

## ETUDE DU MECANISME DE L'HYDROGENATION DES ESTERS INSATURES CATALYSEE PAR LA VITAMINE B<sub>12</sub> OU LES COBALOXIMES

M.N. RICOCH et A. GAUDEMER

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

(Reçu le 12 juillet 1973)

### Summary

(Pyridinato)cobaloxime(II), chloro(pyridinato)cobaloxime(III) and vitamin B<sub>12</sub> catalyse the hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters by H<sub>2</sub> or NaBH<sub>4</sub>. A study of the mechanism of this reduction has shown that: (a) one of the hydrogen atoms added is from the solvent, the other from the reducing agent, (b) hydrogenation is not stereospecific, (c) a  $\sigma$  alkylcobalt complex is an intermediate.

### Résumé

La (pyridinato)cobaloxime(II), la chloro(pyridinato)cobaloxime(III) et la vitamine B<sub>12</sub> catalysent l'hydrogénation de doubles liaisons activées par H<sub>2</sub> ou NaBH<sub>4</sub>. Une étude du mécanisme a permis de montrer: (a) que l'un des hydrogènes qui s'additionne à la double liaison vient du solvant tandis que l'autre vient du réducteur, (b) que la réduction n'est pas stéréospécifique, (c) qu'il y a formation intermédiaire d'un complexe  $\sigma$ -alcoyle.

---

### Introduction

Quelques exemples de réductions par H<sub>2</sub> ou NaBH<sub>4</sub> de produits organiques catalysés par la vitamine B<sub>12</sub> ont été rapportés [1,2]. Les cobaloximes, composés modèles de la vitamine B<sub>12</sub>, possèdent des propriétés catalytiques voisines. Parmi les composés organiques dont elles catalysent la réduction ou l'hydrogénation, on peut citer les dérivés nitrés [3,4], les  $\alpha$ -dicétones [5] et les esters  $\alpha,\beta$ -insaturés [4]. Dans ce dernier cas, le réducteur qui a été utilisé était l'hydrogène moléculaire et le catalyseur, la (pyridinato)cobaloxime(II). Ce dernier complexe permet également l'hydrogénation du propène en propane alors que les autres carbures éthyléniques ne sont apparemment pas hydrogénés dans les mêmes conditions [6]. Ces résultats suggèrent que les cobaloximes présentent une sélectivité intéressante comme catalyseur d'hydrogénation.

Nous avons entrepris une étude détaillée du mécanisme de cette réaction, afin de déterminer l'origine de cette sélectivité et éventuellement de pouvoir préparer d'autres complexes de cette série susceptibles d'être plus actifs ou encore plus sélectifs. Dans le présent article nous rapportons des résultats qui permettent de proposer un mécanisme plausible pour ces réactions. Nous montrons d'autre part que la vitamine B<sub>12</sub> catalyse aussi ces réductions.

## Résultats

L'hydrogénation de plusieurs esters insaturés a été effectuée en utilisant l'un des trois couples réducteurs suivants: (A) vitamine B<sub>12</sub> + NaBH<sub>4</sub>; (B) chloro(pyridinato)cobaloxime(III) (I) + NaBH<sub>4</sub>; (C) (pyridinato)cobaloxime (II) (II) + H<sub>2</sub>. Les réductions ont été effectuées dans le méthanol à température ordinaire et, dans le cas des hydrogénations, avec une pression normale d'hydrogène [4].

Les résultats obtenus font apparaître pour ces réductions les caractéristiques suivantes.

1. Les esters insaturés (IV) à (VIII) sont hydrogénés en esters saturés correspondants, non seulement par l'hydrogène moléculaire (condition C) [4], mais également par NaBH<sub>4</sub> (condition A ou B), les complexes du cobalt, vitamine B<sub>12</sub> ou cobaloximes, étant présents en quantités catalytiques (Tableau 1).

