

INSERTIONS PHOTOCHEMIQUE ET SPONTANÉE D'OXYGÈNE DANS LES LIAISONS COBALT-CARBONE DES ALCOYLCOBALOXIMES*

C. FONTAINE, K. N. V. DUONG, C. MERIENNE, A. GAUDEMER et C. GIANNOTTI

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

(Reçu le 22 novembre 1971)

SUMMARY

Some alkyl(pyridinato)cobaloximes irradiated with visible light insert molecular oxygen into the cobalt-carbon bond to give stable peroxidic compounds: the alkyldioxcobaloximes. This insertion reaction also occurs without light with alkylcobaloximes having a cobalt-carbon bond in a benzylic position.

RÉSUMÉ

Certaines alcoyl(pyridinato)cobaloximes irradiées par la lumière visible insèrent l'oxygène moléculaire dans la liaison cobalt-carbone pour donner des composés peroxydiques stables: les alcoyldioxcobaloximes. Cette réaction d'insertion a également lieu en l'absence de lumière dans le cas d'alcoylcobaloximes ayant une liaison cobalt-carbone en position benzylique.

INTRODUCTION

La fixation d'oxygène par les complexes du cobalt divalent et du cobalt trivalent¹⁻⁸ a suscité un intérêt croissant. Il a été possible, en faisant varier les conditions expérimentales et la nature du complexe utilisé, d'isoler des produits d'addition 1,2 de l'oxygène et du cobalt(II) ou (III); Jaselskis et Diehl⁹ ont aussi mis en évidence un produit d'addition de la vitamine B₁₂, et de l'oxygène dont la structure a été établie d'une part par Bayston et coll.³ et d'autre part par Schrauzer et Lee⁷: ce complexe peroxy peut être préparé aussi à partir de la vitamine B_{12a} et peut être considéré comme un dérivé d'addition 1/1.

On sait par ailleurs que l'oxygène a une influence sur la vitesse de la photolyse des complexes du cobalt(III) possédant une liaison cobalt-carbone σ . En particulier, Pratt¹⁰⁻¹¹ et Costa¹² signalent que la photolyse des alcoylcobalamines et de certains composés modèles est considérablement accélérée par la présence d'oxygène, ce qui suggère la formation d'un produit d'addition irréversible entre l'oxygène et des entités radicalaires qui pourraient se former lors de la photolyse.

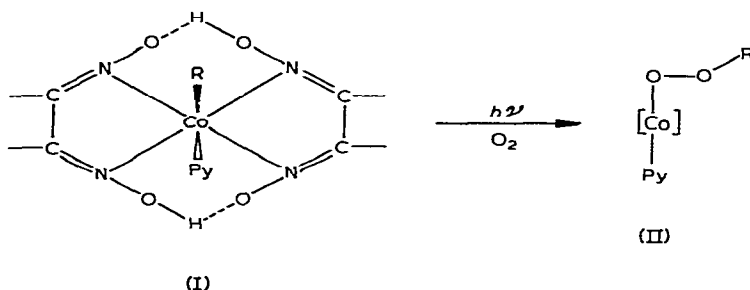
Dans la présente publication nous montrons que certaines alcoylcobalo-

* Publications et communications préliminaires, voir références 13-16.

ximes (I), irradiées par de la lumière visible, fixent l'oxygène moléculaire pour donner des composés peroxydiques stables, les alcoyldioxyacobaloximes. Cette réaction d'insertion a également lieu en l'absence de lumière dans le cas de certaines alcoylcobaloximes.

INSERTION PHOTOCHIMIQUE D'OXYGÈNE MOLÉCULAIRE

Les alcoyl(pyridinato)cobaloximes (Ia)–(Ii) synthétisées suivant les méthodes décrites par Schrauzer et coll.¹⁷ ont été irradiées en solution dans le chloroforme, le chlorure de méthylène ou l'acétone par de la lumière visible en présence d'oxygène. La lumière, produite par un système composé de deux lampes à filament de tungstène, est filtrée par une solution de sulfate de cuivre¹⁸. Les alcoylcobaloximes dissoutes dans le solvant à la concentration de 10^{-3} mole/litre sont de couleur jaune-



R = (a) $-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}_3$, (b) $-n\text{-C}_3\text{H}_7$, (c) $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, (d) $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,

(e) $-n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, (f) , (g) , (h) , (i) $\text{CH}_3-\underset{|}{\text{CH}}-\text{CO}_2-\text{CH}_3$

orangé. La solution vire au cours de l'irradiation au brun roux. Les réactions effectuées, selon les cas, entre -20° et 0° pendant deux à trois heures sont suivies par couches minces. Au bout de trois heures, les complexes (I) sont complètement transformés en alcoyldioxy(pyridinato)cobaloximes (IIa)–(IIi) qui sont purifiées par chromatographie puis cristallisées d'abord dans le mélange chloroforme/éther puis dans le méthanol. Ces composés se présentent sous la forme de cristaux brun-noir ou roux, la couleur variant avec le groupement alcoyle.

