

## REACTIONS PHOTOCHEMIQUES ET THERMIQUES DE QUELQUES COBALOXIMES EN PRESENCE DE COMPOSES SOUFRES

C. GIANNOTTI et G. MERLE

*Institut de Chimie des Substances Naturelles C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette (France)*

(Reçu le 4 décembre 1975)

### Summary

In this paper we report the photoinduced and thermal insertion of sulfur in the Co—C bond of some alkyl- and aryl-cobaloximes, the most important products being organic or organometallic tetrasulfides. We also report the photosubstitution of one tetrasulfide and two organic disulfides on the alkylcobaloximes, giving compounds of the type  $RS_nR$  and  $RS_n(\text{Co})\text{Py}$  with  $n = 1-4$ .

### Résumé

Dans cette publication nous décrivons d'une part l'insertion photoinduite et thermique de soufre dans la liaison Co—C de quelques alkyl- et arylcobaloximes, les produits principaux sont des tétrasulfures organiques ou organométalliques, et d'autre part la photosubstitution d'un tétrasulfure et de deux disulfures organiques sur ces cobaloximes, nous obtenons alors des composés du type  $RS_nR$  et  $RS_n(\text{Co})\text{Py}$  avec  $n = 1-4$ .

### Introduction

Nous avons peu d'informations sur les propriétés des cobalamines possédant une liaison Co—S et elles semblent jouer un rôle important dans les processus qu'elles catalysent [1,2]. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés, en utilisant des méthodes presque exclusivement photochimiques, à la création de quelques liaisons Co—S dans les cobaloximes.

Dans l'état actuel de nos travaux sur la photolyse par de la lumière visible des alkylcobaloximes nous pouvons préciser que la première étape de la photolyse conduit à une excitation de la cobaloxime qui produit une réaction de transfert d'électron du ligand équatorial sur le cobalt [3,4], le ligand équatorial se réarrange en libérant un atome d'hydrogène [5]. Ce processus est suivi d'une coupure homolytique de la liaison cobalt—carbone plus ou moins rapide suivant la nature

du substituant alkyle, du solvant utilisé ou la présence de composés donneur ou accepteur d'électrons [4,6]. Ces radicaux restent dans une cage de solvant ou diffusent au travers d'elle pour réagir sur d'autres molécules présentes dans le milieu et déterminent l'étape initiale de la coupure de  $S_8$  en  $\cdot S-S_6-S\cdot$ , de  $RS_4R$  en  $RS_2\cdot$  et de  $RS_2R$  en  $RS\cdot$  ou  $RS\cdot$ . Ces radicaux sont alors à l'origine des produits observés dans l'étude développée dans ce mémoire.

## Insertion photochimique et thermique

### Réaction photochimique

Une solution méthanolique d'alkylcobaloximes (Ia—Ig) saturée de soufre ( $S_8$ ) octacyclique est irradiée par de la lumière visible, la solution jaune passe rapidement au rouge foncé.

### Réaction thermique

Dans une solution méthanolique ou chloroformée saturée de soufre ( $S_8$ ) on ajoute les arylcobaloximes (Ih, Ii) on observe sans irradiation un brusque changement de couleur du mélange, il passe rapidement de l'orange pâle au rouge foncé.

Dans tous les cas le traitement rapide à température et sous une atmosphère contrôlée permet d'obtenir trois produits principaux; il s'agit d'un produit organométallique  $RS_4(Co)Py$  et de deux dimères  $Py(Co)-S_4-(Co)Py$  et  $RS_4R$ .

TABLEAU I

ANALYSES CENTESIMALE DE QUELQUES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES ET ORGANIQUES

Composés	Formule brute	Analyse trouvée (calc.) (%)				
		C	H	N	S	Cl
IIa	$C_{15}H_{24}N_5O_4S_4Co \cdot 1/2$	35.29	4.74	13.16	22.14	
	$CH_3CO_2C_2H_5$	(35.85)	(4.92)	(12.30)	(22.49)	
IIb	$C_{16}H_{26}N_5O_4S_4Co$	35.69	5.12	11.64		
		(35.62)	(4.82)	(12.99)		
IIc	$C_{19}H_{30}N_5O_4S_4Co \cdot 1/2$	40.39	5.45	11.60	19.68	
	$CH_3CO_2C_2H_5$	(40.44)	(5.45)	(11.21)	(20.54)	
IIe	$C_{19}H_{30}N_5S_4Co \cdot 1/2$	40.14	5.53	11.76		
	$CH_3CO_2C_2H_5$	(39.43)	(5.32)	(11.11)		
III	$(C_{13}H_{19}N_5O_4S_2Co$	36.47	4.80	14.78		
	$CH_3OH)_2$	(36.40)	(4.95)	(15.08)		
XI	$C_{13}H_{19}O_4N_5CoCl$	38.57	4.87			8.1
		(38.65)	(4.75)			(8.8)
XII	$C_{19}H_{30}N_5CoS_2$	43.39	5.49			
		(44.27)	(5.82)			
XV	$C_{19}H_{24}N_5CoS$	47.68	5.10	14.48	6.51	
		(47.79)	(5.05)	(14.60)	(6.68)	
XIVa	$C_7H_8S$	67.5			25.34	
		(67.74)			(25.80)	
XVIb	$C_8H_{10}S$	68.84			24.5	
		(69.56)			(23.12)	
XVIc	$C_9H_{12}S$	70.69			21.28	
		(71.05)			(21.05)	
XVII	$C_{14}H_{22}O_4H_5CoS_2$	37.39	4.90	15.7	13.34	
		(37.58)	(4.12)	(15.65)	(14.31)	

La détermination de leur structure résulte de l'étude chimique et spectroscopique décrite ci-dessous:

Les analyses centésimales (par suite de la sensibilité des composés vis à vis de l'oxygène et de la chaleur, elles ont été effectuées directement après purification sur des couches minces) des produits formés sont en accord avec l'addition de quatre atomes de soufre par molécule de complexe I (Tableau 1).