La réduction du sorbate de méthyle en présence de cobaloxime(II) ou (III) est particulièrement intéressante puisqu'elle conduit à deux produits majoritaires distincts suivant le pH du milieu réactionnel: à pH 7 le produit prépondérant est l'hexène-2-oate de méthyle *trans*, tandis qu'à pH 9 on obtient surtout l'hexène-3-oate de méthyle, produit d'hydrogénation 1,4.

Les esters insaturés ne sont pas tous réduits par H<sub>2</sub> ou NaBH<sub>4</sub> en présence de complexe du cobalt; certains forment des dérivés d'addition stables, par exemple, l'acrylate de méthyle qui est transformé à pH 7 en complexe (XIV) [6]; d'autres esters par exemple, les esters méthyliques des acides crotoniques ou tiglyques ne sont pas hydrogénés dans ces conditions [4] et fixent assez lentement une molécule de méthanol pour donner les esters β-méthoxylés correspondants.

On constate qu'en fait seuls les diesters conjugués et les monoesters conjugués substitués en α sont facilement réduits en présence de cobaloxime.

2. Dans toutes ces réductions les véritables réducteurs des esters sont en fait la vitamine B<sub>12</sub>, la cobaloxime(I) ou les formes hydrures correspondantes [7,8]. On sait que NaBH<sub>4</sub> réduit la vitamine B<sub>12</sub> et la cobaloxime(III) (I) en complexes du cobalt(I) et que la cobaloxime(I) est également obtenue par hydrogénation de la cobaloxime(II) (II) [9]. Nous avons d'autre part vérifié que les complexes du cobalt(II) correspondants ne réduisaient pas les esters. Par contre ceux-ci sont réduits par une quantité stoechiométrique de cobaloxime(I).

Par ailleurs, le pH du milieu réactionnel a une influence notable sur la vitesse de la réaction en présence de cobaloxime; par exemple le fumarate de méthyle est réduit à 80% en 2 h à pH 7 et seulement à 60% en 3 h à pH 9. Ce résultat suggère que, dans le cas des cobaloximes, le complexe qui réduit les esters insaturés est en fait l'hydruire de cobalt (IIIb) en équilibre avec la forme

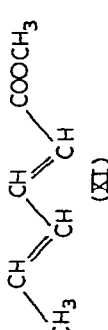
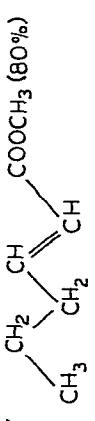
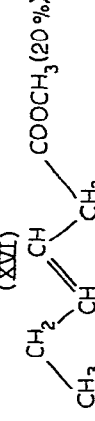
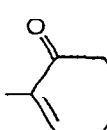

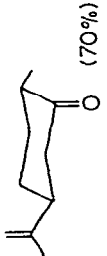
(Suite à la page 124)

TABLEAU 1

Produits de départ	Condi- tions experi- mentales <sup>d</sup>	Produits obtenus	Temps (h)	Rendement (%)
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{COOC} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$ <p>(IV)</p>	A	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{COOC} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ <p>(XIII)</p>	8	80
	B		3	75
	C		3	70
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{COOC} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$ <p>(V)</p>	A		10	60
	B	(XIII)	3	70
	C		4	70
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ <p>(VI)</p>	A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ <p>(XIV)</p>	8	65
	B		3	80
	C		2	90
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{COOC} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$ <p>(VII)</p>	A		12	60
	B	(XIV)	4	80
	C		3	90
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{COOC} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>(VIII)</p>	A		15	30
	B	(XIV)	12	50
	C		10	60

(A stature)

TABLEAU 1 (suite)

