

Preliminary communication

Insertion photochimique d'oxygène dans la liaison cobalt–carbone de la méthyl(pyridinato)cobaloxime et de la méthyl(aquo)cobaloxime

C. GIANNOTTI, B. SEPTE

Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette 91 (France)

et D. BENLIAN

Université de Provence, Centre St. Jérôme, Laboratoire de Chimie Minérale, Marseille (France)

(Reçu le 20 mars 1972)

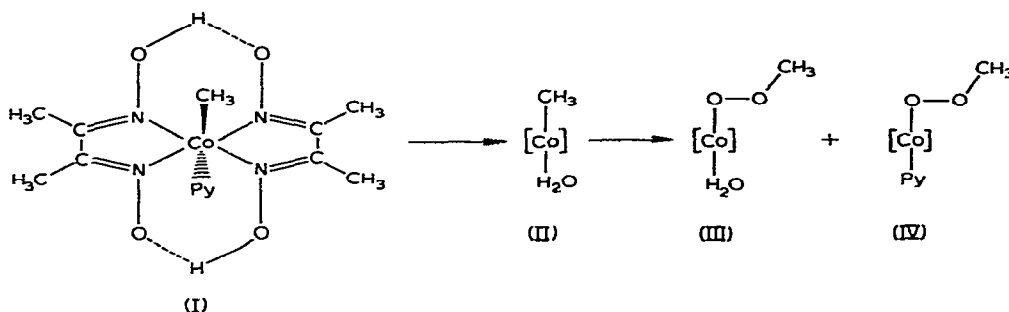
L'insertion de l'oxygène dans la liaison cobalt–carbone des alcoyl(pyridinato)-cobaloximes a été récemment étudiée¹. Cette insertion s'effectue photochimiquement dans le cas général et thermiquement lorsque la liaison cobalt–carbone est en position α d'une double liaison ou d'un noyau benzénique². En ce qui concerne la méthyl(pyridinato)cobaloxime possédant une liaison cobalt–carbone très stable nous n'avions pas pu dans les conditions préalablement décrites obtenir un complexe peroxydique^{*}.

Dans la présente communication, nous décrivons la formation de la méthylldioxy-(pyridinato)cobaloxime (IV) par photolyse de la méthyl(pyridinato)cobaloxime (I) dans des solvants hydroxylés; au cours de cette irradiation nous avons mis en évidence par RPE sur le complexe (VI) qui porte une base marquée par un radical nitroxy, la libération de cette base en position axiale. Ces résultats permettent de proposer un mécanisme où la liaison cobalt–carbone est polarisée par suite du départ de la base axiale par clivage photochimique, et s'ouvre pour permettre l'insertion d'oxygène.

L'irradiation^{**} sous oxygène de la méthyl(pyridinato)cobaloxime (I) dissoute dans le méthanol, l'éthanol ou l'eau conduit à la formation des composés (III) et (IV). Au cours de cette photolyse le premier composé formé est la méthyl(aquo)cobaloxime (II); elle disparaît en fin de réaction pour donner (III) et (IV)³.

^{*}Ce complexe a été obtenu dans des conditions expérimentales différentes (lampe à halogène de 800 W focalisée sur l'échantillon).

^{**}Les irradiations ont été effectuées par de la lumière visible produite par deux lampes à filament de tungstène d'une puissance de 1000 W.



L'irradiation dans le méthanol et sous une atmosphère d'azote de la méthyl-(pyridinato)cobaloxime (I) conduit à la formation de la méthyl(aquo)cobaloxime (II) suivant l'équilibre 1.



Après évaporation du solvant on trouve 12% de (II) et 88% de (I). Si on ajoute un excès de pyridine dans le milieu, l'équilibre se déplace rapidement dans le sens k_2 . Les composés (I) et (II) ainsi obtenus possèdent des spectres de RMN, UV, IR et des R_F sur couches minces identiques à ceux d'échantillons de référence obtenus par synthèse^{4,5}.

L'irradiation en présence d'oxygène de la méthyl(aquo)cobaloxime (II) dissoute dans le méthanol, l'acétate d'éthyle, l'acétone, le benzène ou le chloroforme conduit très rapidement à la formation de la méthyldioxy(aquo)cobaloxime (III). La réaction est complète et s'effectue avec un bon rendement (70%).



La structure du composé (III) est prouvée par le test peroxydique qualitatif^{1,2}, les spectres de RMN et IR sont en accord avec la structure proposée (Tableau 1).

Lorsqu'on irradie la méthyldioxy(pyridinato) cobaloxime (IV) dans le méthanol aqueux, on obtient la méthyldioxy(aquo)cobaloxime (III). La réaction est incomplète quelque soit le temps d'irradiation; nous avons étudié la réaction 3. Le peroxyde (III) mis en présence d'un équivalent de pyridine conduit à un équilibre thermiquement au bout de 76 h et photochimiquement au bout de 2 h seulement.