INSERTION THERMIQUE D'OXYGÈNE MOLÉCULAIRE

Plus récemment en étudiant cette réaction d'insertion d'oxygène sur les alcoylcobaloximes (IIIa)–(IIIo) possédant une liaison cobalt-carbone en position benzylique, nous avons observé l'insertion d'oxygène moléculaire en l'absence de lumière avec formation des complexes peroxy correspondants (IVa)–(IVo)^{15,16}.

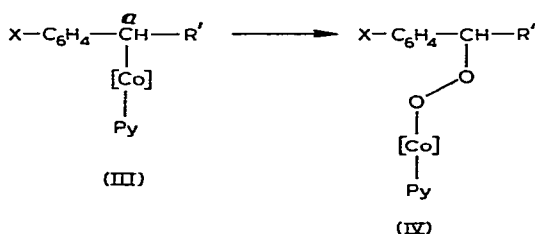
Les complexes (IIIa)–(IIIo) ont été préparés par l'addition de la pyridinato-cobaloxime (I) aux styrènes appropriés¹⁷. La préparation de l'hydroxy-2-phényl-1-éthyl(pyridinato)cobaloxime (IIIi) a été précédemment décrite¹⁹. Les complexes

TABLEAU 1

ANALYSES DES ALCOYL(PYRIDINATO)COBALOXIMES NOUVELLES

Composé	Formule brute	Analyse calc. (trouvé) (%)		
		C	H	N
(If)	$C_{19}H_{30}CoN_5O_4$	50.55 (50.47)	6.65 (6.94)	15.51 (15.17)
(Ii)	$C_{17}H_{26}CoN_5O_6$	44.83 (44.63)	5.71 (5.88)	15.38 (15.52)
(IIIb)	$C_{21}H_{28}CoN_5O_4$	53.27 (52.95)	5.96 (5.95)	14.79 (14.84)
(IIIc)	$C_{21}H_{26}CoN_5O_4F$	51.42 (51.26)	5.51 (5.59)	14.28 (14.38)
(IIId)	$C_{21}H_{26}CoN_5O_4Cl \cdot H_2O$	48.00 (48.50)	5.14 (5.09)	13.33 (13.19)
(IIIe)	$C_{21}H_{26}CoN_5O_4Br$	45.65 (45.40)	4.71 (4.74)	12.68 (12.90)
(IIIf)	$C_{22}H_{30}CoN_5O_5 \cdot H_2O$	50.67 (50.61)	5.73 (5.76)	13.43 (14.44)
(IIIg)	$C_{22}H_{30}CoN_5O_4$	54.20 (53.86)	6.16 (6.11)	14.37 (14.83)
(IIIh)	$C_{21}H_{26}CoN_5O_4Cl$	49.72 (49.77)	5.32 (5.25)	13.82 (14.11)
(IIIi)	$C_{21}H_{26}CoN_5O_4Br$	45.65 (45.56)	4.71 (4.85)	12.68 (12.48)
(IIIj)	$C_{21}H_{26}CoN_5O_4F$	51.42 (51.40)	5.51 (5.57)	14.28 (14.01)
(IIIIn)	$C_{22}H_{30}CoN_5O_4$	54.20 (53.69)	6.16 (6.15)	14.36 (14.29)

peroxo (IVa)–(IVb) sont obtenus avec des rendements quantitatifs et sont identiques à ceux préparés par réaction photochimique effectuée à -40° dans $CHCl_3$.



- | | | |
|-----------------------|--------------------------|------------------------|
| (a) $X=H, R'=H$ | (f) $X=p-OCH_3, R'=CH_3$ | (k) $X=o-Br, R'=CH_3$ |
| (b) $X=H, R'=CH_3$ | (g) $X=p-CH_3, R'=CH_3$ | (l) $X=H, R'=CH_2OH$ |
| (c) $X=p-F, R'=CH_3$ | (h) $X=m-Cl, R'=CH_3$ | (m) $X=H, R'=CH_2OAc$ |
| (d) $X=p-Cl, R'=CH_3$ | (i) $X=m-Br, R'=CH_3$ | (n) $X=H, R'=CD_2OH$ |
| (e) $X=p-Br, R'=CH_3$ | (j) $X=m-F, R'=CH_3$ | (o) $X=H, R'=CH_2CH_3$ |

STRUCTURE DES ALCOYLDIOXY(PYRIDINATO)COBALOXIMES

La structure des complexes peroxydiques (II), (IV) et (X) a été déduite de leurs propriétés chimiques et spectroscopiques.