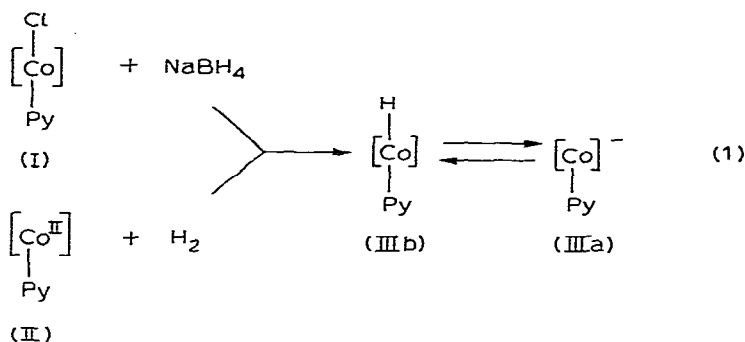
Produits de départ	Condi- tions experi- mentales <sup>a</sup>	Produits obtenus	Temps (h)	Rendement (%)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ (IX)	B C	Complexe $\sigma$ (XV)		
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ (X)	B C	Produit de départ		
	B C	 (XVI)  (XVII)	1	80
	B C	 (XXIV) +  (XXV)	2	60

<sup>a</sup>A: vitamine B<sub>12</sub> + NaBH<sub>4</sub>; B: [Co] + NaBH<sub>4</sub>; C: [Co<sup>II</sup>] + H<sub>2</sub>.  
Cl  
Py

TABLEAU 2

Esters insaturés	Réducteur	Solvant	Esters réduits
$  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{COOC} \diagdown \\  \quad \quad \quad \text{O}=\text{C} \\  \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \diagup \\  \quad \quad \quad \text{COOCH}_3  \end{array}  $	NaBH <sub>4</sub> NaBD <sub>4</sub> NaBD <sub>4</sub>	MeOD MeOH MeOD	$  \begin{array}{l}  \text{H}_3\text{COOC}-\text{CHD}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3 \\  \text{H}_3\text{COOC}-\text{CHD}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3 \\  \text{H}_3\text{COOC}-\text{CHD}-\text{CHD}-\text{COOCH}_3  \end{array}  $
$  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{COOC} \diagdown \\  \quad \quad \quad \text{O}=\text{C} \\  \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \diagup \\  \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{COOCH}_3  \end{array}  $	NaBH <sub>4</sub>	MeOD	$  \begin{array}{l}  \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C} \\  \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\  \text{CD}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3 + \quad \text{CH}-\text{CHD}-\text{COOCH}_3 \\  \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\  \text{COOCH}_3 \quad \quad \quad \text{COOCH}_3 \quad \quad \quad \text{COOCH}_3 \quad \quad \quad \text{COOCH}_3 \\  \text{(80\%)} \quad \quad \quad \text{(20\%)}  \end{array}  $
	NaBD <sub>4</sub>	MeOH	$  \begin{array}{l}  \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C} \\  \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\  \text{CD}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3 + \quad \text{CH}-\text{CHD}-\text{COOCH}_3 \\  \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\  \text{COOCH}_3 \quad \quad \quad \text{COOCH}_3 \quad \quad \quad \text{COOCH}_3 \quad \quad \quad \text{COOCH}_3 \\  \text{(20\%)} \quad \quad \quad \text{(80\%)}  \end{array}  $
	NaBD <sub>4</sub>	MeOD	$  \begin{array}{l}  \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{COOCH}_3 \\  \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\  \text{CD}-\text{CHD}-\text{COOCH}_3 \\  \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\  \text{COOCH}_3 \\  \text{(50\% thréo, 50\% érythro)}  \end{array}  $
$  \begin{array}{c}  \text{COOCH}_3 \\  \diagdown \\  \text{CH}_2=\text{C} \\  \diagup \\  \text{CH}_2-\text{COOCH}_3  \end{array}  $	NaBH <sub>4</sub>	MeOD	$  \begin{array}{l}  \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{COOCH}_3 \\  \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\  \text{CD}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3  \end{array}  $
	NaBD <sub>4</sub>	MeOH	$  \begin{array}{l}  \text{DH}_2\text{C} \quad \quad \quad \text{COOCH}_3 \\  \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\  \text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3 \\  \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\  \text{COOCH}_3  \end{array}  $
	NaBD <sub>4</sub>	MeOD	$  \begin{array}{l}  \text{DH}_2\text{C} \quad \quad \quad \text{COOCH}_3 \\  \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\  \text{CD}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3 \\  \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\  \text{COOCH}_3  \end{array}  $

anionique (IIIa). Cette hypothèse est confirmée par les expériences effectuées en solvant deutérié ou avec un réducteur deutérié (eqn. 1).