La formation de la méthyldioxy(pyridinato)cobaloxime (IV) à partir de la méthyl-(pyridinato)cobaloxime (I) possédant une liaison cobalt-carbone très stable est explicable par le passage par un intermédiaire pentacoordiné (V) en équilibre avec (II) (réaction 4)⁶.

TABLEAU I
RESULTATS DES SPECTRES RMN ET IR

Déplacements chimiques (ppm) des protons des composés obtenus^a

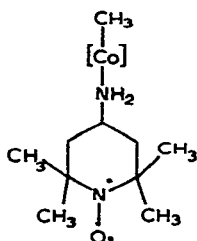
Composés	CH ₃	DMG	Pyridine			Bandes d'absorption dans l'IR, $\nu(\text{O}-\text{O})$ (cm ⁻¹)
			H α	H β	H γ	
(I)	0.83(s)	2.12(s)	8.85(m)	7.35(m)	7.75(m)	—
(II)	0.68(s)	2.17(s)	—	—	—	—
(III)	3.00(s)	2.45(s)	—	—	—	800
(IV)	3.22(s)	2.30(s)	8.37(m)	7.25(m)	7.72(m)	800

^a DMG = anion diméthylglyoxime, (s), singulet; (m), multiplet.

L'oxygène réagirait sur cette forme pentacoordinée très rapidement pour donner les peroxydes (III) et (IV).



Pour mettre en évidence la formation de cet intermédiaire pentacoordiné nous avons suivi par RPE* l'irradiation de la méthyl(4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-*N*-oxyl)cobaloxime (VI).



(VI)

Avant l'irradiation de solutions dégazées sous vide du complexe (VI) on obtient un spectre RPE du radical $\text{N}-\text{O}\cdot$ dont les bandes élargies par l'encombrement de l'édifice moléculaire portant le radical, ont été caractérisées. Lors de l'irradiation de ces solutions, la largeur des pics varie. Elle devient alors identique à celle obtenue sur des solutions dégazées contenant la base seule. Simultanément, les épaulements dûs aux dédoublements induits par les protons (CH₃ du cycle pipéridine) qui n'existent pas dans les spectres de départ,

*Ces mesures ont été effectuées à Oxford au Inorganic Chemistry Laboratory, South Parks Road.

apparaissent après irradiation, confirmant la libération de la base axiale dans le premier stade de la réaction qui n'évolue plus après 45 sec (l'augmentation de la hauteur du pic est de 10%).

En conclusion, la formation des méthyl-dioxy-cobaloximes (III) et (IV) dans les solvants hydroxylés à partir de la méthyl(pyridinato)cobaloxime (I) est explicable par le passage par les réactions (1) et (4) qui évoluent suivant les réactions (2) et (3)*.

REMERCIEMENTS

Nous remercions M. le Professeur E. Lederer pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et le Dr. A. Gaudemer pour de fructueuses discussions.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Giannotti, *Abstr. 7th Intern. Symp. Chem. Nat. Prod., Riga, Juin 1970*, p. 589; C. Giannotti, A. Gaudemer et C. Fontaine, *Tetrahedron Letters*, (1970) 3209; K.N.V. Duong, C. Fontaine, C. Giannotti et A. Gaudemer; *Tetrahedron Letters*, (1971) 1187.
- 2 A. Gaudemer, K.N.V. Duong, C. Fontaine, C. Merienne et C. Giannotti, *Abstr. 8th Intern. Congr. Organometal. Chem., Moscou, 16-22 Août 1971*, Vol. I, p. 301; C. Fontaine, K.N.V. Duong, C. Merienne, A. Gaudemer et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 167; C. Giannotti, C. Fontaine et A. Gaudemer; *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 381.
- 3 C. Giannotti et B. Septe, *Abstr. Vème Intern. Conf. Organometal. Chem., Moscou, 16-22 Août 1971*, Vol. 1, p. 377; C. Giannotti, B. Septe et C. Fontaine, *Abstr. 8th Intern. Symp. Chem. Nat. Prod., New-Delhi, 6-12 Février 1972*, p. 445.
- 4 G.N. Schrauzer, *Inorg. Synth.*, II, 65.
- 5 N. Yamazaki et Y. Hohokabe, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 63.
- 6 H.A.O. Hill, J.M. Pratt et R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc.*, (1970) 165.
- 7 O.H. Griffith et A.S. Waggoner, *Acc. Chem. Res.*, 2 (1969) 17.
- 8 J.S. Taylor, P. Mushak et J.E. Coleman, *Proc. Nat. Sci.*, 67 (1970) 1410.

*Les analyses des composés (I), (II) et (IV) sont en accord avec les structures proposées. Le composé (III) se présente sous la forme de cristaux verts très instables; son analyse n'a pu être obtenue.