

REACTIONS DIAZOALCANES ET METALLOPORPHYRINES. NOUVELLE SYNTHÈSE D'ALKYLCOBALT(III) PORPHYRINES *

H.J. CALLOT* et E. SCHAEFFER

L.A. No. 31, Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, 1 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg (France)

(Reçu le 2 août 1977)

Summary

Treatment of cobalt(III) porphyrins with various diazoalkanes gives vinyl- or halomethyl-cobalt(II) porphyrins. A reaction pathway involving insertion of a carbene moiety into Co—N bond is discussed.

Résumé

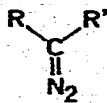
L'action de divers diazoalcanes sur des cobalt(III)porphyrines conduit à des vinyl- ou halométhylcobalt(III)porphyrines. Un mécanisme impliquant la formation intermédiaire de composés d'insertion d'un reste carbénique dans une liaison Co—C est discuté.

Les réactions de diazoalcanes I avec des métalloporphyrines sont variées et peuvent conduire à des composés cyclopropaniques III et IV [2,3], des porphyrines *méso*-substituées V [2], des porphyrines N-substituées VI [3,4], des homoporphyrines VII [5], et, dans un cas, celui des cobalt(III) porphyrines, à un composé d'insertion VIII [6]. Ce dernier composé, par démétallation acide fournit une base N-substituée. Dans le but de préparer de telles bases diversement substituées nous avons traité deux types de cobalt(III) porphyrines (séries octaéthyl = OEP et *méso*-tétraphénylporphine = TPP) par divers diazoalcanes et en fait isolé une série d'alkylcobalt(III)porphyrines. L'étude de cette dernière réaction fait l'objet de la présente publication.

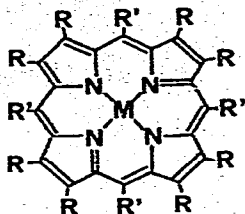
Résultats

L'action d'une série de diazoalcanes I sur les cobalt(III)porphyrines IIa ou IIb (M = CoCl, CoBr ou CoI suivant les cas) a permis d'isoler les composé IX—

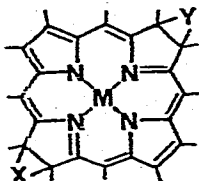
* Communication préliminaire voir réf. 1.



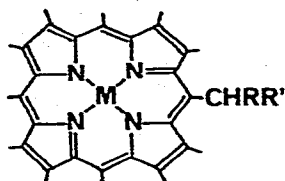
(I)



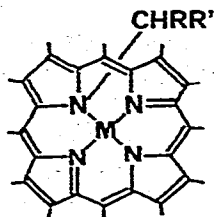
II a R=H R'=Ph MTPP
 II b R=Et R'=H MOEP



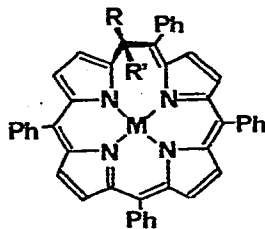
III X= >CRR' Y=-
 IV X=Y= >CRR'



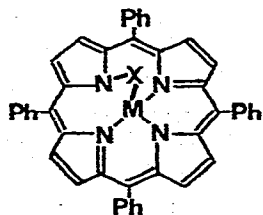
(V)



(VI)



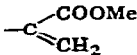
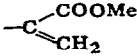
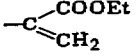
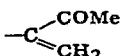
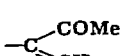
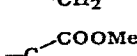
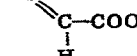
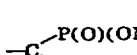
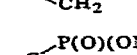
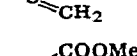
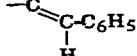
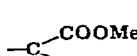
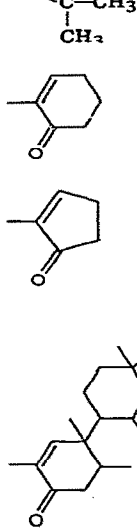
(VII)

(VIII) X= $\text{>CHCO}_2\text{Et}$

XXVIII décrits dans les Tableaux 1 et 2. Les conditions (Tableau 3) et partie expérimentale) sont en général très douces et les rendements souvent importants. Les produits vinyliques se sont révélés assez stables vis-à-vis de la lumière. Dans plusieurs cas une couleur brun-verdâtre apparaît immédiatement pour ensuite tourner progressivement à l'orange du produit.

