

Preliminary communication

Photolyse en présence d'oxygène d'alcoylcobaloximes et d'alcoyldioxycobaloximes dans les solvants aqueux: formation d'alcoyldioxy(aquo)cobaloximes

C. GIANNOTTI et B. SEPTE

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

(Reçu le 3 février 1973)

SUMMARY

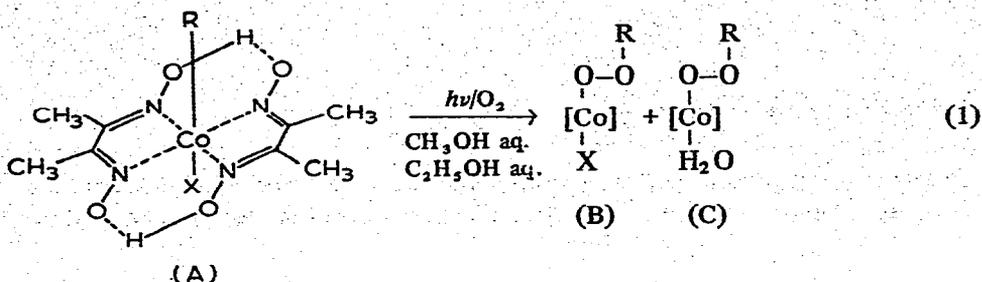
The irradiation of alkylcobaloximes (A) with visible light in aqueous solvents leads to the formation of a mixture of alkyldioxycobaloximes (B) and alkyldioxy(aquo)cobaloximes (C). The irradiation of B in the same solvents leads to an equilibrium with C.

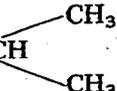
La liaison cobalt-carbone des alcoylcobaloximes A réagit photochimiquement ou thermiquement avec l'oxygène moléculaire pour conduire à des peroxydes diamagnétiques stables à la température ambiante; ils proviennent de l'insertion 1-1 de l'oxygène dans cette liaison¹

Dans la présente communication nous montrons que l'irradiation par de la lumière visible d'alcoylcobaloximes (A) dans le méthanol ou l'éthanol aqueux conduit à la formation d'un mélange d'alcoyldioxycobaloximes (B) et d'alcoyldioxy(aquo)cobaloximes (C) (réaction 1); l'irradiation de B dans ces mêmes solvants conduit à un équilibre avec C (réaction 3). Nous proposons que l'insertion 1-1 de l'oxygène dans la liaison Co-C des alcoylcobaloximes A s'effectue dans la liaison Co-C des alcoyl(aquo)cobaloximes Aa correspondantes (réaction 4).

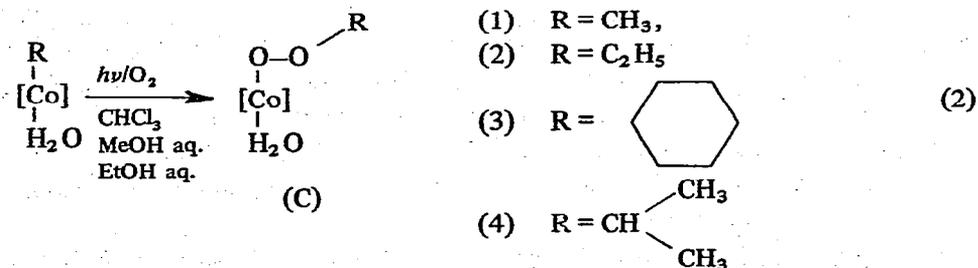
Les alcoylcobaloximes A dissoutes dans le méthanol ou l'éthanol aqueux (réaction 1)^{2,3} sont irradiées* en présence d'oxygène; l'évolution de la réaction est suivie sur des couches minces; nous notons l'apparition de deux produits: le premier de couleur brune est l'alcoyldioxycobaloxime B attendue, tandis que le deuxième de couleur verte est l'alcoyldioxy(aquo)cobaloxime C. En fin de réaction l'alcoylcobaloxime A a complètement disparu. Les structures des composés B et C sont déduites de leurs analyses centésimales, de leurs dosages peroxydiques et de leurs spectres IR et de RMN.

*La lumière visible est produite par une lampe à filament de tungstène de 1000 Watts placée à une distance de 30 cm. La lumière est filtrée par une solution de sulfate de cuivre. La température est maintenue à -10°.



