA) | 1915 | (XB) | 3300 |
| (XIA) | 2195 | (XIB) | |
| (XIIA) | | (XIIB) | 2195 |

En effet sur les spectres IR on observe la disparition des bandes de vibration de valence du groupement allénique situées vers $1910\text{--}1915\text{ cm}^{-1}$ et l'apparition vers $2110\text{--}2120\text{ cm}^{-1}$ de bandes caractéristiques du groupement éthyne. D'autre part, sur les spectres de RMN des produits peroxydés on relève la présence vers $\delta\ 2.10\text{--}2.20$ ppm d'un singulet dû à la résonance d'un proton acétylénique.



- (VI) $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$
 (VII) $\text{R} = \text{H} \quad \text{R}' = \text{CH}_3$
 (VIII) $\text{R} = \text{CH}_3 \quad \text{R}' = \text{CH}_3$
 (IX) $\text{R} = \text{CH}_3 \quad \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$
 (X) $\text{R}, \text{R}' = -(\text{CH}_2)_5-$

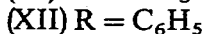
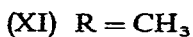
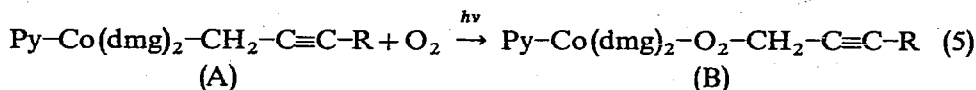
Une preuve supplémentaire de la structure de ces composés a été fournie par la réduction par le borohydrure de sodium du composé (XB) en 1-éthynyl-1-cyclohexanol.



Nous avons observé d'autre part que l'irradiation en l'absence d'oxygène d'allénylcobaloximes n'isomérise pas le complexe de départ; par conséquent le ré-

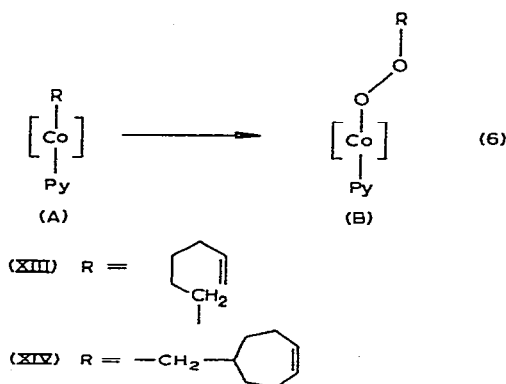
arrangement rétropropargylique ne précède pas l'insertion d'oxygène mais doit être concerté avec celle-ci.

Les propargyldioxcobaloximes peuvent également être obtenues à partir des propargylcobaloximes⁶. Celles-ci insèrent l'oxygène uniquement en présence de lumière visible. Les structures des propargylcobaloximes et celles de leurs dérivés peroxydés ont été déterminés par RMN (Tableau 1) et IR (Tableau 3).



Dans leurs spectres de RMN, le groupement méthylène qui résonne vers δ 2 ppm pour le produit de départ, est fortement déplacé vers les champs faibles ($\delta \sim 4$ ppm), ce qui est en accord avec la formule proposée³.

Dans le cas des allényl- et des propargyl-cobaloximes, il semble que la réaction ne se déroule pas non plus selon un mécanisme concerté à six centres qui conduirait pour les propargylcobaloximes à un peroxyde allénique. Par contre il serait raisonnable de postuler la formation, lors de la photolyse des deux types de produits, d'un intermédiaire propargylique commun, dont il n'a pas été possible de préciser la nature ionique ou radicalaire.



Afin précisément de déterminer si les intermédiaires qui pourraient être formés au cours de l'insertion d'oxygène dans la liaison cobalt-carbone des alkylcobaloximes avaient un caractère radicalaire ou cationique nous avons étudié la photolyse en présence d'oxygène de deux cobaloximes : l'hexényl-5 pyridinatocobaloxime (XIII A) et la cycloheptényl-4 méthylpyridinatocobaloxime (XIV A)*. L'irradiation du composé (XIII A) en solution dans le chloroforme, et en présence d'oxygène conduit à la formation du complexe peroxydique correspondant (XIII B), qui est le seul produit de la réaction. Or il est bien connu⁷ que le radical hexényl-5 se cyclise très rapidement pour donner du méthylcyclopentane, l'hydrogène supplémentaire provenant du solvant. Si au cours de la photolyse il se forme intermédiairement un radical on

* L'étude de la photolyse sans oxygène de ces deux cobaloximes fera l'objet d'une publication ultérieure.

devrait obtenir, dans le cas de l'hexényl-5 cobaloxime (XIIIA), du méthylcyclopentane comme produit prépondérant de la réaction, ce qui n'est pas le cas.

