

ÉTUDE DES MÉCANISMES DE RUPTURE DE LA LIAISON COBALT-CARBONE DES ALCOYLCOBALOXIMES: THERMOLYSE ET PHOTOLYSE EN L'ABSENCE D'OXYGÈNE

K. N. V. DUONG*, A. AHOND, C. MERIENNE et A. GAUDEMER
 Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91190, Gif sur Yvette (France)
 (Reçu le 31 octobre 1972)

SUMMARY

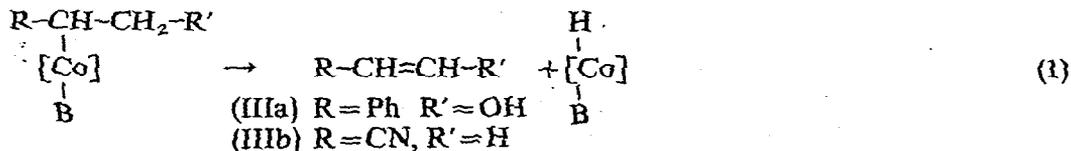
Thermolysis and photolysis of alkylcobaloximes $R-CH(R')-CH(R'')-Co(DMG)_2Py$ in the absence of oxygen are shown to proceed via the same β -elimination reaction: reaction products are in both cases the ethylene derivative $RR'C=CR''H$ and the cobaloxime(I) hydride $HCo(DMG)_2Py$ which is characterised by its reaction with phenylacetylene.

RÉSUMÉ

La thermolyse et la photolyse en l'absence d'oxygène des alcoylcobaloximes $R-CH(R')-CH(R'')-Co(DMG)_2Py$ s'effectuent selon une réaction de β -élimination: les produits sont le dérivé éthylénique $RR'C=CR''H$ et l'hydruure de cobaloxime(I) $HCo(DMG)_2Py$ caractérisé par sa réaction avec le phénylacétylène.

INTRODUCTION

Nous avons montré précédemment¹ que les produits primaires de la thermolyse de la (2-hydroxy-1-phényl)éthyl(pyridinato)cobaloxime* (I) était l'hydruure (IIa) de la pyridinatocobaloxime(I), mis en évidence par sa réaction caractéristique avec le phénylacétylène, et l'énol (IIIa) du phénylacétaldéhyde, rapidement transformé en aldéhyde par protonation (éq. 1). Une réaction de β -élimination similaire a été observée également par Schrauzer et Holland² lors de la thermolyse de la (1-cyano)éthyl-(tri-n-butylphosphinato)cobaloxime (IV), qui, en plus du composé (IIb), fournit l'acrylonitrile (IIIb).



(I) $R=Ph$, $R'=OH$, $B=Py$

(IIa) $B=Py$

(IV) $R=CN$, $R'=H$, $B=P(n-C_4H_9)_3$

(IIb) $B=P(n-C_4H_9)_3$

* Cette publication fait partie de la thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques enregistrée au CNRS sous le n° AO 7749.

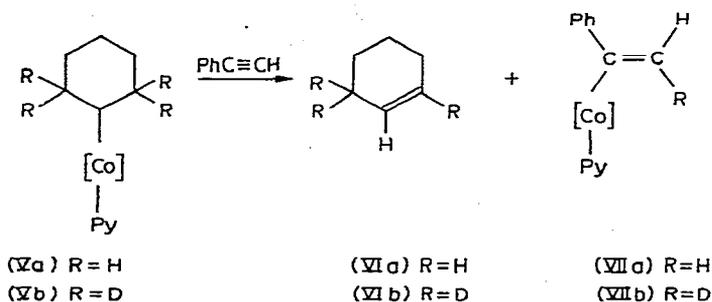
** Cobaloxime = bis(diméthylglyoximate)cobalt.

Dans la présente publication nous rapportons des résultats qui montrent que: (a) La réaction (1) est générale pour les alcoylcobaloximes possédant au moins un hydrogène sur le carbone C_β ; (b) cette réaction peut également se produire sous l'action de la lumière visible, comme le laissent supposer certaines indications de la littérature^{3,4}.