La réduction de II en présence d'un grand excès de  $\text{NaBH}_4$  conduit d'une part au tétrasulfure  $\text{R-S}_4\text{-R}$  (IV) caractérisé par son analyse, son spectre de RMN et de masse et d'autre part à la libération de  $\text{H}_2\text{S}$ , qui, en présence d'acétate de plomb donne un précipité noir de sulfure de plomb; si cette réduction est conduite en présence de  $\text{ICH}_3$  on isole, en plus de IV et de  $\text{H}_2\text{S}$  la méthyl(pyridinato)cobaloxime, identique à un échantillon authentique.

La structure II proposé pour les complexes tétrasulfure est étayée par la comparaison de leurs spectres de RMN à ceux des alkyl(pyridinato)cobaloximes (I) d'une part et d'autre part à ceux des alkylperoxy(pyridinato)cobaloximes correspondantes [7]. Après examen du Tableau 2 on note que les protons  $\text{H}_\alpha$  du groupement R résonnent à champ plus faible dans les complexes II que ceux des alkylcobaloximes (I). Le déplacement paramagnétique (0.20 à 1.40 ppm) est analogue à celui observé pour les alkylperoxycobaloximes [7].

La différence de réactivité entre les alkylcobaloximes et les arylcobaloximes peut s'expliquer par la plus grande fragilité de la liaison  $\text{Co-C}$  des arylcobaloximes dont la rupture ne nécessite pas un grand apport d'énergie.

Nous avons vérifié que la réaction thermique n'avait pas lieu avec les cobaloximes possédant un substituant carboné alkylé. En effet, un échantillon de n-propylcobaloxime dissous dans le méthanol saturé de soufre et abandonné à l'abri de la lumière, à la température ambiante est récupéré inchangé au bout de 24 h. Par contre la réaction est très rapide si l'on irradie la solution entre  $-10$  et  $0^\circ\text{C}$ . Ces résultats nous ont conduit à proposer le Schéma 1 pour la réaction.

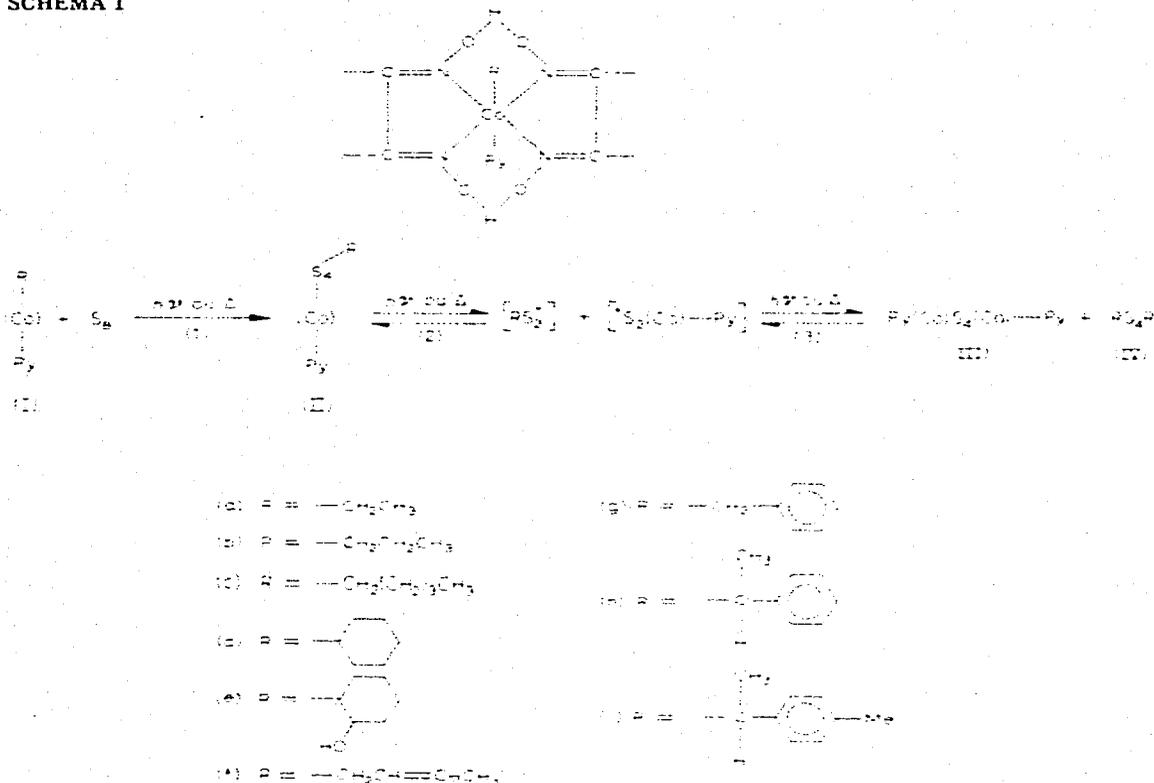
La réaction 1 passe peut être par un intermédiaire d'insertion du type  $\text{R-S}_4\text{-(Co)Py}$  qui se stabilise par fragmentation et se réarrange en  $\text{RS}_4\text{(Co)Py}$ .