- | | |
|---|---------------------------|
| (1) R = CH ₃ | (a) X = eau |
| (2) R = CH ₂ -CH ₃
H _α H _β | (b) X = methyl-2-pyrazine |
| (3) R =  | (c) X = cyano-4-pyridine |
| (4) R =  | (d) X = bromo-4-pyridine |
| | (e) X = pyridine |
| | (f) X = morpholine |
| | (g) X = pipéridine |

Les analyses centésimales des produits B et C sont en accord avec l'addition d'une molécule d'oxygène par molécule de complexe de structure A. Le dosage iodométrique comparatif des complexes A, B et C, conduit à la libération d'iode uniquement dans le cas des composés B et C ce qui est en accord avec la formule peroxydique proposée pour ces complexes. Les spectres IR¹ des complexes peroxydiques B et C révèlent des bandes peu intenses situées autour de 800–900 cm⁻¹. Les structures peroxydiques B et C proposées sont étayées par l'étude de leurs spectres de RMN (Tableaux 1 et 2); l'examen de ces



tableaux montre que les protons H_α du groupement R résonnent à champ nettement plus faible dans les complexes B et C que dans les alcoylcobaloximes A. Le déplacement paramagnétique observé (0.70 à 1.34 ppm) est en accord avec l'insertion d'un groupement —O—O— dans la liaison Co—C des composés A.

Les alcoyl(aquo)cobaloximes Aa, de couleur brune, dissoutes dans le chloroforme sec, l'éthanol ou le méthanol aqueux, sont irradiées en présence d'oxygène; en suivant l'évolution de la réaction sur des couches minces, on note après quelques minutes, la disparition du produit de départ et l'apparition d'un seul composé nouveau de couleur verte (réaction 2); les composés C ainsi obtenus se présentent sous la forme de cristaux verts instables à la température ordinaire; leurs spectres IR, UV et de RMN sont parfaitement

TABLEAU 1

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (en ppm) DES ISOPROPYLCOBALOXIMES A4 ET DES ISOPROPYLDI-OXYCOBALOXIMES B4

DMG = anion de la diméthylglyoxime

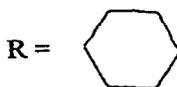
Produits	A: $>CH-[Co]$ B: $>CH-OO-$	$(CH_3)_2CH$	$CH_3(DMG)$	Protons des bases
A4b	m 2.12	d 0.43	s 2.12	s(3H) 2.52; m(3H) 8.28
B4b	m 3.22	d 0.90	s 2.24	s(3H) 2.50; m(2H) 8.22; m(1H) 8.35
A4c	m 2.10	d 0.43	s 2.10	m(2H) 7.55; m(2H) 8.85
B4c	m 3.25	d 0.90	s 2.30	m(2H) 7.39; m(2H) 8.57
A4d	m 2.11	d 0.45	s 2.11	m(2H) 7.44; m(2H) 8.41
B4d	m 3.29	d 0.89	s 2.28	m(2H) 7.40; m(2H) 8.23
A4e	m 2.12	d 0.46	s 2.12	m(2H) 8.63; m(2H) 7.30; m(1H) 7.72
B4e	m 3.46	d 0.86	s 2.30	m(2H) 8.41; m(2H) 7.30; m(1H) 7.70
A4f	m 2.33	d 0.35	s 2.33	m(4H) 2.55; m(4H) 3.65; m(1H) 1.5
B4f	m 3.24	d 0.85	s 2.41	m(4H) 2.50; m(4H) 3.50; m(1H) 1.7
A4g	m 2.33	d 0.35	s 2.33	m(6H) 1.50; m(4H) 2.70
B4g	m 3.25	d 0.83	s 2.42	m(6H) 1.30; m(4H) 1.75



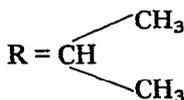
(B)

(C)

(3)

(1) $R = CH_3$ (2) $R = C_2H_5$

(4)

(a) $X = \text{méthyl-2-pyrazine}$ (d) $X = \text{pyridine}$ (f) $X = \text{pipéridine}$

superposables à ceux des peroxydes C obtenus dans la réaction I (Tableau 2).