3. Afin de préciser l'origine des deux hydrogènes introduits au cours de la réduction, plusieurs expériences ont été effectuées en milieu neutre, en utilisant un solvant deutérié ou  $\text{NaBD}_4$  comme réducteur. Les résultats de ces expériences sont rassemblés dans le Tableau 2. La teneur en deutérium et sa localisation dans les produits de réduction ont été déterminées par RMN. La précision des incorporations est d'environ  $\pm 5\%$ .

L'examen du Tableau 2 montre qu'un des hydrogènes provient du solvant tandis que l'autre provient du réducteur. Dans le cas de l'itaconate de méthyle l'incorporation du deutérium est régiospécifique; l'hydrogène provenant du solvant vient se fixer en  $\alpha$  du groupement ester tandis que celui qui provient du réducteur se retrouve sur le  $\text{CH}_2$  en  $\beta$  de ce groupement.

4. La réduction du mésoaconate de méthyle par  $\text{NaBD}_4$  dans  $\text{CH}_3\text{OD}$ , fournit du méthyl succinate bideutéérié dont le spectre de RMN montre qu'il s'agit d'un mélange équimoléculaire d'esters *thréo* et *érythro*: on observe en effet deux singulets larges correspondants chacun à 0.5 H à  $\delta = 2.65$  et 2.25 ppm. Ceci montre que la réduction du mésoaconate de méthyle n'est pas stéréospécifique.

## Discussion

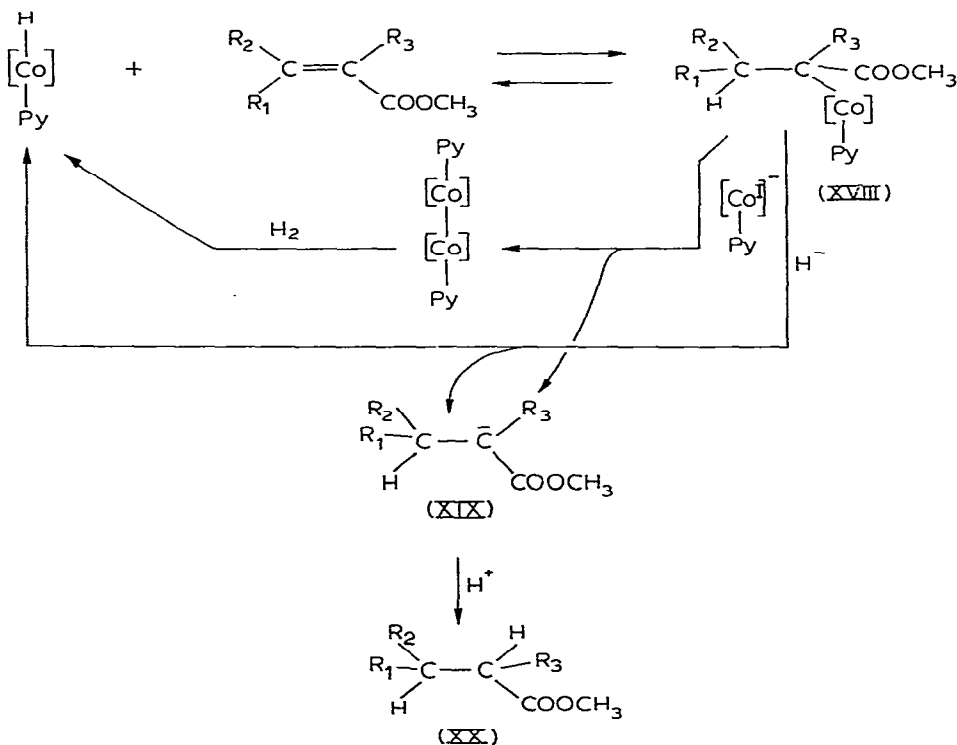
### Mécanisme de la catalyse par les cobaloximes(II) ou (III)

