

INSERTION SPONTANEE D'OXYGENE MOLECULAIRE DANS LES LIAISONS  
COBALT-CARBONE DE QUELQUES ALCOYLCOBALOXIMES.

Mmes K.N.V. Duong et C. Fontaine, MM. C. Giannotti et A. Gaudemer

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

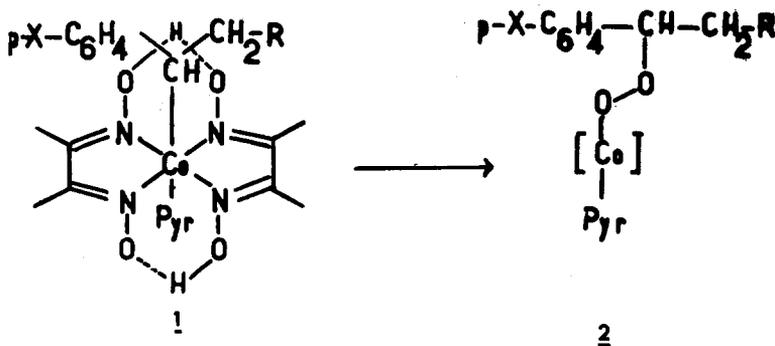
(Received in France 19 March 1971; received in UK for publication 23 March 1971)

Dans une communication récente <sup>(1)</sup>, nous avons rapporté la préparation d'alcoyldioxycobaloximes par irradiation des alcoylcobaloximes par de la lumière visible en présence d'oxygène.

Nous montrons dans la présente Note que certaines alcoylcobaloximes possédant un noyau benzénique ou une double liaison en  $\alpha$  du carbone lié au cobalt peuvent fixer également l'oxygène moléculaire en l'absence de lumière.

Cette insertion thermique d'oxygène a été tout d'abord observé dans le cas des aryl-1 éthyl(pyridinato)cobaloximes 1. Ces complexes ont été préparés par addition des cobaloximes (I) aux styrènes correspondants <sup>(2)</sup> sauf l'hydroxy-2 phényl-1(pyridinato) cobaloxime 1h dont la préparation a été décrite précédemment <sup>(3)</sup>.

Lorsqu'on laisse une solution de ces aryl-1 éthyl(pyridinato)cobaloximes 1 dans le chloroforme, l'acétone ou le méthanol, au contact avec l'air ou l'oxygène à température ordinaire, on obtient une insertion rapide d'oxygène dans la liaison cobalt-carbone et formation des complexes peroxy 2 correspondants.



a X = H      R = H  
b X = F      R = H  
c X = Cl     R = H  
d X = Br     R = H  
e X = OCH<sub>3</sub>   R = H

f X = CH<sub>3</sub>   R = H  
g X = H      R = CH<sub>3</sub>  
h X = H      R = OH

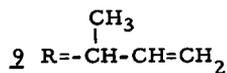
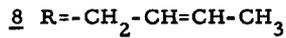
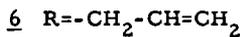
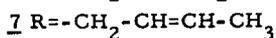
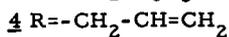
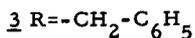
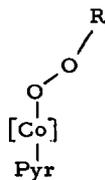
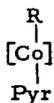
La réaction est complète au bout de trois heures et les rendements sont compris entre 60% et 70%.

La structure des composés 2 est déduite de leur analyse centésimale, du dosage du groupement peroxyde par iodométrie (<sup>4</sup>) et de leur spectre de RMN (<sup>5</sup>) (Tableau): l'insertion d'oxygène s'accompagne en effet d'un déplacement paramagnétique caractéristique du signal du proton H<sub>α</sub> (<sup>1</sup>). De plus, les complexes peroxy 2 préparés de cette manière se sont révélés identiques à ceux obtenus par oxygénation photochimique des aryl-1 éthyl(pyridinato) cobaloximes 1: même coloration, même R<sub>f</sub> en chromatographie sur couche mince, spectres IR, UV et de RMN superposables. La réaction photochimique a été effectuée à -30° dans CHCl<sub>3</sub>: à cette température, la fixation d'oxygène n'a lieu qu'en présence de lumière visible.