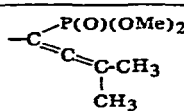
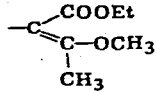
Aucun composé stable défini n'a pu être isolé par action des diazoalcanes suivants: diazoéthane, diazomalonnate d'éthyle, diazo-16-androstanone, bien que

TABLEAU 1
PREPARATION DES COMPOSES IX-XXVIII

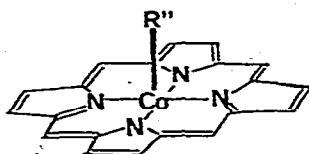
Diazoalcane I		Cobalt(III)- porphyrine	Produit R''
R	R'		
H	H	CoTPPCL	IX CH ₂ Cl
H	H	CoTPPBr	X CH ₂ Br
H	H	CoOEPBr	XI CH ₂ Br
H	H	CoTPPI	XII CH ₂ I
CH ₃	COOMe	CoTPPBr	XIII 
CH ₃	COOMe	CoOEPBr	XIV 
CH ₃	COOEt	CoTPPCL CoTPPBr	XV 
CH ₃	COMe	CoTPPBr	XVI 
CH ₃	COMe	CoOEPBr	XVII 
CH ₂ COOMe	COOMe	CoTPPBr	XVIII 
CH ₃	P(O)(OMe) ₂	CoTPPBr	XIX 
CH ₃	P(O)(OMe) ₂	CoOEPBr	XX 
C ₆ H ₅ CH ₂	COOMe	CoTPPBr	XXI 
CH(CH ₃) ₂	COOMe	CoTPPCL	XXII 
(Diazo-2-cyclohexanone)		CoTPPBr	XXIII 
(Diazo-2-cyclopentanone)		CoTPPCL	XXIV 
(Diazo-2-cholestanone-3)		CoTPPCL	XXV 

(continué)

TABLEAU 1 (continué)

Diazoalcane I		Cobalt(III)- porphyrine	Produit R''
R	R'		
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$	$\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$	CoTPPCl CoTPPBr	XXVI 
$(\text{CH}_3)_2\text{C}-$ OH	COOEt	CoTPPBr	XXVII 
(Diazocamphre)		CoTPPCl	XXVIII $-\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$

la coloration initiale apparaisse. Le diazofluorène conduit, pour sa part, avec un excellent rendement, à l'azine de la fluorénone, l'action de la cobalt(III)porphyrine étant catalytique [1].



(IX - XXVIII)

(substituants du cycle omis)

La composition indique, par rapport aux réactifs de départ, la perte de N_2 et, sauf pour les produits de réaction du diazométhane, la perte de HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ suivant le cas). Les composés semblent tous pentacoordinés et, si l'action de la pyridine semble fournir un complexe hexacoordiné (spectroscopie visible), ce sixième ligand est en grande partie perdu à l'isolement.

La structure des produits a été confirmée sans difficulté par leurs spectres de RMN (Tableau 2), très caractéristiques [7,8] (blindages dus au macrocycle), les spectres de masse (pic de masse faible mais visible sauf pour les produits de réaction du diazométhane et le dérivé cholestanique), infrarouge, visible. Seule la structure du produit obtenu par action du diazocamphre reste à élucider, sa stoechiométrie étant cependant assurée (produits de départ $-\text{HBr}-\text{N}_2$).

Discussion

Les produits isolés sont de deux types: à chaîne insaturée (vinylcobaltporphyrines) ou saturée (halométhylcobaltporphyrines). Nous verrons qu'il semble cependant possible d'interpréter leur formation à partir d'un même intermédiaire réactionnel.