Ce résultat ne permet pas d'exclure formellement un mécanisme radicalaire : toutefois si la rupture de la liaison Co-C est homolytique, la vitesse de réaction du radical R· formé avec l'oxygène doit être supérieure à celle de la cyclisation, c'est-à-dire 10^5 sec^{-1} ^{7a}. Notons également qu'il n'a pas été possible de détecter par RPE de signaux provenant soit d'un radical organique R·, soit d'un complexe du cobalt (II)³.

D'autre part, l'irradiation de la cycloheptényl-4 méthylcobaloxime en solution dans le méthanol, conduit, en présence d'oxygène, au complexe (XIVB) résultant de l'insertion d'une molécule d'oxygène dans la liaison cobalt-carbone, sans réarrangement de la partie organique. Le spectre de RMN indique que ce composé est le produit unique de la réaction. Or plusieurs auteurs⁸ ont montré que la solvolysé du brosylate de cycloheptényl-4 méthyle est beaucoup plus rapide que celle du composé saturé correspondant, et qu'elle conduit à un dérivé bicyclo [3.2.1] octanique. Ce comportement anormal a été attribué à la formation intermédiaire d'un cation stabilisé par participation des électrons π de la double liaison. Si au cours de la photolyse en présence d'oxygène du composé (XIVA) il y avait formation d'un carbocation, la réaction aurait dû fournir des composés bicyclo [3.2.1] octaniques, ce qui n'est pas le cas. En conséquence, il ne semble pas non plus qu'il se forme de carbocation libre au cours de la réaction.

CONCLUSION

Le fait que les réactions thermiques et photochimiques, dans le cas des benzylcobaloximes³ et des allylcobaloximes conduisent aux mêmes composés ou aux mêmes mélanges de composés, suggère fortement que ces deux réactions procèdent suivant des mécanismes voisins.

L'insertion d'oxygène ne se ferait pas dans des états excités du complexe ou de l'oxygène inaccessibles par voie thermique, mais dans un état vibrationnel élevé de l'état fondamental du complexe qui peut être atteint soit thermiquement, soit par relaxation de l'état excité de la molécule vers son état fondamental. Celui-ci serait d'énergie plus faible pour les benzyl- et allyl-cobaloximes² que pour les autres alkylcobaloximes, ce qui expliquerait la facile insertion d'oxygène dans la liaison Co-C de ces dérivés.

D'autre part les résultats obtenus avec l'hexényl-5 et la cycloheptényl-5 méthylcobaloxime (XIIIA) et (XIVA) rendent peu probable un mécanisme où la rupture totale de la liaison cobalt-carbone des alkylcobaloximes précèdent l'insertion d'oxygène. Il semble plus vraisemblable d'envisager pour cette réaction un mécanisme concerté dont il reste à préciser l'état de transition.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de RMN ont été mesurés sur les spectromètres Varian A 60A et T60 et Perkin-Elmer R12, en solution dans le chloroforme deutérié. Les déplacements chimiques δ des protons sont exprimés en ppm par rapport à la raie du tétraméthylsilane. Les spectres IR sont enregistrés en solution dans le chloroforme sur un appareil Perkin-Elmer 257.

Le chlorure de cinnamyle a été synthétisé par la méthode de Meisenheimer⁹.

Les halogénures propargyliques ont été préparés par la méthode de Hennion et Boisselle¹⁰, à l'exception du 1-bromo-2-butyne et du 1-bromo-3-phényl-2-propyne qui nous ont été donnés par M. J. L. Roustan que nous remercions sincèrement.

Le bromo-1-hexène-5 a été préparé selon la méthode de Kirrmann¹¹ et le brosylate de cycloheptényl-4-méthyle par le procédé Tipson¹².

Les autres réactifs sont tous des produits commerciaux*.

Les alkyldipyridinatocobaloximes ont été préparées en faisant réagir de la cobaloxime sur les halogénures d'alkyle correspondants selon les méthodes décrites^{5,6,13}.

La diméthyl-3,3-allylcobaloxime (IVA) et la cycloheptényl-4-méthylcobaloxime (XIVA) ont été obtenues par action de la cobaloxime (I) respectivement sur l'isoprène et sur le brosylate de cycloheptényl-4-méthyle.