I. THERMOLYSE ET PHOTOLYSE DE LA CYCLOHEXYL(PYRIDINATO)COBALOXIME (V)

Afin de vérifier si la réaction de β -élimination thermique (1) était générale pour les alcoylcobaloximes, nous avons étudié la thermolyse de la cyclohexylcobaloxime (V). Le choix de ce composé a été dicté par les considérations suivantes: (a) à la différence des complexes (I) et (IV), la cyclohexylcobaloxime (V) ne possède pas en position α ou β , sur le radical organique lié au cobalt, de groupement fonctionnel susceptible de favoriser la réaction (1). Par suite, si cette réaction peut être mise en évidence avec le complexe (V), on pourra affirmer qu'il s'agit d'une réaction générale des alcoylcobaloximes; (b) d'autre part, la cyclohexylcobaloxime (V) se fragmente thermiquement vers 100° : à cette température, l'hydrure de cobalt (II) est encore suffisamment stable pour être détecté soit directement², soit indirectement par sa réaction avec le phénylacétylène¹ qui conduit à l' α -styryl(pyridinato)cobaloxime (VI).

Lorsque la cyclohexylcobaloxime (Va) est chauffée dans le dioxane à reflux sous azote pendant 24 h, en présence de phénylacétylène, les produits de réaction sont d'une part le cyclohexène (VIa), d'autre part l' α -styrylcobaloxime (VIIa).



Afin de déterminer si au cours de cette réaction il y avait bien transfert d'un hydrogène en position β sur le cobalt de l'hydrure (IIa) puis sur la double liaison de l' α -styrylcobaloxime, la cyclohexylcobaloxime tétradeutériée (Vb) a été préparée puis thermolysée dans les mêmes conditions: l' α -styrylcobaloxime (VIIb) récupérée est monodeutériée en β à 84%. Son spectre de RMN montre que le deutérium est fixé en majeure partie (83%) en position *cis* par rapport au cobalt¹.

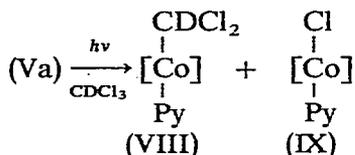
Ces résultats montrent que la thermolyse de la cyclohexylcobaloxime s'effectue suivant un mécanisme de β -élimination représentée par l'équation (1). La présence dans le produit de réaction d'une faible quantité d' α -styrylcobaloxime monodeutériée en position *trans* peut s'expliquer par une isomérisation de la double liaison de ce dérivé sous l'action de la chaleur.

Afin de voir si cette réaction de β -élimination pouvait être également effectuée par voie photochimique, les cyclohexylcobaloximes (Va) et (Vb) ont été photolysées

par la lumière visible en l'absence complète d'oxygène et en présence de phénylacétylène. Dans le premier cas, le cyclohexène et l' α -styrylcobaloxime (VIIa) ont été isolés comme seuls produits de réaction. A partir du complexe tétradeutérié (Vb), le cyclohexène trideutérié a été isolé ainsi que l' α -styrylcobaloxime monodeutériée à 68%: dans ce produit, le deutérium est en majorité *cis* par rapport au cobalt (70%).

La thermolyse et la photolyse de la cyclohexylcobaloxime deutériée (Vb) conduisent à des résultats très voisins ce qui suggère pour ces deux réactions des mécanismes "analogues". Il est à noter qu'au cours de ces réactions, il n'a pas été possible de détecter la présence de cyclohexane qui aurait pu se former à partir d'un radical cyclohexyle.

Une confirmation de la formation de cobaloxime(I) au cours de la photolyse de la cyclohexylcobaloxime (Va) est fournie par les résultats suivants: lorsque ce complexe est irradié en solution dans le chloroforme en l'absence d'oxygène, les produits de la réaction sont, en plus du cyclohexène, la dichlorométhylcobaloxime (VIII) et la chlorocobaloxime (IX). Le composé (VIII) résulte de la réaction entre la cobaloxime(I) formée intermédiairement et le solvant⁵, la chlorocobaloxime (IX) étant le produit de photolyse du composé (VIII)⁶.

