

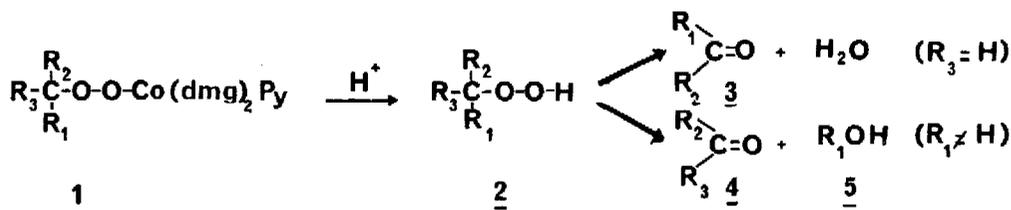
PROPRIETES DES ALKYLDIOXYCOBALOXIMES
II¹ REACTIONS EN MILIEU ACIDE

C. BIED-CHARRETON et A. GAUDEMER

Laboratoire de Chimie de Coordination Bioorganique,
Centre d'Orsay de l'Université Paris-Sud, 91405 ORSAY (France)

(Received in France 20 July 1976; received in UK for publication 21 September 1976)

Les alkyldioxy(pyridine)cobaloximes R-OO-Co(dmg)₂Py³ 1 sont facilement obtenus par insertion photochimique ou thermique² d'oxygène moléculaire dans la liaison cobalt-carbone des alkyl(pyridine)cobaloximes. Dans la présente communication nous rapportons des résultats qui montrent que le traitement des complexes 1 en milieu acide conduit aux hydroperoxydes correspondants ROOH 2. Ceux-ci se décomposent ensuite pour donner divers composés carbonylés ou hydroxylés avec une vitesse qui dépend de la nature du groupement R et de celle de l'acide :



La décomposition acide des alkyldioxycobaloximes a été réalisée en ajoutant des quantités variables d'acide trifluoroacétique ou perchlorique à des solutions des composés 1 dans CCl₃ ou CCl₄. La nature des produits de réaction et leurs proportions relatives (± 5%) ont été déterminées par RMN. Les résultats de cette étude figurent dans le tableau ci-dessous:

DECOMPOSITION, EN MILIEU ACIDE, DES ALKYLDIOXY(PYRIDINE)COBALOXIMES 1

	C o m p o s é s			Produits de réaction obtenus dans :	
	R ₁	R ₂	R ₃	CF ₃ COOH/CCl ₃ 4%	HClO ₄ /CCl ₃ 1%
<u>1a</u>	CH ₃	H	H	<u>2a</u> (100%)	<u>2a</u> (100%)
<u>1b</u>	C ₆ H ₅	H	H	<u>2b</u> (90%), <u>3b</u> (10%)	<u>2b</u> (80%), <u>3b</u> (20%)
<u>1c</u>	C ₂ H ₅	CH ₃	H	<u>2c</u> (100%)	<u>2c</u> (40%), <u>3c</u> (60%)
<u>1d</u>	C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	<u>2d</u> (60%), <u>3d</u> (40%)	<u>2d</u> (20%), <u>3d</u> (80%)
<u>1e</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	H	<u>2e</u> (90%), <u>4e</u> + <u>5e</u> (10%)	<u>2e</u> (50%), <u>4e</u> + <u>5e</u> (50%)
<u>1f</u>	pCH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	H	<u>4f</u> + <u>5f</u> (100%)	<u>4f</u> + <u>5f</u> (100%)
<u>1g</u>	CH ₃	CH ₃	-CH=CH ₂	<u>2g</u> (100%)	-
<u>1h</u>	CH ₃	-C≡CH	C ₂ H ₅	<u>2h</u> (100%)	<u>2h</u> (100%)

Dans tous les cas étudiés, les produits initiaux de décomposition acide des complexes 1 sont les hydroperoxydes 2. Ceux-ci ont été caractérisés par dosage iodimétrique⁴ et par RMN. Les hydroperoxydes tertiaires 2g et 2h sont stables pour des concentrations en CF_3COOH n'excédant pas 10%. Par contre, les hydroperoxydes primaires et secondaires conduisent pour ces concentrations aux produits attendus de décomposition acide^{6,7}. Dans l'acide trifluoroacétique pur, le complexe 1c se décompose en donnant un mélange en proportions égales de butanone, d'éthanol et d'acétaldéhyde. Des résultats analogues sont obtenus avec l'octyl-2-dioxyacobaloxime 1d. Deno et coll.⁸ rapportent des résultats voisins lors de la décomposition en milieu acide fort d'hydroperoxydes secondaires.

La réaction des alkyldioxyacobaloximes avec les acides dilués constitue une voie d'accès simple aux hydroperoxydes primaires et secondaires. L'étude de la décomposition des complexes 1 sous l'action d'acides de Lewis est actuellement poursuivie.

Nous remercions la DGRST pour une subvention ayant permis la réalisation de ce travail (Convention n°74 71381).

B i b l i o g r a p h i e e t R é f é r e n c e s

1. Première partie: C. BIED-CHARRETON et A. GAUDEMER, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 3997, (1976)
2. C. FONTAINE, K.N.V. DUONG, C. MERIENNE, A. GAUDEMER et C. GIANNOTTI, J. Organomet. Chem., **38**, 167, (1972)
3. Cobaloximes: (bis-diméthylglyoximate)Cobalt(III)
dmg = monoanion de la diméthylglyoxime Py = Pyridine
4. En milieu faiblement acide (acide trifluoroacétique < 2%) la décomposition des alkyldioxyacobaloximes s'accompagne d'un précipité de complexe de cobalt qui n'a pas été identifié. La solution incolore d'hydroperoxyde recueillie après filtration est utilisée pour les dosages iodimétriques⁵; les résultats de ces dosages sont en bon accord avec ceux obtenus par RMN.
5. C.H. LEA, J. Soc. Chem. Ind. (London), **65**, 286, (1946)
6. Les aldéhydes et les cétones, produits de décomposition des hydroperoxydes, ont été caractérisés par RMN et également par leur 2-4 dinitrophénylhydrazones.
7. R. HIATT: "Organic Peroxides", D. Swern Ed. Wiley-Interscience, London Vol. II, p. 1 (1971)
8. N.C. DENO, W.E. BILLUPS, K.E. KRAMER et R.R. LASTOMIRSKY, J. Org. Chem., **35**, 3080, (1970)