TABLEAU 2

DEPLACEMENTS CHIMIQUES (ppm) DES PROTONS DES COMPLEXES IIa-IIh, XVI et XVII

Composés	$\text{CH}_3\text{(DMG)}$	$\text{H}_\alpha$	$\text{H}_\beta$	$\text{H}_\gamma$	Phényle	Pyridine (multiplet centré à)		
						$\text{H}_\alpha$	$\text{H}_\beta$	$\text{H}_\gamma$
IIa	2.30 (s)	2.75 (s)	1.20 (t)			8.25	7.10	7.25
IIb	2.32 (s)	3.00 (t)	1.80 (m)	1.05 (t)		8.50	7.30	7.70
IIc	2.20 (s)	2.90 (t)	1.70 (m)	0.95 (m)		8.40	7.30	7.70
IId	2.30 (s)	2.95 (m)	1.80 (m)	1.35 (m)		8.50	7.40	7.80
IIe	2.30 (s)	3.50 (m)	$\approx 2.00$ (m) ou 3.50 (m)			8.45	7.30	7.70
		4.15 (s)	ou 4.15 (m)					
IIf	2.27 (s)	3.45 (s)	4.50 (m)	4.50 (m)		8.10	7.10	7.40
IIg	2.30 (s)	3.60 (s)			7.25 (s)	8.65	7.25	7.60
IIh	2.25 (s)	3.70 (q)	1.55 (d)		7.35 (s)	8.50	7.40	7.80
XV	1.9 (s)				7.25 (s)	8.5	7.25	7.60
XVII	2.2 (s)	1.8 (s)				8.25	7.12	7.30

SCHEMA 1

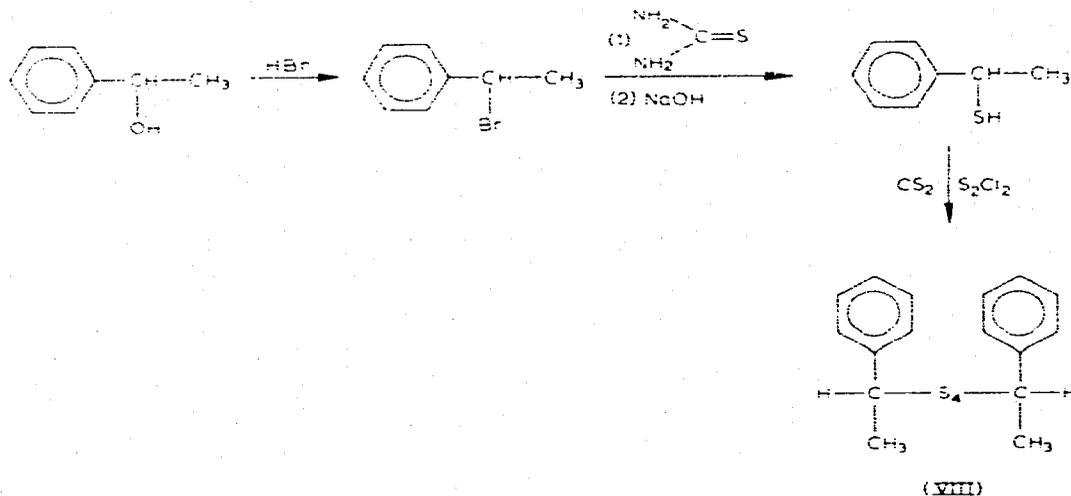


Les réactions 2 et 3 s'effectuent sans doute par un processus radicalaire, les produits II et III dérivent de IV par rupture homolytique de la liaison soufre-soufre et recombinaison des radicaux formés. Ceci est étayé par le fait que II isolé pur puis redissous donne immédiatement un mélange constitué des composés III et IV. De plus un mélange équimoléculaire de III et IV conduit rapidement à un équilibre de II, III et IV.

Au cours de la réaction d'insertion thermique il se forme une certaine quantité de complexes du type  $\text{RS}_n(\text{Co})-\text{Py}$  (V),  $\text{Py}(\text{Co})\text{S}_n(\text{Co})\text{Py}$  (VI) et  $\text{RS}_n\text{R}$  (VII) avec  $n > 2$ , mais le complexe avec  $n = 4$  demeure prépondérant surtout si la séparation des composés est effectuée dans des conditions strictement anaérobiques; tandis qu'au cours de la réaction photochimique prolongée nous avons observé que la formation des composés V, VI et VII est moins importante car la photolyse favorise la formation des radicaux libres  $\text{RS}_2^\cdot$  et  $\text{S}_2(\text{Co})-\text{Py}$  relativement stables qui se dimérisent. Ces composés se sont révélés instables photochimiquement, thermiquement et vis à vis de l'oxygène, aussi leur séparation et leur caractérisation se sont avérés très difficiles (Tableaux 1 et 2).

