

## Preliminary communication

### Décomposition photochimique et thermique de quelques complexes peroxydiques des alcoyl(pyridinato)cobaloximes\*

C. GIANNOTTI et C. FONTAINE

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

(Reçu le 3 février 1973)

#### SUMMARY

Photochemical and thermal decomposition in methanol and benzene of some alkyl-dioxy(pyridinato)cobaloximes lead to the formation of the corresponding alcohols and ketones.

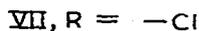
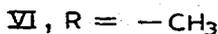
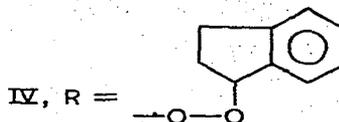
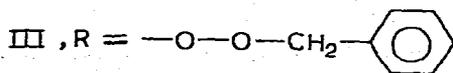
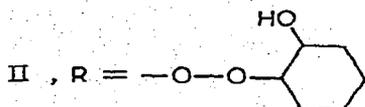
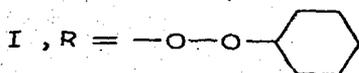
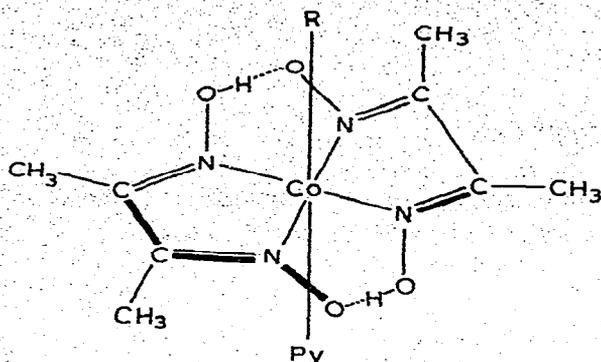
De nombreux complexes du cobalt<sup>1-4</sup> sont susceptibles de fixer réversiblement l'oxygène moléculaire en solution ou à l'état solide, et peuvent être considérés comme des modèles de centres métalliques de systèmes biologiques. Nous avons voulu voir si les alcoyl-dioxy(pyridinato)cobaloximes<sup>5</sup>, complexes stables du cobalt(III), étaient capables de libérer l'oxygène sous une forme activée. Nous avons étudié leur comportement vis à vis de la lumière et du chauffage.

Les alcoyldioxy(pyridinato)cobaloximes I–IV, dissoutes dans le méthanol ou le benzène (0.01 mmole/cc), sont irradiées\*\* ou chauffées à reflux sous une atmosphère d'azote pendant dix à vingt heures. Après évaporation du solvant, on extrait la phase organique à l'éther; elle contient l'alcool ou le dérivé carbonylé suivant le cas. Le résidu, chromatographié sur couche mince permet d'isoler un composé polaire supposé être l'hydroxy(pyridinato)cobaloxime V; en effet, lorsqu'il est réduit par le borohydrure de sodium en présence d'iodure de méthyle, on obtient la méthyl(pyridinato)cobaloxime VI identique à un échantillon authentique<sup>6</sup>; VI traité par l'acide chlorhydrique dilué conduit à la chloro(pyridinato)cobaloxime VII.

La décomposition photochimique ou thermique dans le méthanol de la benzyldioxy(pyridinato)cobaloxime III conduit, en plus de l'alcool benzylique à la formation du benzaldéhyde caractérisé par le point de fusion de sa 2,4-dinitrophénylhydrazone (F 238–239°). Ce benzaldéhyde provient probablement d'une oxydation photochimique ou thermique de l'alcool benzylique<sup>7</sup>.

\*Avec une lampe "Hanau" à vapeur de mercure basse pression de 8 watts.

\*\*Dédié au Prof. E. Lederer en l'honneur de son 65ème anniversaire.



L'indanyldioxy(pyridinato)cobaloxime IV chauffée à reflux ou irradiée dans le méthanol, ne conduit pas à l'alcool mais à la cétone correspondante (F 36–37°).

