

REACTION DES TOSYLHYDRAZONES-COBALT(II)PORPHYRINES; SYNTHESE D' α -STYRYLCOBALT(III)PORPHYRINES

H.J. CALLOT * et E. SCHAEFFER

Laboratoire associé au CNRS No. 31, Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67008
 Strasbourg (France)

(Reçu le 31 décembre 1979)

Summary

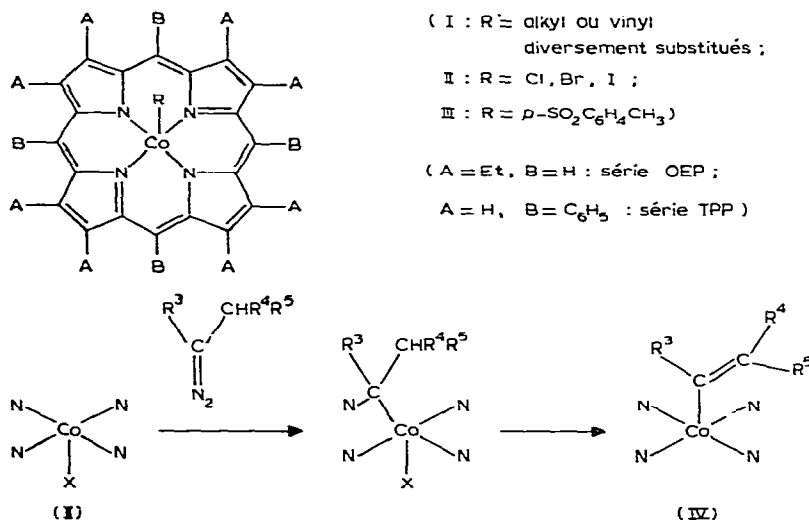
The reactions of tosylhydrazones of aryl alkyl ketones with halocobalt(III)-porphyrins give high yields of α -styrylcobalt(III)porphyrins.

Résumé

La réaction entre les tosylhydrazones d'arylalkylcétones et les halogéno-cobalt(III)porphyrines donne les α -styrylcobalt(III)porphyrines avec des rendements élevés.

Nous avons montré que des alkylcobalt(III)porphyrines (I) variées pouvaient être préparées avec de hauts rendements par action de diazoalcènes sur les halo-

SCHÉMA 1



génocobalt(III)porphyrines (II) correspondantes [1]. Le schéma réactionnel proposé [2,3] est montré dans le cas des vinylcobalt(III)porphyrines sur le Schéma 1.

De nombreux diazoalcanes sont préparés à partir de cétones par formation de la tosylhydrazone et décomposition basique de celle-ci. Si la première étape est en général quantitative, la seconde s'accompagne fréquemment de pertes notables (instabilité ou volatilité du diazoalcane, réactions parasites, etc.). Nous avons donc pensé utiliser directement les tosylhydrazones dans une réaction en une étape. Cette réaction a été initialement testée dans un cas très favorable (diazoesters), puis étendue aux tosylhydrazones d'arylalkylcétones. Cette méthode directe s'est révélée extrêmement efficace pour la synthèse d' α -styrylcobalt(III)porphyrines.

Résultats et discussion

Dans le cas des diazoesters (non isolés), la réaction est sans problème, même à 1.2 équivalent de tosylhydrazone correspondante en présence de triéthylamine (voir Tableau 1). Les produits sont identiques à ceux obtenus à partir de diazoesters [1].

Dans le cas des arylalkylcétones, la méthode à la triéthylamine n'est utilisable que si le noyau phényle porte un groupe électroattracteur (NO_2 , CN, COCH_3) (Tableau 2). Dans les autres cas (H, halogènes, alkyl, *O*-alkyl), les rendements obtenus sont faibles ou nuls et on observe comme produit majeur CoTPP(Ts) (III).