Insertion thermique²

Les allyldioxy-cobaloximes ont été obtenues thermiquement en agitant vigoureusement à l'air ou en atmosphère d'oxygène pur, à l'abri de la lumière, des solutions d'allylcobaloximes dans divers solvants organiques (CHCl_3 , CH_3COCH_3 , CH_3OH , ...); chaque réaction a été effectuée sur 150 mg de produit dans 25 ml de solvant. Lorsque la réaction est conduite en atmosphère d'oxygène pur les rendements sont pratiquement quantitatifs. (Rdt. moyen 80%). Les produits ont été purifiés par chromatographie sur plaque de gel de silice.

TABLEAU 4

ANALYSES CENTÉSIMALES DES ALCOYLCOBALOXIMES

| Composés | Formule brute | Calculé (%) | | | Trouvé (%) | | |
|----------|--|-------------|------|-------|------------|------|-------|
| | | C | H | N | C | H | N |
| (IA) | $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{CoN}_5\text{O}_4$ | 46.94 | 5.87 | 17.13 | 46.96 | 5.98 | 17.02 |
| (IIA) | $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{CoN}_5\text{O}_4$ | 47.88 | 6.25 | 16.82 | 48.16 | 6.16 | 16.81 |
| (IIIA) | $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{CoN}_5\text{O}_4$ | 52.83 | 6.70 | 14.67 | 52.74 | 6.39 | 14.67 |
| (IVA) | $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{CoN}_5\text{O}_4$ | 49.32 | 6.40 | 16.01 | 49.11 | 6.48 | 15.75 |
| (VA) | $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{CoN}_5\text{O}_4$ | 54.43 | 5.77 | 14.43 | 54.31 | 6.00 | 15.04 |
| (VIA) | $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{CoN}_5\text{O}_4$ | 47.17 | 5.40 | 17.19 | 46.98 | 5.59 | 17.04 |
| (VIIA) | $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{CoN}_5\text{O}_4$ | 48.45 | 5.70 | 16.62 | 48.34 | 5.55 | 16.45 |
| (VIIIA) | $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{CoN}_5\text{O}_4$ | 49.65 | 5.97 | 16.09 | 49.86 | 6.05 | 16.12 |
| (IXA) | $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{CoN}_5\text{O}_4$ | 50.78 | 6.23 | 15.59 | 50.63 | 6.09 | 15.33 |
| (XA) | $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{CoN}_5\text{O}_4$ | 53.05 | 6.31 | 14.73 | 52.56 | 6.40 | 14.50 |
| (XIA) | $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{CoN}_5\text{O}_4$ | 47.55 | 5.59 | 16.31 | 47.56 | 5.60 | 16.28 |
| (XIIA) | $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{CoN}_5\text{O}_4$ | 52.69 | 5.58 | 13.97 | 52.54 | 5.33 | 14.05 |
| (XIIIA) | $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{CoN}_5\text{O}_4$ | 50.55 | 6.65 | 15.52 | 50.85 | 6.70 | 15.57 |
| (XIVA) | $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{CoN}_5\text{O}_4$ | 52.83 | 6.70 | 14.67 | 52.63 | 6.74 | 14.60 |

* Nous remercions la Société Desmarais Frères (Sodechimie) de nous avoir offert un échantillon de 1-éthynyl-1-cyclohexanol.