La cyclohexyldioxy(pyridinato)cobaloxime I irradiée dans le benzène conduit à la formation de cyclohexénone ou de cyclohexanone\*.

Les produits organiques obtenus sont rassemblées dans le Tableau 1.

Le cyclohexane-1,2-diol *trans* a été caractérisé par son point de fusion (F 103–104°).

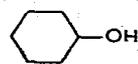
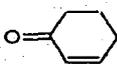
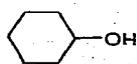
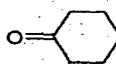
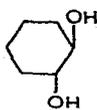
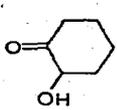
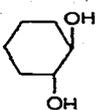
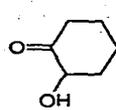
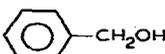
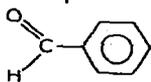
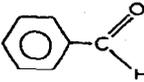
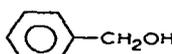
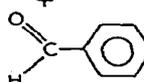
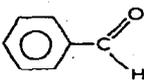
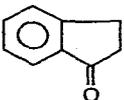
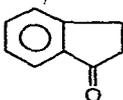
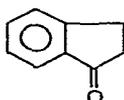
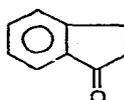
Il est généralement admis<sup>8,9</sup> que les peroxydes organométalliques du type M-O-O-R et les peroxydes dialcoyls R'-O-O-R''<sup>10,11</sup> se décomposent photochimiquement et thermiquement en deux radicaux, soit respectivement M-O·, R-O· et R'-O·, R''-O·.

On peut supposer que la décomposition photochimique et thermique des alcoyldioxy(pyridinato)cobaloximes conduit à des radicaux qui capturent un atome d'H· provenant du solvant.

Dans le cas où le solvant ne donne pas facilement de radical H·, on obtient une cétone.

\*Dans ce cas nous avons utilisé une lampe à vapeur de mercure haute pression "Hanovia" de 450 watts munie d'un filtre à sulfate de cuivre.

TABLEAU I  
 PRODUITS ORGANIQUES OBTENUS SUIVANT LES CONDITIONS DE REACTION

Produit de départ	Condition de réaction			
	Irradiation 254 nm / MeOH	Irradiation 254 nm / 	MeOH au reflux	 au reflux
I				
II				
III	 + 		 + 	
IV				

Dans les conditions utilisées, les alcoyldioxy(pyridinato)cobaloximes ne libèrent pas l'oxygène à l'état fondamental ou sous une forme activée mais conduisent directement à l'alcool ou à la cétone\* correspondante (Rdt. 70%).

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions Monsieur le Professeur E. Lederer pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et la Ligue Nationale contre le Cancer pour une subvention.

\*Tous les alcools et cétones liquides ont été caractérisés par leurs spectres IR, UV et de RMN et par comparaison de leur temps de rétention en chromatographie phase vapeur avec des échantillons authentiques.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.G. Wilkins, *Bioinorganic Chemistry*, Advances in Chemistry series, Vol. 100, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1971.
- 2 J.H. Bayston, R.N. Beale, N.K. King et M.E. Winfield, *Austr. J. Chem.*, 16 (1963) 954.
- 3 C. Floriani et F. Calderazzo, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 946.
- 4 M. Mori, J.A. Weil et M.J. Hishiguro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 615.
- 5 C. Fontaine, K.N.V. Duong, C. Merienne, A. Gaudemer et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, (1971) 167.
- 6 G.N. Schrauzer et R.J. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3738.
- 7 N.C. Yang, D.P.C. Tang, D.M. Thap et J.S. Sallo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2851.
- 8 A.G. Davies, D.G. Hare et R.F. White, *J. Chem. Soc.*, (1961) 341.
- 9 G. Sosnovsky et J.H. Brown, *Chem. Rev.*, 66 (1966) 529.
- 10 G.R. MacMillan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2514.
- 11 C. Walling et M.J. Gibian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3413.