L'ensemble des résultats obtenus permet d'envisager un mécanisme possible pour la réduction des esters par les cobaloximes (Schéma 1). La première étape serait l'addition de l'hydrure (IIIb) à la double liaison conjuguée de l'ester avec formation du complexe  $\sigma$ -alcoyle correspondant. Le sens de l'addition serait identique à celui observé dans le cas de l'acrylate de méthyle [9] et serait en accord avec l'orientation de l'incorporation de deutérium au cours de la réduction de l'itaconate de méthyle par  $\text{NaBD}_4$  dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Tableau 2).

Le complexe (XVIII) serait ensuite attaqué soit par un ion hydrure provenant de  $\text{NaBH}_4$ , soit par une molécule de cobaloxime(I) (IIIa); ceci provoquerait la rupture hétérolytique de la liaison cobalt-carbone avec formation, selon le cas, de l'hydrure (IIIb) ou de la cobaloxime(II) (II) et d'un carbanion intermédiaire (XIX) dont la protonation conduirait au produit final de réduction.

## SCHEMA 1

## MECANISME DE LA REDUCTION DES ESTERS CATALYSEE PAR LES COBALOXIMES



Des arguments en faveur de la formation intermédiaire du complexe (XVIII) et du carbanion (XIX) sont fournis par les résultats suivants: nous avons cherché à préparer une cobaloxime ayant une structure voisine de (XVIII) c'est-à-dire possédant une liaison cobalt-carbone en  $\alpha$  d'un groupe-ment ester et nous avons étudié son comportement vis-à-vis de  $\text{NaBH}_4$ .

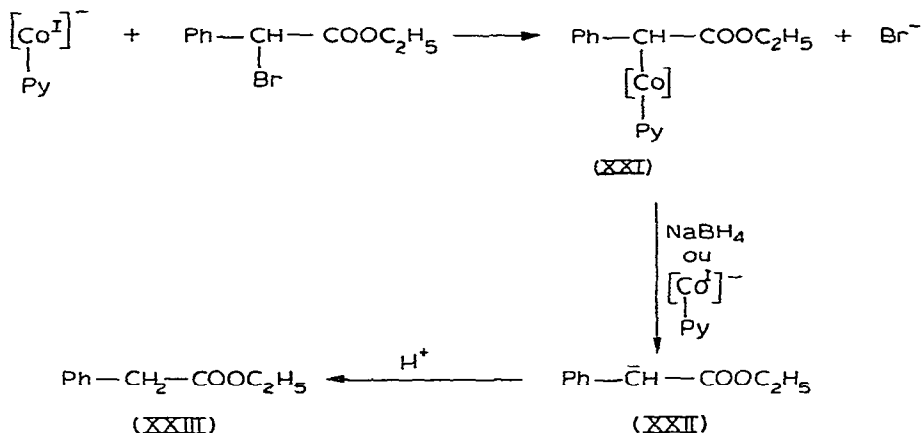
*Préparation et réduction du complexe (XXI) (Schéma 2)*