TABLEAU 2

ANALYSES DES ALCOYLDIOXY(PYRIDINATO)COBALOXIMES

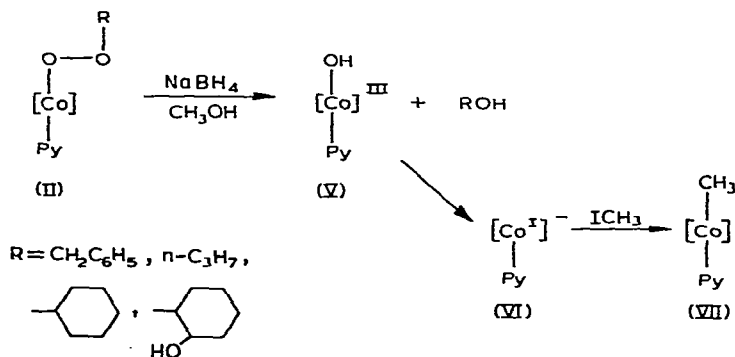
Composé	Formule brute	Analyse calc. (trouvé) (%)			
		C	H	N	Co
(IIa)	$C_{15}H_{24}CoN_5O_6$	41.25 (41.28)	6.20 (5.51)	16.25 (15.97)	
(IIb)	$C_{16}H_{26}CoN_5O_6$	43.34 (43.20)	5.87 (5.89)	15.80 (15.46)	
(IIc)	$C_{16}H_{26}CoN_5O_6$	43.34 (43.58)	5.87 (5.88)	15.80 (16.01)	13.30 (13.07)
(IId)	$C_{17}H_{28}CoN_5O_6$	44.64 (44.48)	6.11 (6.06)	15.31 (15.11)	12.91 (12.85)
(IIe)	$C_{18}H_{30}CoN_5O_6$	45.80 (45.63)	6.35 (6.49)	14.89 (15.05)	12.55 (12.71)
(IIf)	$C_{19}H_{30}CoN_5O_6 \cdot 2H_2O$	43.96 (43.98)	6.16 (5.67)	13.49 (13.76)	11.86 (11.89)
(IIg)	$C_{19}H_{30}CoN_5O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	44.88 (44.69)	6.10 (5.92)	13.75 (14.15)	11.60 (11.26)
(IIh)	$C_{18}H_{28}CoN_5O_7$	43.72 (43.67)	5.66 (5.73)	14.17 (14.13)	11.88 (10.64)
(IVb)	$C_{21}H_{28}CoN_5O_6$	49.90 (49.86)	5.54 (5.55)	13.86 (13.89)	
(IVc)	$C_{21}H_{26}CoN_5O_6F$	48.18 (48.01)	5.16 (5.25)	13.38 (13.48)	
(IVd)	$C_{21}H_{26}CoN_5O_6Cl$	47.70 (46.50)	4.82 (4.95)	12.97 (12.79)	
(IVe)	$C_{21}H_{26}CoN_5O_6Br$	43.15 (43.11)	4.47 (4.59)	11.98 (11.97)	
(IVf)	$C_{22}H_{30}CoN_5O_7$	49.25 (49.39)	5.59 (5.68)	13.06 (13.20)	
(IVg)	$C_{22}H_{30}CoN_5O_6$	50.86 (50.60)	5.78 (5.75)	13.48 (13.57)	
(IVh)	$C_{21}H_{26}CoN_5O_6Cl$	46.70 (46.92)	4.82 (5.05)	12.97 (13.16)	
(IVi)	$C_{21}H_{26}CoN_5O_6Br$	43.15 (42.99)	4.47 (4.69)	11.98 (11.80)	
(IVj)	$C_{21}H_{26}CoN_5O_6F$	48.18 (48.04)	5.16 (5.29)	13.38 (13.71)	
(IVk)	$C_{21}H_{26}CoN_5O_6Br$	43.15 (43.28)	4.47 (4.60)	11.98 (12.13)	
(IVl)	$C_{21}H_{28}CoN_5O_7$	48.36 (48.69)	5.18 (5.39)	13.43 (13.32)	11.32 (11.31)
(IVo)	$C_{22}H_{30}CoN_5O_6 \cdot H_2O$	47.91 (47.85)	5.44 (5.61)	12.70 (13.04)	

La consommation d'oxygène au cours de l'irradiation mesurée à 0° et les analyses élémentaires des produits de réaction (Tableau 2) sont en accord avec la fixation d'une molécule d'oxygène par molécule d'alcoyl(pyridinato)cobaloxime.