Le tétrasulfure IV peut facilement conduire à un mélange de di, tri, et polysulfures par chauffage ou irradiation. Sa formation au cours des réactions 1, 2, 3 a été confirmée par comparaison de son spectre de RMN avec celui d'un échantillon synthétisé par une autre méthode.

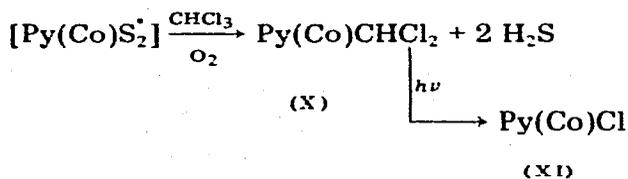
Ainsi dans le cas de l'arylcobaloxime (Ih) nous avons synthétisé le tétrasulfure correspondant VIII de la manière suivante [7,8].



La pureté du produit VIII a été contrôlée par RMN et par l'analyse de son spectre de masse.

La comparaison des spectres de RMN de VIII et du sulfure organique obtenu au cours de la photolyse de Ih en présence de  $S_8$  permet de constater une similitude dans les déplacements chimiques. Néanmoins, le spectre de RMN de VIII est plus simple que celui du produit d'insertion IVh. On conclut qu'au cours de la réaction, il se forme thermiquement le radical  $RS_2^{\cdot}$  qui réagit sur les sulfures organiques pour conduire à un mélange  $RS_nR$  avec  $n \geq 2$ .

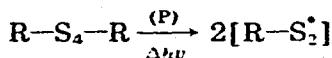
Nous avons aussi plus particulièrement étudié la décomposition de III en atmosphère inerte et en présence d'oxygène; ce produit isolé et purifié par chromatographie sur des couches minces a été irradié en solution dans le chloroforme sous barbotage d'oxygène. Au cours de cette réaction nous avons mis en évidence d'une part la formation d'hydrogène sulfureux qui a été caractérisé par sa réaction avec l'acétate de plomb [10] et d'autre part la chlorocobaloxime (XI) qui a été comparée à un échantillon authentique. Par contre l'irradiation de III dans le chloroforme sous atmosphère inerte ne donne aucun produit nouveau, cela semble être dû à la formation de radicaux  $Py(Co)S_2^{\cdot}$  qui se recombinent ensuite entre eux pour redonner le complexe de départ. Nous pouvons proposer le mécanisme suivant:



Les radicaux formés dans la réaction 4 attaquent le chloroforme en présence d'oxygène pour aboutir aux produits obtenus. Le complexe X se décompose sous l'effet de la lumière visible pour conduire au complexe XI [11,12].

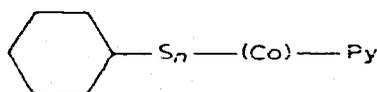
### Réaction de photosubstitution radicalaire du dicyclohexyle tétrasulfure sur la benzyl(pyridinato)cobaloxime (I<sub>g</sub>)

Il est connu que les tétrasulfures organiques symétriques R-S<sub>4</sub>-R se scindent aisément sous l'action de la chaleur, de la lumière UV ou d'un promoteur radicalaire (P) [13].

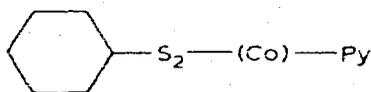


Le radical ainsi formé peut soit réagir sur lui-même pour redonner le produit de départ, soit attaquer une molécule de tétrasulfure pour donner un mélange de di-, tri-, tétra- et polysulfures.

Nous avons étudié les produits formés lors de l'irradiation avec de la lumière visible sous atmosphère inerte d'un mélange de benzyl(pyridinato)cobaloxime (I<sub>g</sub>) et de dicyclohexyle tétrasulfure (IVd) dissous dans le méthanol à 0°C. La partie organométallique est un mélange de plusieurs composés que nous n'avons pas pu séparer; néanmoins l'étude par résonance magnétique nucléaire de ce mélange permet d'attribuer à ces produits la formule générale XII avec  $n = 1-4$ . L'analyse centésimale de l'un d'eux a permis de lui attribuer la structure XIIb.



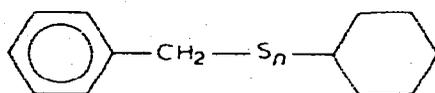
(XII)



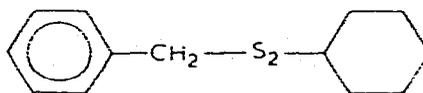
(XIIb)

La partie organique a été extraite à l'éther et analysée par spectrométrie de masse (Fig. 1).

Le spectre obtenu révèle un mélange de polysulfures. Néanmoins, nous voyons qu'il y a eu formation d'un nouveau type de composés ayant la structure générale XIII avec  $n = 1-4$ .