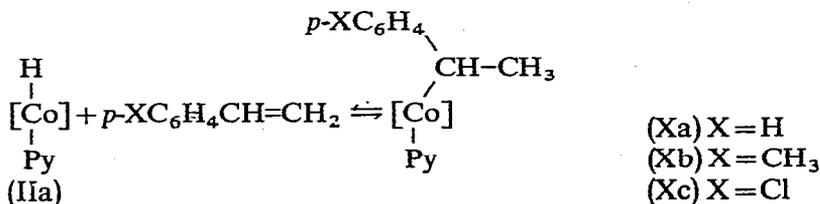


Afin de déterminer l'effet isotopique accompagnant la photolyse anaérobie de la cyclohexylcobaloxime (V), les complexes (Va) et (Vb) ont été irradiés simultanément dans les mêmes conditions expérimentales: les vitesses des deux réactions ont été mesurées par RMN et ont conduit à une valeur de l'effet isotopique $k_H/k_D = 1.50$.

II. THERMOLYSE ET PHOTOLYSE DES PHÉNYLÉTHYL- ET PHÉNYLPROPYLCOBALOXIMES

Ayant ainsi montré que la réaction de β -élimination est une réaction générale des alcoylcobaloximes et qu'elle peut être effectuée aussi bien thermiquement que photochimiquement, il est intéressant de déterminer quels sont les facteurs qui influent sur la vitesse de cette réaction de fragmentation et en particulier comment celle-ci varie avec la nature des substituants du groupement alcoyle lié au cobalt. Ayant précédemment observé que la fragmentation du complexe (I) s'effectuait à basse température, nous avons été amenés à étudier la thermolyse anaérobie de diverses 1-phényléthylcobaloximes (X).

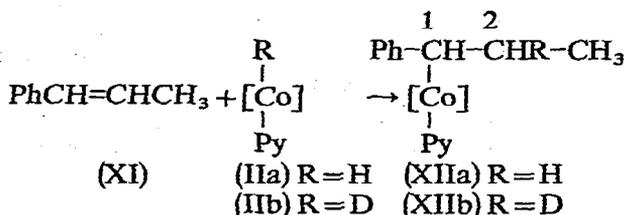
Celles-ci sont facilement obtenues par réaction de la pyridinatocobaloxime(I) avec les styrènes correspondants.



Ces composés sont peu stables en solution et se fragmentent à température ordinaire en deux ou trois heures suivant une réaction de β -élimination qui est la réaction inverse de la réaction de formation.

Stereochimie de la réaction d'addition

Pour déterminer la stéréochimie de ces réactions, l'hydrure de cobaloxime(I) deutérié (IIa), préparé par réduction de la chlorocobaloxime (IX) par NaBD_4 , a été additionné au *trans*-phénylpropène (XI) en solution dans un mélange $\text{CH}_3\text{OD}-\text{D}_2\text{O}$. Le complexe obtenu est la 1-phénylpropyl(pyridinato)cobaloxime monodeutériée en C-2. La comparaison de son spectre de RMN à celui du même produit non deutérié montre que le deutérium est fixé stéréospécifiquement en C-2.



En effet, dans le spectre du complexe non deutérié (XIIa), les protons H_1 , H_2 et H_2' apparaissent respectivement à $\delta=3.40$ (quadruplet: $J_{1,2}=12$ Hz et $J_{1,2'}=6$ Hz), 2.22 (multiplet) et 2.00 ppm (multiplet).

Dans le spectre du composé monodeutérié (XIIb), le quadruplet à 3.40 ppm s'est transformé en doublet ($J_{1,2}=12$ Hz). Le proton qui est substitué par du deutérium est donc celui qui est couplé avec H_1 avec une constante $J=6$ Hz. Si l'on suppose que la conformation la plus stable de la molécule autour de la liaison C-1-C-2 est celle où l'ion cobalt et le groupement méthyle sont *trans* (Fig. 1), on en déduit que le deutérium a remplacé l'hydrogène H_2' . Compte-tenu de la configuration *trans* du phénylpropène (XI) de départ, on peut conclure que le composé (XII) résulte d'une addition *cis* de l'hydrure (II) à la double liaison du carbure éthylénique.