Composés	Alcoylcobaloximes <u>1</u>		Alcoyldioxycobaloximes <u>2</u>	
	δ H <sub>α</sub>	δ H <sub>β</sub>	δ H <sub>α</sub>	δ H <sub>β</sub>
a	3,54 (q)	0,63 (d)	4,22 (q)	1,25 (d)
b	3,58 (q)	0,59 (d)	4,22 (q)	1,22 (d)
c	3,47 (q)	0,55 (d)	4,20 (q)	1,20 (d)
d	3,44 (q)	0,56 (d)	4,20 (q)	1,20 (d)
e	3,45 (q)	0,57 (d)	4,17 (q)	1,23 (d)
f	3,57 (q)	0,57 (d)	4,19 (q)	1,24 (d)
g	3,41 (q)	2,17 (m)	3,98 (q)	2,20 (m)
h	3,50 (q)	3,30 (q) - 3,98 (t)	4,42 (q)	3,52 (q) - 3,81 (t)

**Tableau** : Déplacements chimiques des protons H<sub>α</sub> et H<sub>β</sub> des composés 1 et 2.  
(q=quadruplet, d=doublet, t=triplet, m=multiplet)

Nous avons également observé l'insertion thermique d'oxygène dans la liaison cobalt-carbone de la benzyl(pyridinato)cobaloxime 3 et de l'allyl(pyridinato)cobaloxime 4 mais à température un peu plus élevée (40°). Les complexes peroxy correspondants 5 et 6 sont identiques à ceux préparés par réaction photochimique (<sup>1</sup>).



Avec la crotyl(pyridinato)cobaloxime 7, l'insertion d'oxygène peut également se faire thermiquement (40°C) ou photochimiquement (-30°C) et l'on obtient dans les deux cas un mélange de deux produits isomères 8 et 9, ce dernier étant le produit prépondérant. La structure de ces deux complexes est déduite de leur spectre de RMN : le spectre du composé 8 révèle un doublet large à 1,58 ppm ( $\underline{\text{CH}_3\text{-CH=}}$ ), un doublet à 3,47 ppm ( $\underline{\text{-CH}_2\text{-CH=}}$ ) et un multiplet à 5,41 ppm ( $\underline{\text{-CH=CH-}}$ ), tandis que dans le spectre du produit 9, on observe un doublet à 0,88 ppm ( $\underline{\text{CH}_3\text{-CH-}}$ ), un multiplet à 3,71 ppm ( $\underline{\text{-CH-}}$ ) et un multiplet complexe entre 4,80 ppm et 6,0 ppm ( $\underline{\text{-CH=CH}_2}$ ).

Alors que l'insertion photochimique d'oxygène est une réaction générale des alcoylcobaloximes, la réaction en l'absence de lumière semble être limitée aux complexes dont le carbone  $C_\alpha$  est benzylique ou allylique. Nous avons vérifié que les alcoylcobaloximes 3 dont le groupement R est saturé ( $R=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ) ne fixent pas l'oxygène en l'absence de lumière même à 80°C. Signalons que Cozens et coll. ont observé l'insertion de  $\text{SO}_2$  dans les liaisons cobalt-carbone de ces complexes (<sup>6</sup>).

La fixation facile d'oxygène par les aryl-1 éthyl(pyridinato)cobaloximes est due à la faible stabilité de la liaison cobalt-carbone. Celle-ci se manifeste également en l'absence d'oxygène (<sup>7</sup>): à température ordinaire, ces complexes se transforment spontanément en hydrure des cobaloximes (I) et en styrène  $p\text{-X-C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-R}$  par un mécanisme analogue à celui proposé pour la fragmentation de l'hydroxy-2 phényl-1 éthyl(pyridinato)cobaloxime 1h (<sup>3</sup>).

L'étude des mécanismes de ces réactions d'insertion d'oxygène est actuellement en cours (<sup>8</sup>).

Nous remercions M.le Professeur E.Lederer pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et Mme L.Alais pour la mesure des spectres de RMN.

1. C.Giannotti, A.Gaudemer et C.Fontaine, Tetrahedron Letters, 3209 (1970).
2. G.N.Schrauzer et R.J.Windgassen, J.Amer.Chem.Soc., 89, 1999 (1967).
3. M.Naumberg, K.N.V.Duong et A.Gaudemer, J.Organometal.Chem., 25, 231 (1970).
4. C.D.Wagner, R.H. Smith et E.D. Peters, Anal.Chem., 19, 976 (1947).
5. Les spectres de RMN ont été mesurés sur un appareil Varian A-60 en utilisant  $\text{CDCl}_3$  comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence interne. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en ppm par rapport à cette référence.
6. R.J.Cozens, G.B.Deacon, P.W.Felder, K.S.Murray et B.O. West, Aust.J.Chem., 23, 481 (1970).
7. K.N.V.Duong et A.Gaudemer, en préparation.
8. Tous les composés cités ont donné des analyses centésimales en accord avec les structures proposées.