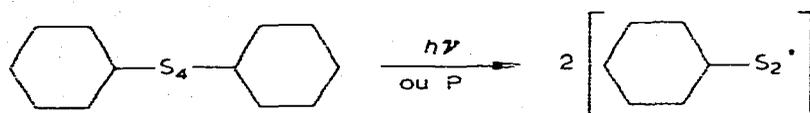


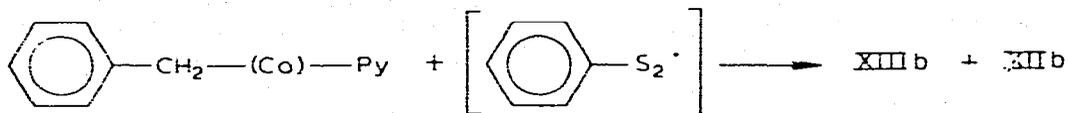
(XIII)



(XIIIb)

Le produit où  $n = 2$  (XIIIb) est le plus abondant. La formation de XIIIb peut s'expliquer par un mécanisme radicalaire:





La formation des autres produits (XIIIa-d) et (XIVa-d) peut s'expliquer facilement par la suite de réactions de propagation suivantes:

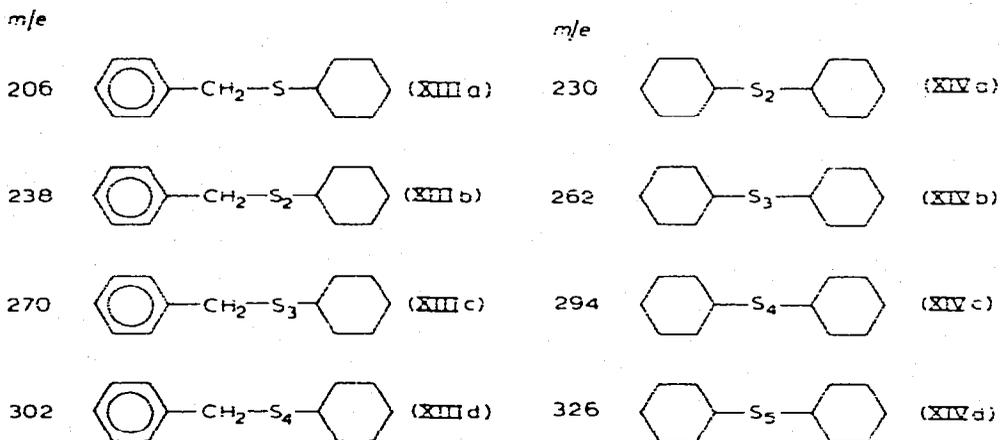
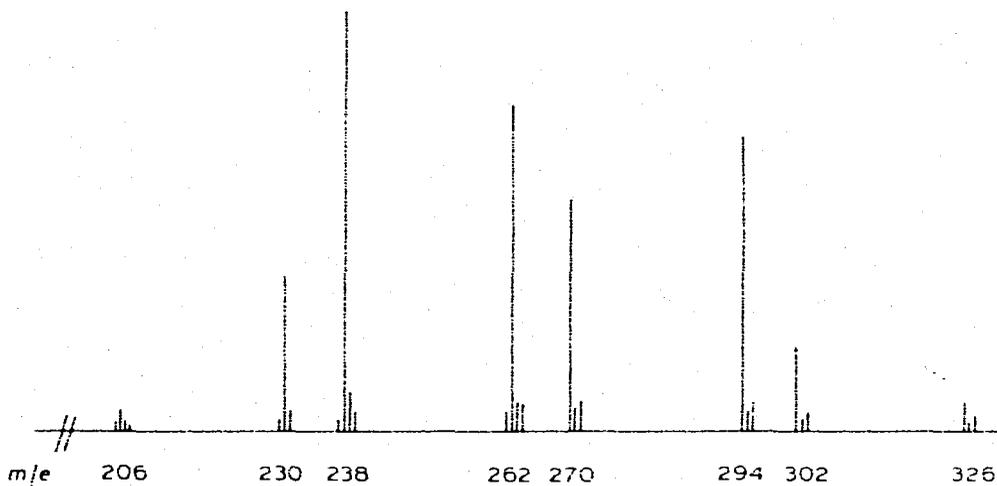
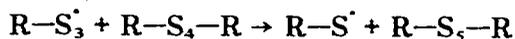
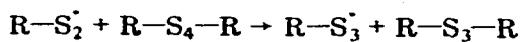
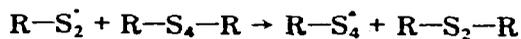
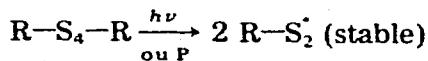
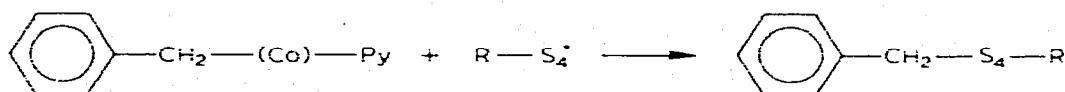
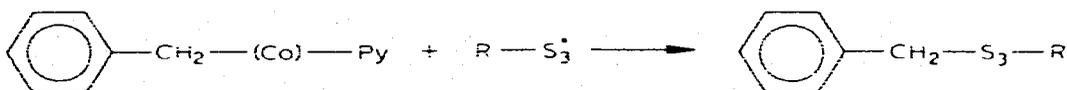
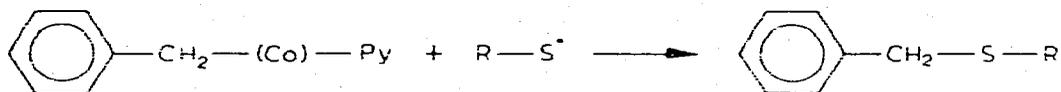


Fig. 1. Spectre de masse de la phase organique provenant de l'irradiation d'une solution méthanolique de benzyl(pyridinato)cobaloxime (I<sub>g</sub>) et du cyclohexyle tétrasulfure.