Le dosage iodométrique¹⁴ comparatif des alcoylcobaloximes (I), (III) et (IX) et des alcoyldioxycobaloximes (II), (IV) et (X) conduit pour ces dernières à la libération

d'un équivalent d'iode, ce qui confirme la présence d'une fonction peroxydique.

Afin de déterminer la position de la fonction peroxydique dans le complexe, la benzyldioxy(pyridinato)cobaloxime (IVa) a été réduite par un grand excès de NaBH_4 dans le méthanol à 0° , en présence de ICH_3 : les produits de réaction sont d'une part l'alcool benzylique et d'autre part la méthylcobaloxime (VII). En réduisant dans les mêmes conditions la propyl-, la cyclohexyl- et l'hydroxy-2 cyclohexyldioxy (pyridinato) cobaloximes, on obtient en plus de la méthylcobaloximes (VII) respectivement, le propanol-1, le cyclohexanol, et le cyclohexanediol-1,2 *trans* (F. 103–104°). La formation de ces alcools montre bien que le groupement R-O-O- est fixé au cobalt. La méthylcobaloxime (VII) obtenue est formée par réaction de ICH_3 avec la pyridinocobaloxime(I) (VI) qui provient sans doute elle-même de la réduction de l'hydroxocobaloxime(III) (V).



Les structures (II), (IV) et (X) proposées pour les complexes peroxy sont confirmées par la comparaison de leurs données de RMN à celles des alcoylcobaloximes (I), (III) et (IX) (Tableaux 3 et 4). L'examen de ces Tableaux montre que les déplacements des protons H_α du groupement R des alcoyldioxy(pyridinato)cobaloximes (II), (IV) et (X) apparaissent à champ beaucoup plus faible que dans les spectres des alcoylcobaloximes (I), (III) et (IX). La différence de déplacement observée (1.20 à 1.65 ppm) est en accord avec une insertion d'oxygène entre le cobalt et le radical alcoyle R.

Dans les composés peroxydiques, les protons des méthyles des anions diméthylglyoximates ne varient pas beaucoup suivant la nature du substituant alcoyle. Toutefois, lorsque le carbone α est un carbone asymétrique on observe que la non-équivalence magnétique des méthyles de la diméthylglyoxime²⁰ est plus accentuée dans les alcoyldioxycobaloximes (Tableau 4) que dans les composés de départ.



Les spectres IR des complexes peroxy présentent une bande caractéristique du groupement peroxyde vers $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$; cette bande est absente dans les produits de départ. Les spectres électroniques des deux types de complexe présentent des différences sensibles aussi bien dans l'UV que dans le visible et seront discutés dans une publication ultérieure.

CONFORMATION DU GROUPEMENT PEROXYDIQUE

En ce qui concerne la géométrie du groupement peroxydique dans ces complexes, seule une étude par rayons X permettra de déterminer la disposition spatiale des

TABLEAU 3

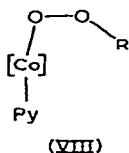
DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (PPM) DES PROTONS DES ALCOYL(PYRIDINATO)COBALOXIMES (I) ET DES ALCOYLDIOXY(PYRIDINATO)COBALOXIMES (II)