Des conditions plus brutales [4], décrites pour la préparation d'une série d'aryldiazoalcanes, utilisent NaOH dans le diglyme. Elles nous ont permis de préparer de nombreuses α -styrylcobalt(III)porphyrines (Tableau 2). Cette réaction semble peu sensible à la nature de la substitution (halogènes, alkyles, *O*-alkyls; *ortho*, *mé*ta ou *para*).

Les composés possédant une liaison cobalt(III)—styryl (α ou β) étaient préparés jusqu'à présent par réaction de complexes de cobalt(I) avec des halogénures de styryl (obtention stéréospécifique des composés substitués en β) [5,6] ou avec des phénylacétylènes qui donnent suivant les conditions, neutres ou alcalines, des composés substitués en α ou β [5,7].

Notre méthode montre donc des caractéristiques complémentaires: utilisation de complexes stables de cobalt(III), produits de départ (acétophénones, etc.) très accessibles, rendements presque toujours élevés.

TABLEAU 1
RENDEMENTS EN IV A PARTIR DE TOSYLHYDRAZONES D' α -CETOESTERS

Produit de départ	R ³	CHR ⁴ R ⁵	Méthode ^a	Equivalents tosylhydrazone	IV (Rdt. %)
CoTPPCL	CO ₂ Et	CH ₃	A	4	80
CoTPPCL	CO ₂ Et	CH ₃	A	1,2	83
CoTPPCL	CO ₂ Me	CH ₂ CO ₂ Me	A	4	74 ^b
CoTPPCL	CO ₂ Me	CH ₂ CO ₂ Me	A	1,2	66 ^b

^a Voir partie expérimentale. ^b R⁴ = CO₂Me; R⁵ = H.

TABLEAU 2
 RÉACTIONS DES TOSYLHYDRAZONES D'ALKYLARYLCÉTONES

Produit de départ	CHR ⁴ R ⁵	R ³	Méthode ^a	IV (Rdt. %)	Analyse ^b
CoOEPBr	CH ₃	C ₆ H ₅	B	73	C, H, N
CoTPPCL	CH ₃	<i>p</i> -C ₆ H ₄ NO ₂	C	88	C, H, N
CoTPPCL	CH ₃	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CN	C	88	C, H, N
CoTPPCL	CH ₃	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CN	B	52	C, H, N
CoTPPCL	CH ₃	<i>p</i> -C ₆ H ₄ COCH ₃	C	50	C, H, N
CoTPPCL	CH ₃	<i>p</i> -C ₆ H ₄ F	B	80	C, H, N
CoTPPCL	CH ₃	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	B	77	C, H, N
CoTPPCL	CH ₃	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Br	B	75	C, H, N ^d
CoTPPCL	CH ₃	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	B	75	C, H, N
CoTPPCL	CH ₃	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	B	73	C, H, N
CoTPPCL	CH ₃	<i>m</i> -C ₆ H ₄ Br	C	34	C, H, N
CoTPPCL	CH ₃	<i>m</i> -C ₆ H ₄ Br	B	76	C, H, N ^d
CoTPPCL	CH ₃	<i>m</i> -C ₆ H ₄ NO ₂	C	92	C, H, N
CoTPPCL	CH ₃	<i>o</i> -C ₆ H ₄ F	B	74	C, H, N
CoTPPCL	CH ₃	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl	B	75	C, H, N ^d
CoTPPCL	CH ₃	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Br	B	75	C, H, N ^d
CoTPPCL	CH ₃	<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	B	70	C, H, N
CoTPPCL	CH ₃	C ₆ H ₅	B	90	C, H, N
CoTPPCL	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	B	80 ^e	C, H, N
CoTPPCL	tétralone tosylhydrazone		B	96	C, H, N

^a Voir partie expérimentale, ^b Valeur expérimentale à ±0.5% de la valeur calculée, ^c Une bonne analyse de C n'a pas pu être obtenue, ^d Cristallise avec 0.5 CH₂Cl₂ (RMN). ^e R⁴ = CH₃, R⁵ = H.