Les radicaux libérés peuvent réagir avec les cobaloximes pour donner les sulfures mixtes.



On peut conclure de cette partie du travail que la formation des polysulfures organométalliques ou organiques observés au cours des différentes réactions étudiées est dû aux réactions secondaires des radicaux formés au cours de ces photolyses.

### Réactions de substitution photoinduite des disulfures organiques symétriques sur des cobaloximes

Les disulfures  $\text{RS}_2\text{R}$  avec  $\text{R} = \text{alkyle ou aryle}$  ont été étudiés par différents auteurs [9,14]. La liaison soufre—soufre de ces composés est suffisamment réactive et justifie l'intérêt qui leur est porté [15].

Sous l'influence de la lumière UV, ou d'un promoteur radicalaire (P), les disulfures peuvent présenter deux types de fragmentation [16]: soit une coupure de la liaison soufre—soufre, soit celle de la liaison carbone—soufre. Ce dernier processus est plus rare car la liaison carbone—soufre possède une plus grande stabilité que la liaison soufre—soufre (énergie de dissociation dans des molécules diatomiques:  $\text{C—S } 175 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\text{S—S } 101 \text{ kcal mol}^{-1}$  [17] et  $\text{C—S } 65 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\text{S—S } 54 \text{ kcal mol}^{-1}$  dans des molécules polyatomiques [18]).

D'après les résultats obtenus avec les tétrasulfures nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier la réactivité des cobaloximes avec les disulfures. Pour cela nous avons irradié, avec de la lumière visible, une solution benzénique d'un mélange équimoléculaire de cobaloxime et de disulfure. Le solvant a été désoxygéné avant la dissolution des réactants. Dans ces réactions nous avons utilisé le benzène comme solvant pour limiter les interactions possibles avec les espèces intermédiaires formées durant la photolyse.

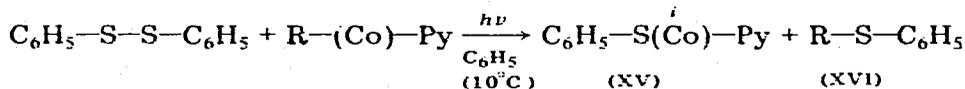
Nous analyserons d'abord les résultats obtenus avec le diphenyle disulfure:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Nous obtenons deux produits:

(1) Un composé organométallique de couleur verte dont l'analyse centésimale et le spectre de RMN sont en accord avec la structure:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—S—(Co)—Py}$  (XV).

Ce composé est obtenu quelle que soit la nature du substituant R de la cobaloxime de départ.

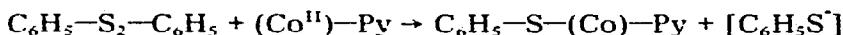
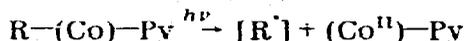
(2) Un composé organique dont l'analyse et le spectre de RMN (Tableaux 1 et 3) permettent d'attribuer la structure générale  $C_6H_5-S-R$ ; R étant le substituant organique de la cobaloxime de départ.

La formation attendue des deux produits de substitution permet d'écrire l'équation générale de la réaction:

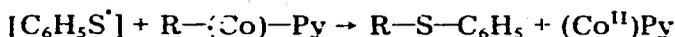


(a)  $R = -CH_3$ ; (b)  $R = -CH_2CH_3$ ; (c)  $R = -CH(CH_3)_2$

L'irradiation s'effectuant par de la lumière visible, un mécanisme possible pour cette réaction peut être la coupure homolytique de la liaison cobalt-carbone [2,4] et l'attaque des radicaux libérés sur le diphenyle disulfure:



Mais un autre processus probable pourrait être l'attaque du radical  $C_6H_5S\cdot$  sur l'alkylcobaloxime de départ \*.



La photolyse des alkylcobaloximes en présence de diméthyle disulfure donne des résultats quelque peu différents. On obtient, avec toutes les cobaloximes utilisées, le même produit organométallique, mais celui-ci donne des résultats d'analyse centésimale qui lui font attribuer la structure  $CH_3-S_2(Co)-Py$  (XVII).

Le produit organique formé est plus difficile à isoler car il est plus volatil. Néanmoins, dans le cas de la benzylcobaloxime, nous avons obtenu un composé dont l'analyse et le spectre de RMN ont permis de lui attribuer la structure  $C_6H_5CH_2-S-CH_3$  (XVIII) (Tableau 3).

TABLEAU 3

DEPLACEMENT CHIMIQUE (ppm) DES PROTONS DES COMPOSES XVIa-XVIc ET XVIII

Composés	Phényle	-CH <sub>3</sub>	-CH-
XVIa	7.3 (m)	2.35 (s)	
XVIb	7.3 (m)	1.4 (t)	2.95 (q)
XVIc	7.3 (m)	2.25 (d)	3.25 (q)
XVIII	7.27 (s)	2.00 (s)	3.67 (s)

\* Suggestion du referee.