Johnson et al. [6], par réaction du diazoacétate d'éthyle avec des cobalt(III)porphyrines (CoTPPBr, CoOEPBr) ont isolé des composés du type VIII ($\text{M} = \text{CoBr}$), peu stables, et dont la détermination de structure par rayons X n'a pu

TABLEAU 2

DONNEES SPECTRALES DES COMPOSES IX—XXVIII

	IR $\nu(\text{C=O})$, (cm^{-1})	Spectre de masse (70 eV)	RMN (chaîne R ⁿ) δ (ppm), TMS = 0, <i>J</i> en Hz
IX	—	685 (2%, $M^+ - \text{Cl}$), 671 (100%)	-1.67 (s, 2H)
X	—	685 (6%, $M^+ - \text{Br}$), 671 (100%)	-1.89 (s, 2H)
XI	—	605 (0.2%, $M^+ - \text{Br}$) 591 (100%)	-2.48 (s, 2H)
XII	—	685 (5%, $M^+ - \text{I}$) 671 (100%)	-2.45 (s, 2H)
XIII	1690	756 (2%, M^+) 696 (5%), 671 (100%)	-1.97 (d, 1H, <i>J</i> 4), +0.07 (d, 1H), +1.91 (s, 3H)
XIV	1690	676 (1%, M^+) 591 (100%)	-2.53 (d, 1H, <i>J</i> 3,3), -0.27 (d, 1H) +1.73 (s, 3H)
XV	1690	770 (10%, M^+) 696 (30%), 671 (100%)	-2.00 (d, 1H, <i>J</i> 4), +0.02 (d, 1H), +0.37 (t, 3H, <i>J</i> 6.6), 2.27 (q, 2H)
XVI	1670	739 (2%, $M^+ - 1$) 696 (15%), 671 (100%)	-2.33 (d, 1H, <i>J</i> 4.7), -1.29 (s, 3H) -0.42 (d, 1H)
XVII	1670	660 (9%, M^+) 591 (100%)	-2.98 (d, 1H, <i>J</i> 4.7), -1.62 (s, 3H) -0.82 (d, 1H)
XVIII	1710	814 (4%, M^+) 671 (100%)	-1.25 (s, 1H), +1.98 (s, 3H), +2.64 (s, 3H)
XIX	—	671 (100%)	-1.60 (dd, 1H, <i>J</i> 44.0 et 3.3), +0.96 (dd, 1H, <i>J</i> 17.2 et 3.3), +1.93 (d, 6H, <i>J</i> 10.5)
XX	—	725 (7%, $M^+ - 1$) 696 (4%), 591 (100%)	-2.18 (dd, <i>J</i> 45.5 et 3.3), +0.67 (dd, <i>J</i> 19.3 et 3.3), +1.71 (d, 6H, <i>J</i> 11.3)
XXI	1695	832 (2%, M^+) 671 (100%)	-1.42 (s, 1H), +1.85 (s, 3H), +6.2 (m, 2H, <i>ortho</i>), 6.4 (m, 3H)
XXII	1690	784 (9%, M^+) 671 (100%)	-2.21 (s, 3H), -0.13 (s, 3H), +2.02 (s, 3H) +2.02 (s, 3H)
XXIII	1670	766 (0.1%, M^+) 720 (0.2%), 671 (100%)	-1.0 (m, 1H), 0 à +0.5 (m, 6H)
XXIV	1685	752 (2%, M^+) 671 (100%)	+0.24 (m, 2H), +0.57 (m, 2H), +1.04 (t, 1H)
XXV	1670	671 (100%)	-1.48 (s, 1H), -0.98 (s, 3H, Me-19) +0.40 (s, 3H, Me-18)
XXVI	—	846 (0.2%, M^+) 832 (33%), 736 (18%) 671 (100%)	-0.34 (s, 6H), +1.43 (d, 6H, <i>J</i> 12)
XXVII	1700	813 (5%, $M^+ - 1$) 685 (2%), 671 (100%)	-2.20 (s, 3H), +1.62 (s large, 5H, COOEt), +2.00 (s, 3H)
XXVIII	1730	820 (11%, M^+) 739 (2%), 671 (100%)	-4.54 (s, 2H), -1.39 (s, 3H), -0.94 (d, 1H, <i>J</i> 10.6), -0.66 (s, 3H) -0.51 (s, 3H), -0.05 (d, 1H)

malheureusement être effectuée. Nous avons d'autre part montré que l'on pouvait isoler, par une voie réactionnelle indépendante, un composé stable correspondant à l'insertion d'une unité carbénique dans une liaison Ni—N de la