Ce complexe a été synthétisé par réaction de l' $\alpha$ -bromophénylacétate d'éthyle avec la cobaloxime(I) (IIIa) préparée in situ par hydrogénation de la (pyridinato)cobaloxime(II) [9]. Si la réaction est arrêtée après consommation d' $\frac{1}{2}$  équivalent d'hydrogène par mole de cobalt, le produit (XXI) est obtenu en bon rendement. Par contre, si la réaction n'est pas arrêtée à ce stade  $\frac{1}{2}$  équivalent supplémentaire d'hydrogène est consommé et le produit final est le phénylacétate d'éthyle (XXIII). Ces résultats suggèrent que le complexe (XXI) est bien l'intermédiaire de la réduction de l'ester bromé. Cette hypothèse a été vérifiée en effectuant la réduction du complexe (XXI) par  $\text{NaBH}_4$  en ester phénylacétique (XXIII). Cette réduction est complète au bout de 2 heures. De plus, lorsque cette réduction est effectuée dans le méthanol deutérié l'ester (XXIII) obtenu est monodeutérié en  $\text{C}_2$  ce qui est en accord avec la formation intermédiaire du carbanion (XXII). Cette réduction du complexe (XXI) en ester (XXIII) peut aussi être effectuée par la cobaloxime(I).

La séquence (XXI)  $\rightarrow$  (XXII)  $\rightarrow$  (XXIII) ainsi mise en évidence est tout à

fait analogue à la séquence (XVIII)  $\rightarrow$  (XIX)  $\rightarrow$  (XX) postulée dans le mécanisme représenté dans le Schéma 1.

SCHEMA 2



La formation d'un carbanion intermédiaire tel que (XIX) a été également postulée par Schrauzer lors de la réduction des alkylcobaloximes simples en alcanes par les thiols [10].

La vitesse de réduction semble être plus élevée pour le complexe (XXI) que pour les alkylcobaloximes non substituées, ce que est en accord avec la stabilité plus grande des carbanions R-CH<sup>-</sup>-COOMe comparée à celle des carbanions R<sup>-</sup>. L'absence de stéréospécificité de ces réductions est aussi en accord avec la formation d'un carbanion intermédiaire.

Le mécanisme proposé ne permet pas pour le moment d'expliquer l'influence très notable du pH sur la structure des produits de réduction du sorbate de méthyle. Des expériences sont actuellement en cours pour tenter d'élucider ce point.

## Conclusion

Les résultats obtenus au cours de l'étude de la réduction des esters insaturés par les cobaloximes révèlent des caractéristiques originales dans le mécanisme d'action catalytique de ces complexes.

Par leur sélectivité, ils se rapprochent de complexes tels que RuCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> et Co(CN)<sub>5</sub><sup>3-</sup>, bien que ces derniers soient moins sélectifs pour les doubles liaisons conjuguées à des groupements acides ou esters [11,12].

Ils s'en distinguent d'autre part par leur mécanisme d'action: lors des hydrogénations en présence de Co(CN)<sub>5</sub><sup>3-</sup>, les deux hydrogènes seraient fournis par deux molécules d'hydrure HCo(CN)<sub>5</sub><sup>3-</sup>, tandis qu'avec RuCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> ces deux hydrogènes proviennent du solvant, mais dans ce dernier cas on pense qu'il y a échange préalable, rapide entre l'hydrure HRuCl<sub>5</sub><sup>3-</sup> et le solvant. Alors que l'hydrogénation avec RuCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> est stéréospécifique, elle ne l'est pas avec Co(CN)<sub>5</sub><sup>3-</sup>. Toutefois les intermédiaires postulés sont nettement différents pour les deux types de catalyseurs: lors de la réduction des esters insaturés par Co(CN)<sub>5</sub><sup>3-</sup>, il ne se formerait pas de complexes σ-alcyle du



cobalt, mais des intermédiaires radicalaires tels que  $\text{H}_3\text{COOC}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ . Par contre dans le mécanisme proposé pour la réduction catalysée par  $\text{RuCl}_6^{3-}$ , on a postulé la formation d'un intermédiaire  $\sigma$ -alcoyle dont la liaison  $\text{Ru}-\text{C}$  serait scindée par attaque d'un proton du solvant. Ce mécanisme présente des analogies certaines avec celui que nous proposons dans le cas des cobaloximes.