R	Composé		H_β	H_γ	Pyridine		Divers			
	H_α	H_β			H_α	H_β		H_γ		
$-\text{CH}_2-\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}_3$	(Ia)	1.75 (q) ^a	0.34 (t)			2.15 (s) ^a	8.59 (m)	7.32 (m)	7.74 (m)	
	(IIa)	3.35 (q)	0.88 (t)			2.30 (s)	8.40 (m)	7.20 (m)	7.70 (m)	
	(Ib)	1.63 (t) ^a	0.85 (m)	0.78 (t)		2.12 (s)	8.65 (m)	7.30 (m)	7.75 (m)	
	(IIb)	3.27 (t)	1.23 (m)	0.73 (t)		2.30 (s)	8.38 (m)	7.25 (m)	7.70 (m)	
	(Ic)	2.12 (m) ^a	0.46 (d)			2.12 (s)	8.63 (m)	7.30 (m)	7.72 (m)	
$-\text{i-C}_3\text{H}_7$	(IIc)	3.46 (m)	0.86 (d)			2.30 (s)	8.41 (m)	7.30 (m)	7.70 (m)	
	(Id)	1.65 (d) ^a	1.01 (m)	0.75 (d)		2.12 (s)	8.63 (m)	7.32 (m)	7.74 (m)	
	(IIe)	3.11 (d)	1.55 (m)	0.75 (d)		2.30 (s)	8.41 (m)	7.25 (m)	7.70 (m)	
$-\text{C}_5\text{H}_{11}$	(Ie)	1.65 (t)	1.20 (m)	1.20 (m)		2.12 (s)	8.64 (m)	7.32 (m)	7.55 (m)	$\text{CH}_3(\epsilon)$: 0.78 (s) $\text{CH}_3(\epsilon)$: 0.83 (s)
	(IIe)	3.30 (t)	1.25 (m)	1.20 (m)		2.30 (s)	8.41 (m)	7.25 (m)	7.70 (m)	
	(If)	2.35	≈ 1.50 (m)	≈ 1.50 (m)		2.11 (s)	8.55 (m)	7.25 (m)	7.65 (m)	
	(IIIf)	3.00	≈ 1.60 (m)	≈ 1.19 (m)		2.28 (s)	8.35 (m)	7.23 (m)	7.65 (m)	
	(Ig)	2.92	≈ 1.50 (m)	≈ 1.25 (m)		2.18 (s)-2.20 (s)	8.62 (m)	7.37 (m)	7.78 (m)	
	(IIg)	3.30 (m) ou 3.68 (m)	≈ 1.50 (m), 3.30 (m) ou 3.68 (m)	≈ 1.25 (m)		2.31 (s)-2.32 (s)	8.38 (m)	7.23 (m)	7.67 (m)	
	(Ih)	≈ 1.80	3.60 (m)	≈ 1.70 (m)		2.11 (s)	8.60 (m)	7.28 (m)	7.70 (m)	$-\text{CH}_2-\text{O}$: 3.70 (m)
 $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CO}_2-\text{CH}_3$	(IIh)	3.33 (d)	3.70 (m)	≈ 1.70 (m)		2.30 (s)	8.40 (m)	7.20 (m)	7.72 (m)	$-\text{CH}_2-\text{O}$: 3.70 (m)
	(Ii)	≈ 2.20	0.38 (d)			2.19 (s)-2.20 (s)	8.53 (m)	7.30 (m)	7.77 (m)	CO_2CH_3 : 3.48 (s)
	(IIIi)	3.83 (q)	1.08 (q)			2.30 (s)	8.35 (m)	7.20 (m)	7.70 (m)	CO_2CH_3 : 3.60 (s)

^a s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet; DMG, diméthylglyoxime.

^b Signal non identifié.

différents atomes*. Toutefois, l'examen des données de RMN fait apparaître une dépendance du (ou des) déplacement(s) chimique(s) des méthyles équatoriaux avec la nature du groupement alcoyle R : en particulier quand R est un groupement benzyle ou phényl-1-éthyle, ces méthyles apparaissent à champ plus fort (2.09 à 2.24 ppm) que dans le cas où R est un radical aliphatique saturé (2.30 à 2.40 ppm). Cette variation suggère qu'en solution, la conformation (VIII) dans laquelle le groupement R et le cobalt sont *syn* est présente dans des proportions non négligeables.

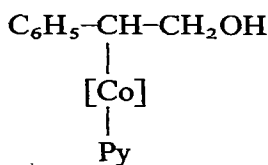


DISCUSSION

Bien qu'il n'y ait pas de preuves expérimentales irréfutables, il est généralement admis^{11,21} que la photolyse ou la thermolyse d'alcoylcobalamines et d'alcoylcobaloximes conduisent à la formation de cobalt(II) et d'un radical R^{*}. De nombreux essais ont été effectués en vue de mettre en évidence par RPE l'une de ces deux espèces mais n'ont pas encore permis d'observer de signaux attribuables à ces radicaux**.

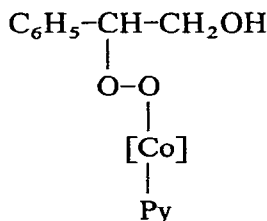
Dans le cas où X=H et R'=CD₂OH (IVn) l'insertion photochimique ou thermique de l'oxygène n'entraîne pas la perte de l'un des deutériums : l'insertion n'a donc pas lieu avec élimination d'un hydrogène en position β par rapport à l'atome de cobalt.

Dans le cas du composé (IX) optiquement actif l'insertion d'oxygène forme le composé (X) possédant lui-même un pouvoir rotatoire, l'insertion d'oxygène ne s'accompagne donc pas d'une racémisation du carbone asymétrique initialement lié au cobalt.



$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +9^\circ (\text{CHCl}_3, c=1)$$

(IX)



$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -12^\circ (\text{CHCl}_3, c=1)$$

(X)

L'oxygène réagit sans doute à l'état fondamental car la réaction photochimique n'a pu être photosensibilisée par divers photosensibilisateurs et, de plus, la réaction thermique conduit au même composé peroxydique. Nous sommes donc amenés à

* La détermination de structure par diffraction des rayons X d'une alcoyldioxyacobaloxime est actuellement en cours.