TABLEAU 3

LES CONDITIONS DE LA REACTION, RENDEMENTS ET ANALYSES DES COMPOSES IX—XXVIII

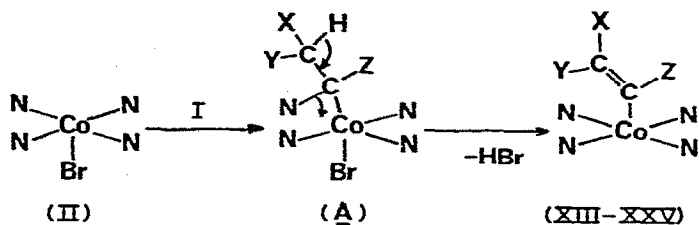
	I/II	Durée	T (°C)	Rdt. (%)		Analyse élémentaire tr. (calc.) (%)		
						C	H	N
IX	a	3 h	40	55	C ₄₅ H ₃₀ N ₄ ClCo	74.88 (74.94)	4.19 (4.19)	7.79 (7.76)
X	a	4 h	25	32—71	C ₄₅ H ₃₀ N ₄ BrCo	71.51 (70.60)	4.01 (3.95)	7.58 ^b (7.32)
XI	a	7—12 h	25	62—65	C ₃₇ H ₄₆ N ₄ BrCo	64.99 (64.83)	6.79 (6.76)	8.22 (8.18)
XII	a	4 h	40	46—55	C ₄₅ H ₃₀ N ₄ ICo	64.95 (66.51)	3.84 (3.72)	6.87 ^b (6.89)
XIII	3	5 min	25	92	C ₄₈ H ₃₃ N ₄ CO ₂ Co	76.10 (76.17)	4.56 (4.40)	7.60 (7.40)
XIV	4	5 min	25	85	C ₄₀ H ₄₉ N ₄ O ₂ Co	71.47 (70.98)	6.60 (7.30)	8.34 (8.28)
XV	3.5	5 min	25	92	C ₄₉ H ₃₅ N ₄ O ₂ Co	76.39 (76.35)	4.57 (4.58)	7.37 (7.27)
XVI	4	5 min	25	80	C ₄₈ H ₃₃ N ₄ OCo	77.91 (77.82)	4.60 (4.49)	7.68 (7.56)
XVII	4	5 min	25	89	C ₄₀ H ₄₉ N ₄ OCo	72.56 (72.70)	6.94 (7.47)	8.44 (8.48)
XVIII	4	5 min	25	88	C ₅₀ H ₃₅ N ₄ O ₄ Co	73.76 (73.70)	4.35 (4.33)	6.86 (6.88)
XIX	5	5 min	25	77	C ₄₈ H ₃₆ N ₄ O ₃ PCo	70.98 (71.46)	4.49 (4.49)	7.15 (6.94)
XX	4.5	15 min	25	62	C ₄₀ H ₅₂ N ₄ O ₃ PCo	66.18 (66.10)	7.26 (7.21)	7.74 (7.71)
XXI	3	5 min	25	82	C ₅₄ H ₃₇ N ₄ O ₂ Co	77.54 (77.88)	4.82 (4.48)	6.95 (6.73)
XXII	30	12 h	25	33	C ₅₀ H ₃₇ N ₄ O ₂ Co	75.60 (76.52)	4.75 (4.75)	7.16 ^b (7.13)
XXIII	12	10 min	25	89	C ₅₀ H ₃₅ N ₄ OCo	76.35 (78.31)	4.86 (4.60)	7.28 ^b (7.31)
XXIV	12	48 h	25	10	C ₄₉ H ₃₃ N ₄ OCo	77.78 (78.18)	4.72 (4.43)	7.45 (7.44)
XXV	2	10 min	25	30	C ₇₁ H ₇₁ N ₄ OCo	80.66 (80.81)	6.82 (6.78)	5.34 (5.31)
XXVI	3.5 ^c	27 h	25	79	C ₅₁ H ₄₀ N ₄ O ₃ PCo	71.42 (72.34)	4.47 (4.76)	7.29 ^b (6.62)
XXVII	5 ^d	4.5 h	25	85				
XXVIII	7	2 h	25	79	C ₅₁ H ₃₉ N ₄ O ₃ Co	75.14 (75.18)	4.75 (4.82)	6.72 (6.88)
XXVIII	5	100 h	25	26	C ₅₄ H ₄₁ N ₄ OCo	78.04 (79.01)	5.58 (5.74)	6.84 ^b (6.83)
XXVIII	10	100 h	25	63				