En ce qui concerne la sélectivité observée, elle peut s'expliquer au moyen du mécanisme proposé (Schéma 1). Elle serait due, pour une part à l'affinité particulière de l'hydruure de cobalt pour les doubles liaisons activées et d'autre part à la formation intermédiaire d'un carbanion conjugué à la fonction ester. Cette rupture est sensible aussi aux facteurs stériques: en particulier, dans le complexe (XVI) formé à partir de l'acrylate, la liaison cobalt-carbone est moins encombrée, ce qui peut expliquer la stabilité plus grande de ce complexe vis-à-vis des réducteurs.

## Experimentale

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Varian A-60-A et R-12 en solution dans le deutériochloroforme. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en ppm par rapport à la raie du TMS. Les spectres IR ont été mesurés en solution dans le chloroforme sur un spectromètre Perkin-Elmer modèle 257.

La cobaloxime(II) et la chlorocobaloxime(III) ont été préparées selon la méthode de Schrauzer [13]. Les réductions par  $\text{NaBH}_4$  ont été effectuées en atmosphère d'azote, ainsi que la préparation du complexe (XIX).

### *Réduction des diesters par $\text{NaBH}_4$*

A une suspension de 200 mg de chloro(pyridinato)cobaloxime(III) (0.5 mmol) dans 10 ml de méthanol, on ajoute 200 mg d'acide borique. Le mélange réactionnel est agité vigoureusement sous azote à  $0^\circ$  pendant 10 minutes; à l'aide d'une seringue on ajoute 76 mg de  $\text{NaBH}_4$  (2 mmol) dissous dans 1 ml d'eau. La solution primitivement marron vire au vert instantanément après l'addition de  $\text{NaBH}_4$ . On ajoute alors, à l'aide d'une seringue 1 mmol de diester dissous dans 1 ml de méthanol. On laisse cette solution sous azote pendant deux ou trois heures, en ajoutant encore deux fois 30 mg de  $\text{NaBH}_4$  et en agitant. La réaction est arrêtée par addition de 10 ml d'eau. Le pH de la solution à la fin des réactions est compris entre 7 et 7.5. La solution est extraite par du pentane. L'extrait est séché sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puis évaporé sous vide. Les produits de réduction sont identifiés par RMN ou par CPV en comparant à des échantillons authentiques.

### *Hydrogénation*

1 mmol de (pyridinato)cobaloxime(II) est préparée selon la méthode de Schrauzer. Ce complexe est mis en solution dans 10 ml de méthanol dans un appareil à hydrogéner; à cette solution sont ajoutées 4 mmol de diester; le mélange est agité vigoureusement à température ordinaire. Lorsque la consommation d'hydrogène s'arrête on ajoute 40 ml d'eau. Le pH de la solution se situe entre 7.2 et 7.8. Le produit est extrait par du pentane. L'extrait est séché

sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et évaporé sous vide ou concentré lorsque les produits formés sont volatiles.

*Préparation de l' $\alpha$ -éthoxycarbonyl benzyl(pyridinato)cobaloxime(XXI)*

Ce complexe est préparé selon la méthode de Schrauzer [9].

A une suspension de 4 mmol de (pyridinato)cobaloxime(II) dans 20 ml d'éthanol, on ajoute 4 mmol d' $\alpha$ -bromophénylacétate d'éthyle. Après consommation de 45 ml d'hydrogène on arrête la réaction; l'addition de 40 ml d'eau entraîne la formation d'un précipité jaune que l'on essore, rince à l'eau puis à l'éther de pétrole.

On recueille 210 mg de complexe (XXI) (40%). (Trouvé: C, 52.06; H, 5.53; N, 13.27.  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{CoN}_5\text{O}_6$  calc.: C, 51.9; H, 5.6; N, 13.2%.) Spectre de RMN: C—OCH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub> — 1.22 (t), 3.85 (m); CH<sub>3</sub> (DMG) 1.95 (s) et 2 (s); H <sub>$\alpha$</sub>  3.59 (s); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.15 (m); C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 7.3 (m); 7.65 (m); 8.45 (m) ppm.