Les alcoyldioxycobaloximes B, dissoutes dans le méthanol ou l'éthanol aqueux, sont irradiées en présence ou en l'absence d'oxygène; après quelques heures d'irradiation nous notons l'apparition de l'alcoyldioxy(aquo)cobaloxime C (réaction 3). La réaction est incomplète quel que soit le temps d'irradiation et la proportion de C ne dépasse jamais 10%. Si on ajoute un équivalent de base à l'alcoyldioxy(aquo)cobaloxime C, la substitution est rapide et la proportion d'alcoyldioxycobaloxime B ne dépasse jamais 90% contrairement à ce qui se passe avec les alcoylcobaloximes A⁴. Nous sommes en présence d'un équilibre qui est généralement atteint au bout d'un temps assez long dans le sens a (réaction 3), 6 à 18 heures suivant les composés, tandis qu'il est immédiat dans le sens b.

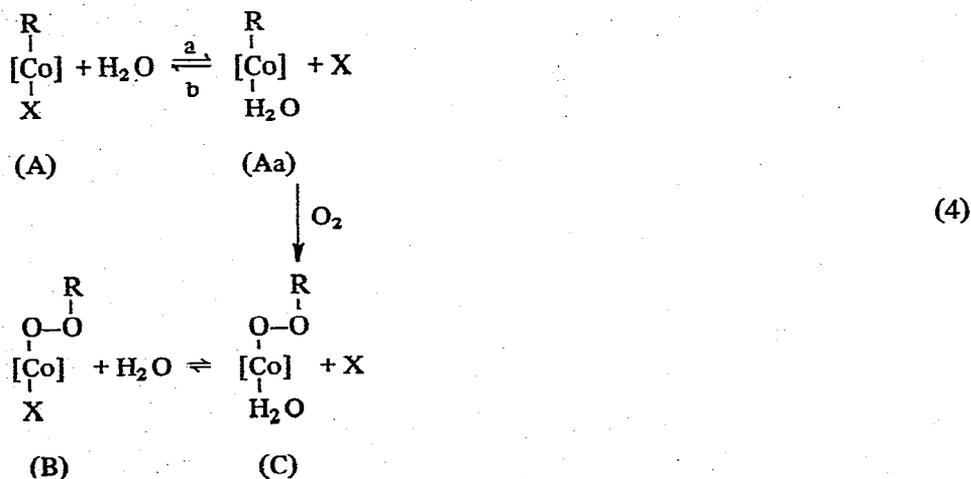
Ces résultats permettent de postuler que, dans les solvants aqueux, l'insertion d'oxygène sur les alcoylcobaloximes A s'effectue dans la liaison Co-C des alcoyl(aquo)-cobaloximes Aa correspondantes (réaction 4) qui se forment au début de la réaction. La base X ainsi libérée se substitue ensuite à l'eau pour donner l'alcoyldioxycobaloxime B.

TABLEAU 2

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (en ppm) DES ALCOYL(AQUO)-COBALOXIMES Aa ET DES ALCOYLDIOXY(AQUO)COBALOXIMES C

DMG = anion de la diméthylglyoxime

Produits	H_{β}	H_{α} Aa: $>CH-[Co]$ C: $>CH-OO-[Co]$	CH_3 (DMG)
Aa1		s 0.68	s 2.17
C1		s 3.00	s 2.45
Aa2	t 0.05	q 1.72	s 2.18
C2	t 0.80	q 3.07	s 2.44
Aa3	m 1.30	m 2.30	s 2.21
C3	m 1.50	m 3.00	s 2.45
Aa4	d 0.20	d 2.20	s 2.20
C4	d 0.80	d 2.90	s 2.45



REMERCIEMENTS

Nous remercions M. le Professeur E. Lederer pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Giannotti, *Abstr. 7th Intern. Symp. Chem. Natural Products, June 21-27 Riga URSS, 1970*, p. 589; C. Fontaine, K.N.V. Duong, C. Merienne, A. Gaudemer et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.* 38 (1972) 167.
2. C. Giannotti et B. Septe, *Abstr. 5th Intern. Conf. Organometal. Chem. Moscou URSS 16-21 août, 1971*, Vol. I, p. 377; C. Giannotti, B. Septe et C. Fontaine, *Abstr. 8th Intern. Symp. Chem. Natural Products, New-Delhi, 6-12 février, 1970*, p. 445.
3. C. Giannotti, B. Septe et D. Benlian, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) C5.
4. N. Yamazaki, Y. Hohokabe, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 63.