** Ces mesures effectuées dans le Laboratoire du Professeur R. J. P. Williams par M. M. Bentian et Giannotti feront l'objet d'une publication ultérieure.

TABLEAU 4

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (PPM) DES PROTONS DES ARYL-1-ÉTHYL(PYRIDINATO)COBALOXIMES (III) ET DES ARYL-1-ÉTHYL-DIOXY(PYRIDINATO)COBALOXIMES (IV)

R'	X	Composé	H _a	H _β	H _{arom.}	CH ₃ (DMG)	Pyridine		Divers
							H _z	H _β	
H	H	(IIIa)	2.85 (s) ^a		6.96 (s)	2.22 (s)	8.30 (m)	7.20 (m)	7.68 (m)
		(IVa)	4.30 (s)		7.20 (s)		8.50 (m)	7.25 (m)	7.75 (m)
CH ₃	H	(IIIb)	3.54 (q) ^a	0.63 (d) ^a	7.10 (m)	1.94 (s)-2.00 (s)	8.40 (m)	7.20 (m)	7.68 (m)
		(IVb)	4.22 (q)	1.25 (d)	7.18 (s)	2.14 (s)-2.23 (s)	8.40 (m)	7.15 (m)	7.55 (m)
CH ₃	p-F	(IIIc)	3.58 (q)	0.59 (d)	6.80 (m)	1.92 (s)	8.40 (m)	7.20 (m)	7.68 (m)
		(IVc)	4.22 (q)	1.22 (d)	7.00 (m)	2.16 (s)-2.25 (s)	8.41 (m)	7.20 (m)	7.68 (m)
CH ₃	p-Cl	(III d)	3.47 (q)	0.55 (d)	7.00 (m)	1.95 (s)	8.35 (m)	7.20 (m)	7.68 (m)
		(IV d)	4.20 (q)	1.20 (d)	7.00 (m)	2.17 (s)-2.23 (s)	8.41 (m)	7.30 (m)	7.60 (m)
CH ₃	p-Br	(IIIe)	3.44 (q)	0.56 (d)	7.15 (m)	1.95 (s)	8.41 (m)	7.30 (m)	7.68 (m)
		(IVe)	4.20 (q)	1.20 (d)	7.15 (m)	2.17 (s)-2.24 (s)	8.58 (m)	7.30 (m)	7.60 (m)
CH ₃	p-OCH ₃	(III f)	3.45 (q)	0.57 (d)	6.75 (d)-7.17 (d)	1.90 (s)	8.41 (m)	7.20 (m)	7.68 (m)
		(IV f)	4.17 (q)	1.23 (d)	6.95 (m)	2.16 (s)-2.23 (s)	8.50 (m)	7.18 (m)	7.68 (m)
CH ₃	p-CH ₃	(III g)	3.57 (q)	0.57 (d)	7.05 (s)	1.91 (s)-1.93 (s)	8.41 (m)	7.25 (m)	7.70 (m)
		(IV g)	4.19 (q)	1.24 (d)		2.15 (s)-2.23 (s)			

OCH₃: 3.75 (s)
 OCH₃: 3.75 (s)
 Ar-CH₃: 2.10 (s)
 Ar-CH₃: 2.28 (s)

