

REDUCTION PAR LE BOROHYDRURE DE SODIUM D' α -CHLORO
ET α -BROMOALKYLCOBALOXIMES

Marie-Noëlle RICROCH, Claude BIED-CHARRETON et Alain GAUDEMER

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

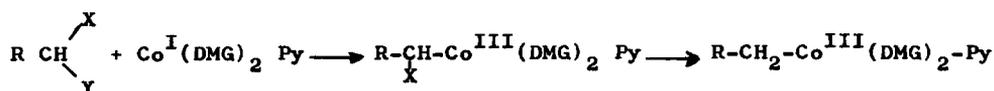
(Received in France 23 June 1971; received in UK for publication 25 June 1971)

En étudiant la réactivité de quelques α -haloalkylcobaloximes
 $R-\overset{\text{X}}{\underset{\text{X}}{\text{C}}}-\text{Co}^{\text{III}}(\text{DMG})_2 \text{Py}$ (X=Cl ou Br, DMG=monoanion de la diméthylglyoxime
Py=pyridine), nous avons observé que celles-ci étaient réduites facilement
par NaBH_4 en alkylcobaloximes $R-\text{CH}_2-\text{Co}^{\text{III}}(\text{DMG})_2 \text{Py}$.

En dehors de l' α -chlorométhylcobaloxime 2 qui a été décrite par
Schrauzer (1), les autres α -haloalkylcobaloximes 3 à 6 sont des composés nou-
veaux qui ont été préparés par réaction de la pyridinacobaloxime (I) 1 res-
pectivement avec CHCl_3 , CH_2Br_2 , CHBr_3 et $\text{C}_6\text{H}_5 \text{CHCl}_2$ (1). La chlorométhylcoba-
loxime 2 et la bromométhylcobaloxime 4 sont facilement réduites en méthylco-
baloxime 7a par un excès de NaBH_4 , dans le méthanol à 0°C sous azote. La di-
chlorométhylcobaloxime 3 fournit dans les mêmes conditions la méthylcobaloxi-
me 7a ; mais si le borohydrure n'est pas utilisé en excès le produit de la
réaction est un mélange des complexes 7a et 2 ; ce dernier est donc le pro-
duit primaire de la réaction. La réduction de la dibromométhylcobaloxime 5
conduit également au composé 7a par l'intermédiaire de la monobromométhylcoba-
loxime 4. La chlorobenzylcobaloxime 6 est elle aussi réduite par NaBH_4 en
benzylcobaloxime 8.

Les produits de réduction 7a et 8 ont été identifiés par comparaison
avec des échantillons authentiques (même spectre de RMN, même Rf en chroma-
tographie sur couche mince).

Pour essayer de préciser le mécanisme de ces réductions, les comple-
xes 2 et 4 ont été séparément réduits par NaBD_4 en solution dans CH_3OH ; le
produit de réduction 7a est, dans les deux cas, dépourvu de deutérium. En
effectuant la réduction de ces deux complexes par NaBH_4 dans CH_3OD , on obtient

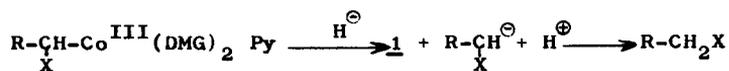


<u>1</u>	<u>2</u> R=H	; X=Cl	<u>7a</u>	R=H
	<u>3</u> R=Cl	; X=Cl	<u>7b</u>	R=D
	<u>4</u> R=H	; X=Br	<u>8</u>	R=C ₆ H ₅
	<u>5</u> R=Br	; X=Br		
	<u>6</u> R=C ₆ H ₅	; X=Cl		

la monodeutérioréthylcobaloxime 7b. La présence d'un deutérium dans ce composé est déduite de la comparaison de son spectre de RMN à celui du produit 7a non deutérié : dans ce dernier le groupement CH₃-Co apparaît comme un singulet à 0,81 ppm (2) tandis que, dans le spectre du composé monodeutérieré, ce groupement donne un triplet d'intensité 2H à 0,80 ppm (J_{H-D} = 1 Hz). Des résultats analogues ont été obtenus en réduisant la chlorobenzylcobaloxime 6 par NaBH₄ dans CH₃OD et par NaBD₄ dans CH₃OH.

Ces résultats excluent un mécanisme de substitution directe du chlore par un ion hydrure comparable à celui envisagé par Bell et coll. (3) pour la réduction d'halogénure d'alkyle simples par le borohydrure de sodium.

Lors de ces réductions qui se font avec des rendements compris entre 50 et 70 %, la solution initialement orange devient verte puis redevient lentement orange, ce qui suggère la formation intermédiaire d'un complexe du cobalt (I). Cependant, la réduction ne s'effectue pas par un mécanisme similaire à celui proposé par Wood et coll. (4) pour expliquer la réduction enzymatique de la difluorométhylcobalamine en méthylcobalamine puis en méthane



En effet, afin de déterminer si la pyridinatocobaloxime (I) 1 et CH₃Cl étaient effectivement des intermédiaires dans la réduction du composé 2 nous avons effectué cette réaction en présence d'un excès de C₆H₅CH₂Cl : celui-

- 1 - G.N. Schrauzer et R.Windgassen, J. Amer. Chem. Soc., 89, 1999, (1967)
- 2 - G.N. Schrauzer et R.Windgassen, J. Amer. Chem. Soc., 88, 3738, (1966)
- 3 - H.M. Bell, C.N. Vanderslice et A. Spehar, J. Org. Chem., 34, 3923, (1969)
- 4 - M.W. Penley, D.G. Brown et J.M. Wood, Biochemistry, 9, 4302, (1970)
- 5 - G.N. Schrauzer, E. Deutsh et R.J. Windgassen, J. Amer.Chem. Soc., 90, 2441, (1968)
- 6 - Les analyses et les spectres de RMN des composés préparés au cours de ce travail sont en accord avec les structures proposées.