^a Voir texte. ^b Dans ces quelques cas il n'a pas été possible d'obtenir de meilleurs résultats analytiques. ^c A partir de CoTPPBr. ^d A partir de CoTPPCL.

NiTPP, soit VIII (M = Ni) [9]. La structure de ce produit a pu être déterminée par diffraction des rayons X [9,10]. La comparaison de ses caractéristiques aux données publiées pour VIII (M = CoBr, également en série TPP) [6b] laisse obscurs certains points (déformation considérable de VIII (M = CoBr) comparé à VIII (M = Ni)? par exemple).

Quoiqu'il en soit, l'apparition immédiate, dans nos réactions d'une couleur analogue à celle de VIII (M = CoBr) nous permet d'envisager de tels composés d'insertion comme intermédiaires.

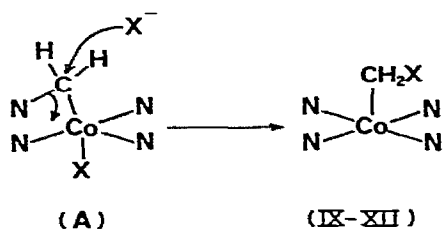
Notre hypothèse de travail admet donc la formation initiale, extrêmement rapide, et par un mécanisme restant à élucider, d'un intermédiaire A.



Une simple élimination expliquerait bien, dans le cas où un hydrogène est présent sur le carbone voisin, la formation de XIII-XXV.

La grande différence observée entre l'action de diazo-cétones cycliques à six chaînons (diazo-2-cyclohexanone, diazo-2-cholestanone-3) et à cinq chaînons (diazo-2-cyclopentanone, diazo-16-androstanone-17) est en bon accord avec une élimination peu favorable si elle doit conduire à une cyclopenténone. De même l'élimination impliquant une position vinylique est lente pour former XXVI.

L'absence d'hydrogène sur le carbone voisin n'empêche pas l'isolement d'alkylcobaltporphyrines. Le cas du diazométhane semble simple: en l'absence de possibilité d'élimination, l'attaque par le seul nucléophile présent, l'ion halogénure, rend compte des produits observés.



la coïncidence fortuite des signaux RMN du groupe éthyle (un léger dédoublement apparaît à 90 MHz). Sa formation pourrait faire intervenir une fragmentation.

En conclusion retenons que cette réaction diazoalcanescobalt(III)porphyrines permet la préparation d'une série variée d'alkylcobalt(III)porphyrines. Si certains aspects du mécanisme proposé, en particulier les étapes initiales, restent encore à éclaircir, cette méthode très simple diversifie les voies classiques d'obtention d'alkylcobalt(III)porphyrines [7,8,11].

Partie expérimentale

Les spectres infrarouge et visible ont été pris sur spectrophotomètres Perkin-Elmer 457 et Cary 118 respectivement. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur appareils Perkin-Elmer R12 et Bruker WH90. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Thomson-Houston THN 208. Les analyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S., Division de Strasbourg.

Les cobalt(III)porphyrines de départ [12] et les diazoalcanes suivants: diazo-

2-propionate de méthyle, diazo-2-propionate d'éthyle, diazo-2-méthyléthylcétone (par élimination des tosylhydrazones correspondantes) [13]; diazosuccinate de méthyle [14] $\text{CH}_3\text{C}(\text{N}_2)\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHC}(\text{N}_2)\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ [15], $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{N}_2)\text{COOCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{N}_2)\text{COOCH}_3$ [16], diazo-2-cyclohexanone, diazo-2-cyclopentanone [17], diazo-2-cholestanone-3 [18] $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{N}_2)\text{COOEt}$ [19], diazocamphre [20], ont été préparé suivant les indications de la littérature.