*Réduction du complexe (XXI)*

(a). Par  $\text{NaBH}_4$ . 531 mg de composé (XXI) (1 mmol) et 200 mg d'acide borique sont mis en suspension dans 10 ml de méthanol sous azote; à ce mélange on ajoute 76 mg de  $\text{NaBH}_4$  (2 mmol) dissous dans 1 ml d'eau. La réaction est arrêtée au bout d'une heure par addition de 10 ml d'eau. La solution est extraite par du pentane. L'extrait est séché sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puis évaporé sous vide. On recueille 114 mg de phénylacétate d'éthyle identifié par comparaison à un échantillon authentique (même spectre de RMN) (rendement 70%).

(b). Par la (pyridinato)cobaloxime(I). Une solution contenant 1 mmol de cobaloxime(I) est préparée, selon la méthode de Schrauzer, dans 10 ml de méthanol [13]. Après destruction du borohydrure de sodium en excès par 2 ml d'acétone, on ajoute 531 mg de complexe (XXI). Le mélange réactionnel est agité pendant 1 h. La réaction est arrêtée par addition de 10 ml d'eau. Le produit est isolé comme précédemment (rendement 70%).

*Réduction du sorbate de méthyle (XI) et de la carvone (XII)*

(a). Réduction du sorbate de méthyle. Le sorbate de méthyle a été réduit par  $\text{NaBH}_4$  ou  $\text{H}_2$  comme nous l'avons décrit précédemment. Le produit (XVI) obtenu par réduction à pH neutre a été identifié par RMN et par CPV en comparant à un échantillon authentique. Le produit (XVII) obtenu par réduction à pH basique a été identifié par RMN. L'hydrogénation sur Pt de ce composé a conduit au n-caproate de méthyle.

(b). Réduction de la carvone. L'hydrogénation de la carvone conduit aux deux dihydro-2,3 carvone isomères (XXIV), (XXV) qui ont été identifiées et dosées par RMN.

**Remerciements**

Nous remercions la DGRST pour une subvention ayant permis la réalisation de ce travail ainsi que la Société Roussel-Uclaf pour un don de vitamine B<sub>12</sub>.

## Bibliographie

- 1 J.M. Pratt, *Inorganic Chemistry of Vitamin B<sub>12</sub>*, Academic Press, 1972, p. 191–210 et références citées.
- 2 A.E. Brearly, H. Gott, H.A.O. Hill, M.O'Riordan, J.M. Pratt et R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 612.
- 3 M. Green, R.J. Mawby et G. Swinden, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4 (1968) 73.
- 4 Y. Ohgo, S. Takeuchi et J. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43 (1970) 505.
- 5 Y. Ohgo, S. Takeuchi et J. Yoshimura, *Ibid.*, 44 (1971) 283.
- 6 G.N. Schrauzer et R.J. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3738.
- 7 M. Naumberg, K.N.V. Duong et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 231.
- 8 G.N. Schrauzer et R.J. Holland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1505.
- 9 G.N. Schrauzer et R. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1999.
- 10 G.N. Schrauzer, J.A. Seck, R.J. Holland, T.M. Beckham, E.M. Rubin et J.W. Sibert, *Bioinorganic Chem.*, 2 (1973) 93.
- 11 J. Halpern, J.F. Harrod et B.R. James, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5150.
- 12 J. Kwiateck, *Catal. Rev.*, 1 (1967) 37.
- 13 G.N. Schrauzer et J. Kohnle, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3056.

### *Note ajoutée à la correction des épreuves*

Nous avons pu récemment isoler le complexe d'addition intermédiaire (XVIII,  $R_3 = R_1 = H$ ;  $R_2 = COOCH_3$ ) par action de la cobaloxime (I) sur le fumarate ou le maléate de méthyle. Ce complexe a déjà été préparé par Schrauzer [9]. Sa réduction par  $NaBH_4$  dans le méthanol deutérié conduit à du succinate de méthyle monodeutéié.