CH ₃	<i>m</i> -Cl	(IIIh)	3.38 (q)	0.55 (d)	7.10 (m)	1.94 (s)-2.00 (s)	8.48 (m)	7.29 (m)	7.48 (m)
CH ₃	<i>m</i> -Br	(IVh)	4.20 (q)	1.20 (d)	7.10 (m)	2.18 (s)-2.24 (s)	8.35 (m)	7.20 (m)	7.68 (m)
CH ₃	<i>m</i> -F	(IIIi)	3.43 (q)	0.56 (d)	7.15 (m)	1.94 (q)	8.44 (m)	7.20 (m)	7.59 (m)
CH ₃	<i>o</i> -Br	(IVj)	4.19 (q)	1.20 (d)	7.20 (s)	2.19 (s)-2.25 (s)	8.35 (m)	7.25 (m)	7.66 (m)
CH ₃		(IIIj)	3.34 (q)	0.58 (d)	7.15 (m)	1.85 (s)-1.97 (s)	8.42 (m)	7.12 (m)	7.52 (m)
CH ₃		(IVj)	4.09 (q)	1.09 (d)	7.15 (m)	2.05 (s)-2.10 (s)	8.35 (m)	6.95 (m)	7.60 (m)
CH ₃		(IIIk)	3.47 (q)	0.49 (d)	7.20 (m)	1.93 (s)-2.02 (s)	8.50 (m)	7.28 (m)	7.53 (m)
CH ₃		(IVk)	4.50 (q)	1.20 (d)	7.20 (m)	2.17 (s)-2.24 (s)	8.35 (m)	7.22 (m)	7.68 (m)
-CH ₂ OH	H	(IIIl)	3.51 (q)	3.29 (q)-4.02 (t)	7.15 (s)	1.94 (s)-1.95 (s)	8.47 (m)	7.42 (m)	7.65 (m)
-CH ₂ OAc	H	(IVl)	4.42 (q)	3.52 (q)-3.81 (t)	7.18 (s)	2.12 (s)-2.28 (s)	8.37 (m)	7.20 (m)	7.70 (m)
-CH ₂ CH ₃	H	(IIIo)	4.25	4.25 (s)	7.20	2.23 (s)-2.05 (s)	8.35 (m)	7.20 (m)	7.60 (m)
		(IVo)	3.41 (q)	2.17 (m) ^a	7.00	1.93 (s)-2.00 (s)	8.41 (m)	7.25 (m)	7.72 (m)
		(IVo)	3.98 (q)	2.32 (m)	7.15	2.09 (s)-2.20 (s)	8.41 (m)	7.25 (m)	7.65 (m)

CH₃ (γ): 0.58 (t)
 $J_{\beta\gamma} = 7$ Hz
 CH₃ (γ): 0.65 (t)
 $J_{\beta\gamma} = 7$ Hz
 $J_{\alpha\beta} + J_{\alpha\gamma} = 13$ Hz

^a Voir Tableau 3.

^b Par suite de l'insolubilité de ce composé dans les différents solvants, son spectre de RMN n'a pu être obtenu.

supposer que l'irradiation excite uniquement le complexe. Dans le cas où R est un groupement aliphatique saturé la liaison cobalt-carbone est plus difficile à rompre et l'insertion d'oxygène ne peut être effectuée qu'en présence de lumière.

Lorsque R possède un cycle aromatique en position α , l'énergie nécessaire pour rompre la liaison cobalt-carbone et considérablement abaissée et cette rupture peut se faire thermiquement à température ordinaire.

Les deux réactions procèdent vraisemblablement par des intermédiaires identiques et il est difficile de préciser s'il s'agit d'état excité ou d'état de transition.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de RMN ont été mesurés sur les spectromètres Varian A-60A, T 60 et Perkin-Elmer R 12, 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 et les spectre UV en solution dans le méthanol sur des appareils Perkin-Elmer respectivement "257" et "202".

Le dosage du groupement peroxyde est effectué par iodométrie en solution méthanolique¹⁴. Les dérivés éthyléniques et les halogénures d'alcoyle utilisés sont des produits commerciaux.

Préparation des alcoyl(pyridinato)cobaloximes

Méthode générale. Les alcoyl(pyridinato)cobaloximes ont été préparées selon les méthodes décrites^{20,22,23}.

Les préparations des (aryl-1 éthyl)(pyridinato)cobaloximes ont été effectuées par la méthode de Schrauzer¹⁷. Elles sont obtenues en faisant réagir la cobaloxime (I) en suspension dans le mélange méthanol/eau à -10° , sur les styrènes correspondants sous atmosphère d'azote. Les produits de réaction sont obtenus avec un rendement de 70% à 90%.

Les spectres de RMN de ces produits ont été mesurés en solution dans CDCl_3 à -30° et sous azote. Les données de RMN des alcoylcobaloximes figurent dans les Tableaux 3 et 4, les analyses des complexes nouveaux sont rapportés dans les Tableaux 1 et 2.

Préparation des alcoyldioxy(pyridinato)cobaloximes

(a). *Insertion photochimique d'oxygène*^{13,14}. On dissout 0.165 mmole de complexe dans 100 cc de solvant (chloroforme, chlorure de méthylène ou acétone). La solution est placée dans un réacteur de pyrex muni d'un dispositif permettant la dispersion de l'oxygène à travers la solution. On maintient la température entre 0° et -30° suivant le complexe utilisé. Le rayonnement est filtré par une cuve à eau et un filtre au CuSO_4 (5 cm d'épaisseur)¹⁸. La source lumineuse est constituée par deux lampes à filament de tungstène de 1000 W refroidies par un courant d'air. Les solutions initialement de couleur orangée deviennent brun foncé au cours de l'irradiation. Après 3 h d'irradiation la solution est évaporée et on obtient un solide brun qui est purifié par chromatographie sur couche mince (silicagel Merck) développée avec le mélange chloroforme/acétate d'éthyle/méthanol 2/2/1. On recueille en moyenne 0.120 à 0.140

mmole de peroxyde soit un rendement de 70 à 80%.