Procédure générale (à l'exception du diazométhane)

On dissout CoTPPX (X = Br ou Cl; 150 mg) ou CoOEPBr (60 mg) dans CH_2Cl_2 (20 ml) et ajoute le diazoalcane en agitant la solution à l'abri de la lumière (Tableau 3). Il y a en général formation immédiate d'un produit brun polaire (chromatographie sur couche mince) qui se transforme plus ou moins rapidement en produit orange (cas de CoTPPX) ou rose (cas de CoOEPBr) peu polaire. La solution est évaporée à 25°C sous vide. Les produits XXIV, XXV et

Rappelons que de telles coupures de la liaison C—N par attaque nucléophile (pyridine) sont proposées par Johnson et Ward dans le cas de VIII (M = CoBr) [6b].

Pour le composé XXVII nous proposons la structure indiquée, ce qui suppose XXVIII sont purifiés par filtration sur colonne d'alumine (Merck, activité II—III éluant toluène/cyclohexane, puis toluène pur). Le produit XXVI est élué à l'éther. Les autres produits sont directement cristallisés dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ sauf XIX, XX et XXVI qui sont cristallisés dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{pentane}$.

Cas du diazométhane

A la solution de cobaltporphyrine on ajoute une solution de diazométhane dans l'éther éthylique jusqu'à obtention d'une coloration brun-verdâtre stable, puis on chauffe la solution (Tableau 3) pour transformer l'intermédiaire polaire en produit en suivant l'avancement de la réaction par chromatographie sur couche mince. Quand la réaction n'évolue plus on évapore le solvant et cristallise le produit dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$.

Spectres visibles (CH_2Cl_2): en série TPP: 520—537 nm (13000—16000), 405—412 nm (120000—180000) sauf pour XXII et XXVII pour lesquels on observe 415 nm (95000—100000); en série OEP: 550—552 nm (20000—29000), 515—517 nm (9300—9600), 388—393 nm (103000—169000).

Bibliographie

- 1 E.J. Callot et E. Schaeffer, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 239.
- 2 E.J. Callot et A.W. Johnson, *Chem. Commun.*, (1969) 749; E.J. Callot, A.W. Johnson et A. Sweeney, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, (1973) 1424.
- 3 E.J. Callot, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1011; H.J. Callot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 4387.
- 4 E.J. Callot et Th. Tschamber, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 3192.
- 5 E.J. Callot et E. Schaeffer, à paraître.
- 6 (a) P. Batten, A. Hamilton, A.W. Johnson, G. Shelton et D. Ward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 550; A.W. Johnson, D. Ward, (in part P. Batten, A. Hamilton, G. Shelton) et C.M. Elson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1975) 2076; (b) A.W. Johnson et D. Ward, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1977) 720.
- 7 D.A. Clarke, D. Dolphin, R. Grigg, A.W. Johnson et H.A. Pinnock, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 881.
- 8 M. Perrée-Fauvet, A. Gaudemer, P. Boucly et J. Devynck, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 439.
- 9 E.J. Callot, Th. Tschamber, E. Chevrier et R. Weiss, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 545.

- 10 B. Chevrier et R. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976), 2985.
- 11 M. Momenteau, M. Fournier et M. Rougée, *J. Chim. Phys.*, 67 (1970) 926; H. Ogoshi, E. Watanabe, N. Koketsu et Z. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49 (1976) 2529; D. Dodd et M.D. Johnson, *J. Organometal. Chem.*, 52 (1973) 1-232 (review).
- 12 A.W. Johnson et I.T. Kay, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2979.
- 13 C. Buchecker, Thés, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1973, p. 130.
- 14 M. Franck-Neumann et G. Leclerc, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 247.
- 15 R.S. Marmor et D. Seyferth, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 128.
- 16 N. Takamura, T. Mizoguchi, K. Koga et S. Yamada, *Tetrahedron*, 31 (1975) 227.
- 17 M. Regitz et J. Rüter, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 1263.
- 18 M. Avaro et J. Levisalles, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3166.
- 19 E. Wenkert et C.A. Pherson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8084.
- 20 M.O. Forster, *J. Chem. Soc.*, (1915) 260.