TABLEAU 5

ANALYSES CENTÉSIMALES DES ALCOYLDIOXYCOBALOXIMES

| Composés | Formule brute | Calculé (%) | | | Trouvé (%) | | |
|------------------|-----------------------------------|-------------|------|-------|------------|------|-------|
| | | C | H | N | C | H | N |
| (IB) | $C_{16}H_{24}CoN_5O_6$ | 43.53 | 5.44 | 15.87 | 42.97 | 5.42 | 15.59 |
| (IIB) et (IIC) | $C_{17}H_{26}CoN_5O_6$ | 43.12 | 5.49 | 14.89 | 42.66 | 5.51 | 14.88 |
| (IIIB) et (IIIC) | $C_{21}H_{32}CoN_5O_6$ | 52.92 | 5.65 | 14.14 | 53.26 | 5.48 | 13.97 |
| (IVC) | $C_{18}H_{28}CoN_5O_6$ | 46.05 | 5.97 | 14.92 | 45.83 | 6.02 | 14.78 |
| (VB) | $C_{22}H_{28}CoN_5O_6$ | 51.06 | 5.41 | 13.58 | 50.77 | 5.62 | 13.83 |
| (VIB) | $C_{16}H_{22}CoN_5O_6$ | 43.73 | 5.01 | 15.94 | 43.27 | 5.25 | 16.00 |
| (VIIB) | $C_{17}H_{24}CoN_5O_6$ | 45.03 | 5.29 | 15.44 | 44.43 | 5.20 | 15.40 |
| (VIIIB) | $C_{18}H_{26}CoN_5O_6$ | 46.25 | 5.56 | 14.97 | 46.14 | 5.89 | 14.72 |
| (IXB) | $C_{19}H_{28}CoN_5O_6$ | 47.40 | 5.82 | 14.55 | 47.72 | 5.52 | 14.81 |
| (XB) | $C_{21}H_{30}CoN_5O_6$ | 49.69 | 5.91 | 13.88 | 49.46 | 5.97 | 13.86 |
| (XIB) | $C_{17}H_{24}CoN_5O_6$ | 45.03 | 5.29 | 15.45 | 45.38 | 5.37 | 15.71 |
| (XIIB) | $C_{22}H_{26}CoN_5O_6 \cdot H_2O$ | 47.27 | 4.87 | 13.13 | 47.01 | 4.86 | 13.56 |
| (XIIIB) | $C_{19}H_{30}CoN_5O_6 \cdot H_2O$ | 45.50 | 6.00 | 14.00 | 45.45 | 6.01 | 13.85 |
| (XIVB) | $C_{21}H_{32}CoN_5O_6 \cdot H_2O$ | 47.81 | 6.45 | 13.28 | 46.87 | 6.11 | 13.48 |

*Insertion photochimique*²

Les peroxydes obtenus par voie photochimique, ont été préparés en irradiant, dans des cellules en pyrex munies d'un diffuseur à oxygène, des solutions de 100 mg dans 200 ml des mêmes solvants organiques. La lumière est produite par deux lampes à filament de tungstène de 1000 W chacune, et elle est filtrée par une solution de sulfate de cuivre.

Les réactions sont suivies par chromatographie sur couches minces. Les produits de réaction ont été isolés et purifiés comme précédemment (Rdt. moyen 70%).

Réduction de l'éthynyl-1 cyclohexanedioxycovaloxime

A une solution de 0.5 mole (250 mg) d'éthynyl-1 cyclohexanedioxycovaloxime (XB) dans 25 ml de méthanol, sous atmosphère inerte, on ajoute 100 mg de borohydrure de sodium (2.6 mmole). On agite pendant 45 min puis on ajoute 20 ml d'eau et on extrait ensuite à l'éther de pétrole. Après séchage et évaporation de l'éther de pétrole, on purifie le produit par chromatographie sur colonne. On récupère 38 mg de produit cristallisé blanc, F. 27°C (Echantillon authentique: F. 27°C) qui présente le même spectre de RMN que l'éthynyl-1-cyclohexanol-1.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 (a) C. Giannotti, A. Gaudemer et C. Fontaine, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 3209; (b) K. N. V. Duong, C. Fontaine, C. Giannotti et A. Gaudemer, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 1187.
- 2 C. Fontaine, K. N. V. Duong, C. Merienne, A. Gaudemer et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 167.
- 3 C. Giannotti, B. Septe et D. Benlian, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) C5.
- 4 C. Giannotti, C. Fontaine et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 371.
- 5 M. D. Johnson et C. Mayle, *Chem. Commun.*, (1969) 192.
- 6 J. P. Collmann, J. N. Cawse et J. W. Kang, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2574.

- 7 (a) M. Julia, *Acc. Chem. Res.*, 4 (1971) 386; (b) M. K. Tonéy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3483; (c) J. K. Kochi et P. J. Krusie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3940.
- 8 G. Le Ny, *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. C.*, 251 (1960) 1526; C. Chuit, F. Colard et H. Felkin, *Chem. Commun.*, (1966) 118; H. Felkin, G. Le Ny, C. Lion, W. D. K. Macrosson, J. Martin et W. Parker, *Tetrahédon Lett.*, (1966) 157.
- 9 J. Meisenheimer et J. Link, *Ann.*, 474 (1930) 211.
- 10 G. F. Hennion et A. P. Boiselle, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 725.
- 11 M. A. Kirmann, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 39 (1926) 698.
- 12 F. R. Tipson, *J. Org. Chem.*, 9 (1944) 235.
- 13 G. N. Schrauzer, *Inorg. Synth.*, 11 (1968) 61.