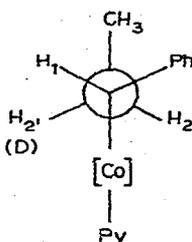
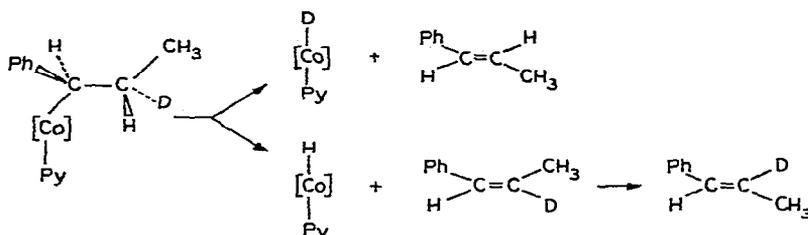


Fig. 1.

Nous avons précédemment montré que l'addition de l'hydrure (II) au phénylacétylène pour donner l' α -styrilcobaloxime s'effectue aussi avec la stéréochimie *cis*¹.

La 1-phénylpropylcobaloxime monodeutériée (XIIb) a été thermolysée (3 h, 40°) ou photolysée (3 h, -10°) et la teneur en deutérium du phénylpropène obtenu au cours des deux réactions a été mesurée par RMN: le carbure issu de la thermolyse est monodeutérié à 75% ($\pm 5\%$) tandis que celui provenant de la photolyse contient 70% ($\pm 5\%$) de deutérium.

Ces résultats confirment que la thermolyse et la photolyse ne sont pas deux réactions fondamentalement différentes. D'autre part, l'obtention de phénylpropène fortement deutérié n'implique pas que la réaction de β -élimination s'effectue avec la stéréochimie *trans*. En effet, à cause de l'effet isotopique mentionné précédemment, l'élimination *cis* de l'hydrogène peut se faire avec une vitesse à peu près identique à l'élimination du deutérium. Le produit de l'élimination sera le phénylpropène *cis* qui peut s'isomériser rapidement en carbure *trans*.

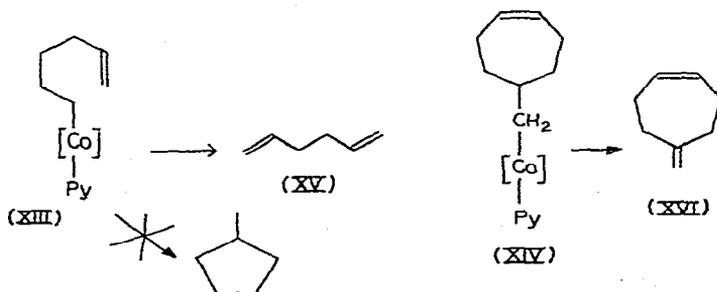


La formation intermédiaire au cours de la thermolyse d'hydrure (II) partiellement deutérié a été confirmée de la manière suivante: lorsque le composé (XIIb) est chauffé à 40° en présence de Ph-C \equiv CH, l' α -styrilcobaloxime récupérée (VII) est monodeutériée à 25% ($\pm 5\%$).

Photolyse de la 5-hexényl- et de la cyclohepténylméthylcobaloxime (XIII) et (XIV)

Afin d'essayer de préciser la nature de l'état de transition de la réaction (1) les photolyses anaérobies de la 5-hexényl cobaloxime (XIII) et de la cyclohepténylméthylcobaloxime (XIV) ont été étudiées. Dans le cas du complexe (XIII), la photolyse devrait conduire à la formation de méthylcyclopentane si la rupture de la liaison cobalt-carbone donnait naissance à un radical organique et à la cobaloxime (II)⁷. Si par contre la réaction de β -élimination s'effectuait avec formation d'un cation organique intermédiaire, la photolyse du complexe (XIV) devrait fournir une certaine proportion de composés bicyclo[2.2.1]octaniques résultant de la participation des électrons π de la double liaison à la stabilisation de la charge positive⁸.

En fait, que ce soit avec le composé (XIII) ou avec le composé (XIV), la photolyse anaérobie conduit uniquement aux produits de β -élimination respectivement, l'1,5-hexadiène (XV) et le diène cyclique (XVI). Il n'a pas été possible de détecter de méthylcyclopentane, dans le premier cas, ou de dérivés bicyclooctaniques, dans le deuxième cas.