Le mécanisme de cette réaction ne peut être précisé. La formation du produit organique XVIII s'explique par une coupure symétrique du diméthyle disulfure alors que la formation de XVII oblige à faire intervenir une coupure dissymétrique du disulfure.

Il est possible que la première étape de la réaction soit une coupure symétrique et qu'intervienne ensuite une décomposition du produit organométallique monosulfuré qui aboutirait à la formation de XVII.

## Partie expérimentale

### *I. Méthodes analytiques*

Les spectres de RMN ont été mesurés à 60 MHz; en solution dans le chloroforme deutérié avec des spectromètres Varian T60, Perkin—Elmer R12. Les déplacements chimiques  $\delta$  des protons sont exprimés en ppm à partir de la raie du tétraméthylsilane, prise comme zéro de référence interne (abréviations: s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet).

Les produits ont été séparés ou purifiés par chromatographie sur des couches minces en utilisant le silicagel G (Merck) comme adsorbant. L'éluion a été effectuée suivant les cas avec un mélange 2 : 2 : 1 de chloroforme, acétate d'éthyle, méthanol (a) ou avec du chloroforme pur (b).

Les analyses centésimales ont été effectuées par le service de microanalyse du C.N.R.S.

Les spectres de masse ont été mesurés à Gif sur Yvette sur les appareils MS9 et CH<sub>4</sub>.

### *Préparation des cobaloximes*

Les cobaloximes ont été préparées suivant des méthodes déjà décrites [19,20].

### *Etude de l'insertion de soufre*

Les solutions de méthanol ou de chloroforme saturées de soufre sont préparées en dissolvant du soufre fraîchement broyé dans le solvant approprié. Le mélange est agité pendant 24 h avant emploi. Il est ensuite filtré et versé dans un tube à réaction possédant un dispositif en verre frité permettant la saturation de la solution en azote ou en argon. La solution est ainsi désoxygénée pendant 1/2 h puis on ajoute 0.5 mmol d'alkyl- ou d'arylcobaloxime. Le barbotage d'azote ou d'argon se poursuit pendant toute la durée de la réaction. Les irradiations des composés (Ia—Ig) sont effectuées au moyen d'un arc XBF-Xe de 2500 W dont le rayonnement est filtré à l'aide d'une solution de sulfate de cuivre de 5 cm d'épaisseur [21]. L'évolution de la réaction est suivie par des chromatographies sur des couches minces préparatives de chez Schleicher et Schüll. Quand la totalité du produit de départ a réagi le mélange est porté à sec sous vide et sans chauffage, le résidu est gardé sous atmosphère inerte.

La réaction d'insertion thermique de S<sub>8</sub> sur les composés (Ih, Ii), est instantanée et les solutions sont immédiatement traitées comme précédemment.

Le résidu, sous forme d'une poudre brun rouge, est alors chromatographié sur des couches minces préparatives en utilisant le mélange (a) désoxygéné par un courant d'argon. Nous obtenons trois bandes principales:

La première de couleur jaune clair de  $R_f$  0.95 contient les dimères organiques  $RS_nR$  ( $n > 2$ ) et du soufre  $S_8$ ; ce dernier est séparé par une nouvelle chromatographie sur des couches minces préparatives en utilisant le mélange chloroforme/hexane 1 : 1 comme éluant. Par chromatographie successives on obtient 15% du dimère  $RS_4R$ .

La seconde, légèrement brune de  $R_f$  0.7 est le produit d'insertion  $RS_4(Co)Py$  mélangé à une petite quantité de  $RS_n(Co)Py$  avec  $n > 2$ . Plusieurs purifications sous argon et dans le même système de solvant (a) permet d'obtenir un composé pur  $RS_4(Co)Py$  le rendement est de 25% par rapport au produit de départ.

La troisième bande de couleur rouge brique de  $R_f$  0.5 est le dimère organo-métallique  $Py(Co)-S_4-(Co)Py$ . Ce composé est sensible à l'oxygène de l'air et à l'irradiation en présence d'oxygène. Un isolement avec beaucoup de précaution permet d'en obtenir 15%. Un isolement sans soins particuliers donne un mélange des composés  $Py(Co)-S_n-(Co)Py$  avec  $n > 2$ .

On note la présence de plusieurs autres bandes dues aux produits de dégradation des alkyl et arylcobaloximes (20%).

Une photolyse prolongée (12 h) permet d'obtenir des dimères  $RS_4R$  et  $Py-(Co)S_4(Co)-Py$  particulièrement propres cela est dû au fait que la lumière favorise les coupures des polysulfures en  $RS_2$  qui se dimérisent.

#### *Décomposition photochimique du tétrasulfure $Py(Co)S_4(Co)Py$ (III)*

Un échantillon fraîchement préparé du dimère est dissous dans le chloroforme. Si l'irradiation est effectuée sous un barbotage d'azote le composé est récupéré inchangé; par contre si la réaction est effectuée dans une atmosphère d'oxygène, on constate un rapide changement de couleur du mélange (rouge foncé au départ, il devient rapidement jaune pâle). Après évaporation du solvant sous vide le résidu est soumis à la chromatographie sur couche mince. On isole la chlorocobaloxime:  $Py(Co)Cl$  40%; le reste du composé est dégradé et apparaît sur la couche mince par une bande brune qui est peu éluee.