(b). *Insertion thermique d'oxygène.* Les aryl-1 éthyldioxy(pyridinato)cobaloximes sont obtenues en dissolvant 1 mmole d'aryl-1-éthyl(pyridinato)cobaloxime dans 5 ml de chloroforme, de méthanol ou d'acétone sous un courant d'air ou en atmosphère d'oxygène, à l'abri de la lumière et à 0° ou à la température ambiante. Au bout de 3 h la solution orange devient brune. Le solvant est évaporé et le produit recristallisé dans le méthanol est obtenu avec un rendement compris entre 80 et 90%^{15,16}.

Les analyses centésimales des produits nouveaux obtenus en (a) ou (b) figurent dans le Tableau 2. Les dosages peroxydiques sont positifs.

(c). *Préparation de l'[hydroxy-2 phényl-1] éthyl(pyridinato)cobaloxime optiquement active.* Ce complexe a été préparé en utilisant la même séquence de réaction que celles employées pour la préparation de l'[hydroxy-2 phényl-1] éthyl(pyridinato)cobaloxime (D₂-2)¹⁹. L'acide D(+) mandélique est estérifié par le diazométhane pour donner le D-mandélate de méthyle qui est réduit par LiAlH₄ en D-phényl-2 éthane-diol-1,2. Celui-ci est tosylo en phenyl-2-O-tosyl-1 éthanediol-1,2, F 63-64°, $[\alpha]_D^{25} = -44^\circ$ (c = 1, CHCl₃).

Le traitement du tosylate précédent par le méthylate de sodium fournit l'oxyde de styrène optiquement actif $[\alpha]_D^{25} = -29^\circ$ (c = 1, CHCl₃) qui par réaction avec la pyridinato cobaloxime (I) fournit l'[hydroxy-2 phényl-1] éthyl(pyridinato)cobaloxime $[\alpha]_D^{25} = +9^\circ$ (c = 1, CHCl₃).

REMERCIEMENTS

Nous remercions Monsieur le Professeur E. Lederer pour l'intérêt qu'il a témoigné à ce travail et Mesdames L. Allais et A. Kornprobst pour les mesures des spectres de RMN.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. L. Crumbliss et F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 55.
- 2 B. H. Hoffmann, D. Diemente et F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 61.
- 3 J. H. Bayston, N. King, F. O. Looney et E. M. Winfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2775.
- 4 H. Kon et N. Sharpless, *Spectrosc. Lett.*, 1 (1969) 45.
- 5 C. Floriani et F. Calderazzo, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 946.
- 6 R. H. Bailes et M. Calvin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1886.
- 7 G. N. Schrauzer et L. P. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1551.
- 8 D. Diemente, B. M. Hoffmann et F. Basolo, *Chem. Commun.*, 467 (1970).
- 9 B. Jaselskis et H. Diehl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2147.
- 10 J. M. Pratt, *J. Chem. Soc.*, (1964) 5154.
- 11 J. M. Pratt et B. R. D. Whitear, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 252.
- 12 G. Costa, G. Mestroni et G. Pellizer, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 187.
- 13 C. Giannotti, *7th International Symposium of the Chemistry of Natural products*, June 21-27 Riga URSS, (1970) Abs p. 589.
- 14 C. Giannotti, A. Gaudemer, C. Fontaine, *Tetrahedron Lett.*, 37 (1970) 3209.
- 15 A. Gaudemer, K. N. V. Duong, C. Fontaine, C. Merienne et C. Giannotti, *8th International Congrès of Organometallic Chemistry*, 16-22 août 1971, Moscou, URSS, Abs. I-301.
- 16 K. N. V. Duong, C. Fontaine, C. Giannotti et A. Gaudemer, *Tetrahedron Lett.*, 17 (1971) 1187.
- 17 G. N. Schrauzer et R. J. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1999.
- 18 M. Kasha, *J. Opt. Soc. Amer.*, 38 (1949) 929.

- 19 M. Naumberg, K. N. V. Duong et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 231.
- 20 M. Naumberg, K. N. V. Duong, F. Gaudemer et A. Gaudemer, *C.R. Acad. Sci., sér. C*, 270 (1970) 1301.
- 21 G. N. Schrauzer, L. P. Lee et J. W. Sibert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2997.
- 22 G. N. Schrauzer et R. J. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3738.
- 23 C. Bied-Charreton et A. Gaudemer, *Tetrahedron Lett.*, 48 (1969) 4189.

J. Organometal. Chem., 38 (1972)