DISCUSSION

Les études qui ont été précédemment effectuées sur la thermolyse ou sur la photolyse d'alcoylcobalamines ou d'alcoylcobaloximes font apparaître des divergences quant aux mécanismes proposés pour ces réactions et aux intermédiaires qui se formeraient par suite de la rupture de la liaison cobalt-carbone^{4a,b,14}.

On admet généralement que la thermolyse ou la photolyse en l'absence d'oxygène des alcoylcobalamines ou alcoylcobaloximes produit une rupture homolytique de la liaison cobalt-carbone avec formation d'un radical organique R· et d'un complexe du cobalt(II) (vitamine B_{12r} ou cobaloxime(II)). Toutefois, Yamada et coll.³ ont observé que la photolyse de l'éthylcobalamine, effectuée en présence d'iodure de méthyle, conduisait à la méthylcobalamine ce qui implique la formation intermédiaire de vitamine B_{12s} (cobalt(I)).

Les résultats exposés plus haut montrent que : (1) la photolyse et la thermolyse anaérobies des alcoylcobaloximes conduisent aux mêmes produits de réaction : la cobaloxime(I) sous sa forme hydrure et le dérivé oléfinique correspondant (éq. 1). Ces deux réactions se font donc vraisemblablement par des mécanismes très voisins. Il faut noter que la similitude entre processus thermique et processus photochimique se retrouve également lorsque ces réactions sont effectuées en présence d'oxygène moléculaire ; l'insertion d'oxygène dans la liaison cobalt-carbone conduit en effet aux mêmes produits ou aux mêmes mélanges de produits, que cette réaction ait lieu sous l'effet de la lumière ou sous celui de la chaleur⁹⁻¹¹ ; (2) comme dans le cas de la réaction d'insertion d'oxygène moléculaire, la réaction de β -élimination induite par la lumière ne se ferait pas dans un état excité du complexe qui ne peut être atteint thermiquement¹¹. La lumière visible amènerait le complexe dans un état excité et, par relaxation, celui-ci reviendrait dans un état vibrationnel élevé de l'état fondamental dans lequel la liaison cobalt-carbone est partiellement rompue ; (3) il n'est par conséquent pas nécessaire de postuler une rupture homolytique de la liaison cobalt-carbone au cours de la thermolyse ou de la photolyse. Un tel mécanisme nécessite une énergie d'activation très élevée, peu compatible avec la faible stabilité thermique de certaines alcoylcobaloximes, par exemple les 1-phényléthylcobaloximes.

La formation d'un radical libre est d'ailleurs rendue peu probable par les résultats obtenus lors de la photolyse de la 5-hexénylcobaloxime (XIII).

La formation d'un intermédiaire carbocationique est d'autre part exclue par l'obtention de 5-méthylèncycloheptène (XVI) par photolyse du complexe (XIV).

L'hypothèse, qui apparaît la plus vraisemblable à ce stade de nos recherches, est que la réaction de β -élimination observée s'effectue par un mécanisme concerté à quatre centres, que la réaction soit thermique ou photochimique. L'étude cinétique de cette réaction est en cours et permettra de préciser la nature de l'état de transition.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés à 60 MHz sur des spectromètres Varian A-60-A, T-60 et Perkin-Elmer R-12 en solution dans CDCl₃.

Les préparations de la cyclohexylcobaloxime (Va), des phényléthylcobaloximes (X), de la 5-hexénylcobaloxime (XIII) et de la cyclohepténylméthylcobaloxime (XIV) ont été précédemment décrites¹¹.

Préparation de la cyclohexyl(pyridinato)cobaloxime tétradeutériée (Vb)

La cyclohexyl(pyridinato)cobaloxime tétradeutériée (Vb) a été préparée en faisant réagir la pyridinatocobaloxime (I) avec le tosylate de 2,6-cyclohexyle- d_4 selon la méthode de Schrauzer^{4b}.

Ce dernier composé a été obtenu à partir de la 2,6-cyclohexanone- d_4 ¹²; la réduction par NaBH_4 de cette dernière fournit le 2,6-cyclohexanol- d_4 qui est tosylé par le chlorure de *p*-toluènesulfonyle dans la pyridine. La spectrométrie de masse montre que le tosylate est composé de 93% de produit- d_4 et 7% de produit- d_3 .