#### *Réaction avec les tétrasulfures*

Les synthèses des tétrasulfures IVd et VIII ont été effectués suivant les méthodes indiquées dans la littérature [8,9].

La pureté des produits a été contrôlée par spectrométrie de RMN et de masse. Nous avons constaté que, bien que le spectre de RMN montre la présence d'un produit unique, les spectres de masse présentent en plus du pic principal  $M^+ = 294$  ou 338 plusieurs pics de fragmentation à  $M^+ - 32$ ,  $M^+ - 64$ , et  $M^+ - 96$ .

Cette décomposition a vraisemblablement lieu lors de la volatilisation de l'échantillon dans le spectre de masse. Ceci montre bien la facilité avec laquelle les tétrasulfures perdent leur soufre.

La réaction de photolyse est effectuée de la manière suivante: 100 mg (0.25 mmol) de benzylcobaloxime dissous dans le chloroforme dé-oxygéné sont mis en présence d'une quantité équimoléculaire de dicyclohexyle tétrasulfure. L'irradiation de ce mélange est effectué dans les mêmes conditions que précédemment.

#### *Réduction des tétrasulfures II et III*

Dans un ballon à trois tubulures contenant 50cc de méthanol on ajoute 0.4

mmol de II est on désoxygène la solution par un courant d'azote. La solution est maintenue à  $-10^{\circ}\text{C}$ . On ajoute alors 4 mmol de  $\text{NaBH}_4$  et 1 ml de  $\text{ICH}_3$  et on laisse revenir à la température ambiante. Après traitement habituel on isole 0.1 mmol de  $\text{CH}_3(\text{Co})\text{Py}$  identique à un échantillon authentique.

Dans 50 ml de méthanol maintenu à  $-10^{\circ}\text{C}$  et sous un courant d'azote on ajoute 0.5 mmol de III et 5 mmol de  $\text{NaBH}_4$  le courant gazeux est envoyé dans une solution aqueuse d'acétate de plomb 0.1 N. On obtient un abondant précipité de sulfure de plomb.

Si on ajoute en même temps que le  $\text{NaBH}_4$  1 ml de  $\text{ICH}_3$  on obtient après traitement habituel 0.1 mmol de méthyl(pyridinato)cobaloxime.

### Réaction avec les disulfures

Les échantillons de 2 à 4 mmol d'alkylcobaloximes sont irradiés dans le benzène désoxygéné en présence de 40 à 80 mg de diphényle disulfure ou de diméthyle disulfure (20 à 40 mg).

Après évaporation du solvant sous vide les produits sont séparés par chromatographie sur des couches minces.

Les produits organométalliques sont purifiés par recristallisation dans l'éther ou l'hexane (80%).

Les produits organiques sont distillés dans des tubes à boules sous pression réduite.

### Bibliographie

- 1 J.M. Pratt, *Inorganic Chemistry of Vitamin B<sub>12</sub>*, Academic Press, London-New-York, 1972, p. 252. et références citées.
- 2 D. Dodd et M.D. Johnson, *J. Organometal. Chem.*, 52 (1973) 1 et références citées.
- 3 C. Giannotti et J.R. Bolton, *J. Organometal. Chem.*, 80 (1974) 379.
- 4 C. Giannotti, G. Merle et J.R. Bolton, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) 145.
- 5 C. Giannotti, G. Merle, C. Fontaine et J.R. Bolton, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) 357.
- 6 C. Giannotti, C. Fontaine, B. Septe et D. Doué, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) C74.
- 7 C. Giannotti, C. Fontaine et B. Septe, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) 107.
- 8 *Practical Organic Chemistry*, 3<sup>e</sup> Ed., Vogel, London, New-York, Toronto, 1962, p.437.
- 9 S.T. Birch, T.V. Cullum et R.A. Dean, *J. Inst. Petrol.*, 39 (1973) 209.
- 10 G. Charlot et D. Bézier, *Analyse Quantitative minérale*, Masson et Cie, Paris, 1955, p. 695.
- 11 K.N.V. Duong, A. Ahond, C. Merienne et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 375.
- 12 C. Giannotti, A.M. Miquel, C. Ricroch et A. Gaudemer, Résultats non publiés.
- 13 B. Milligan, D.Z. Rivett et W.E. Savige, *Aust. J. Chem.*, 16 (1963) 1020.
- 14 Y. Chaafsma, A.F. Bickel et E.C. Kooyman, *Tetrahedron*, 10 (1960) 76.
- 15 A.G. Davies et B.P. Roberts, *Acc. Chem. Res.*, 5 (1972) 387.
- 16 S.M. Ropenfeld, P.G. Lawler et H.R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 9255.
- 17 *Handbook of Chemistry and Physics*, 55<sup>ème</sup> Ed. C.R.C. Press, Cleveland, OH, (1974-1975) et références incluses.
- 18 J.D. Roberts et M.C. Caserio, *Basic Principles of Organic Chemistry Benjamin Inc.*, New-York, 1965, p. 77
- 19 G.N. Schrauzer et R.J. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3738.
- 20 G.N. Schrauzer, *Inorg. Synth.*, 11 (1968) 61.
- 21 M. Kaska, *J. Opt. Soc. Amer.*, 38 (1949) 949.