Le spectre de RMN de la cyclohexylcobaloxime tétradeutériée (Vb) a été comparé à celui du produit non deutérié (Va); dans ce dernier le proton H_α résonne à 1.89 ppm (et non à 2.35 ppm comme indiqué précédemment¹⁰) sous forme d'un multiplet et les autres protons du radical cyclohexyle vers 1.34 ppm sous forme d'un multiplet. Dans le produit (Vb), le multiplet à 1.89 ppm (H_α) est remplacé par un large singulet (1 H) et la courbe d'intégration indique que le multiplet vers 1.34 ppm correspond à six protons seulement.

Thermolyse des alcoylcobaloximes

0.10–0.20 mmol d'alcoylcobaloxime sont dissous dans 0.5 ml d'acétone deutériée ou de chloroforme deutérié. Le solvant est dégazé sous vide poussé par gels-dégels successifs. Le tube fermé est maintenu sous vide et placé dans un bain-marie thermostaté à la température désirée. On observe une variation progressive de la couleur qui passe du jaune-orange au brun foncé. En fin de réaction le solvant et les produits organiques volatiles formés sont distillés sous vide et piégés à la température de l'azote liquide. Le spectre de RMN de la solution récupérée permet une identification immédiate des produits formés.

Le cyclohexène, les styrènes substitués en *para* ou non et le *trans*-phénylpropène, produits de la thermolyse des complexes (V), (IX) et (XI), ont été identifiés par comparaison de leurs spectres de RMN à ceux d'échantillons authentiques de ces produits.

Le spectre de RMN de cyclohexène trideutérié (VIb) montre un multiplet à $\delta = 5.57$ ppm, conforme à la valeur donnée par la littérature¹³.

Photolyse des alcoylcobaloximes

Les solutions d'alcoylcobaloximes, dégazées comme précédemment, sont irradiées à basse température ($-20-0^\circ$) pendant trois à huit heures par une lampe à filament de tungstène de 800 W, placée à une distance de 20 cm.

A la fin de l'irradiation, les produits organiques sont récupérés comme indiqué précédemment et identifiés par leur spectre de RMN.

L'1,5-hexadiène (XV) et le 5-méthylène-cycloheptène (XVI) présentent des spectres de RMN superposables à ceux d'échantillons authentiques*.

REMERCIEMENTS

Nous remercions M. C. Giannotti pour de fructueuses discussions sur l'ensemble de ce travail.

Ce travail a bénéficié d'une subvention de la DGRST no. A 659 1049.

* Le spectre de RMN du composé (XVI) a été précédemment décrit¹⁵.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Naumberg, K. N. V. Duong et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 231.
- 2 G. N. Schrauzer et R. J. Holland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1505.
- 3 R. H. Yamada, S. Shimizu et S. Fukui, *Biochim. Biophys. Acta*, 124 (1966) 195 et 197.
- 4 (a) G. N. Schrauzer, L. P. Lee et J. W. Sibert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2997; (b) G. N. Schrauzer et R. J. Windgas-en, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1999.
- 5 M. N. Ricroch, Cl. Bied-Charreton et A. Gaudemer, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1971) 2859.
- 6 M. N. Ricroch, C. Giannotti et A. Gaudemer, Résultats non publiés.
- 7 M. Julia, *Acc. Chem. Res.*, 4 (1971) 386.
- 8 H. Felkin, G. Le Ny, C. Lion, W. D. K. Macrosson, J. Martin et W. Parker, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 157.
- 9 C. Giannotti, A. Gaudemer et C. Fontaine, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 3209.
- 10 C. Fontaine, K. N. V. Duong, C. Merienne, A. Gaudemer et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 167.
- 11 C. Merienne, C. Giannotti et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 12 A. Streitwieser, Jr., R. H. Jagow, R. C. Fahey et S. Suzuki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2326.
- 13 R. C. Fahey et R. A. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5035.
- 14 J. M. Wood et D. G. Brown, *Structure and Bonding (Biochemistry)*, 11 (1972) 47.
- 15 P. G. Gassman et E. A. Armour, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 1431.