Partie expérimentale

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur appareils Perkin—Elmer R.12 et R.32 (voir Tableau 3). Les analyses ont été effectuées par le Service de Micro-analyse de l'Institut de Chimie de Strasbourg. Les réactions sont suivies sur chromatoplaques de Silicagel Merck F-254.

Les tosylhydrazones ont été préparées par réaction de la cétone correspondante avec la tosylhydrazine dans MeOH. Les produits cristallisent spontanément après environ 24 h (parfois l'addition d'un peu d'eau est nécessaire). Les cristaux sont filtrés, lavés par MeOH (ou MeOH et H₂O), séchés et utilisés sans purification supplémentaire.

Méthode A. Dans CH₂Cl₂ (20 ml) on dissout successivement CoTPPCL (150 mg), la tosylhydrazone (1.2 ou 4 équivalents) et NEt₃ (0.2 ml). La solution est conservée à 20° C pendant 20 h, puis le solvant est éliminé sous vide et le résidu recristallisé dans MeOH.

Méthode B. A un mélange diglyme (4 ml) + H₂O (0.5 ml), on ajoute CoTPPCL ou CoOEPBr (150 mg), la tosylhydrazone (4 équivalents) et NaOH (250 mg). Le mélange est chauffé à 85° C, sous azote, en agitant vigoureusement pendant 1 h. On reprend par le toluène (30 ml), lave à H₂O (2 × 50 ml), sèche (Na₂SO₄), filtre et élimine le solvant sous vide. Le résidu est recristallisé dans CH₂Cl₂/MeOH.

Méthode C. Une solution de CoTPPCL (150 mg), de la tosylhydrazone (4 équivalents), et de NEt₃ (0.5 ml) dans C₆H₆ (40 ml) est chauffée à reflux sous azote pendant 12 h. L'évaporation sous vide de la solution donne un

TABLEAU 3

DÉPLACEMENTS ET MULTIPLICITÉS (s, d, t ou m, J en Hz) DES SIGNAUX DES PROTONS DES GROUPES α -STRYRYLE (série TTP) ^a

R ³	R ⁴	R ⁵	Phényle			R ⁴	R ⁵	Autres signaux
			<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>			
<i>p</i> -C ₆ H ₄ NO ₂	H	H	2.90 (d, 8)	6.80 (d, 8)	—	—0.40 (d, 3)	—2.00 (d)	—
<i>p</i> -C ₆ H ₄ CN	H	H	2.85 (d, 8)	6.22 (d, 8)	—	—0.40 (d, 3)	—2.05 (d, 3)	—
<i>p</i> -C ₆ H ₄ COCH ₃	H	H	2.90 (d, 8)	6.55 (d, 8)	—	—0.48 (d, 3)	—2.10 (d, 3)	COCH ₃ : 2.27 (s)
<i>p</i> -C ₆ H ₄ F	H	H	2.70 (dd, 8 et 5,5)	5.62 (dd, 8 et 10)	—	—0.46 (d, 3)	—2.08 (d, 3)	—
<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	H	H	2.78 (d, 8)	5.92 (d, 8)	—	—0.46 (d, 3)	—2.08 (d, 3)	—
<i>p</i> -C ₆ H ₄ Br	H	H	2.70 (d, 8)	6.00 (d, 8)	—	—0.46 (d, 3)	—2.07 (d, 3)	—
<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	H	H	2.81 (d, 8)	5.73 (d, 8)	—	—0.52 (d, 3)	—2.11 (d, 3)	CH ₃ : 1.75 (s)
<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	H	H	2.85 (d, 8)	5.48 (d, 8)	—	—0.49 (d, 3)	—2.08 (d, 3)	OCH ₃ : 3.42 (s)
<i>m</i> -C ₆ H ₄ Br	H	H	2.78 et 3.0 (d, 8 et s)	5.80 (t, 8)	6.65 (d, 8)	—0.40 (d, 3)	—2.05 (d, 3)	—
<i>m</i> -C ₆ H ₄ NO ₂	H	H	3.02 et 3.82 (s et d, 8)	6.15 (t, 8)	7.35 (d, 8)	—0.33 (d, 3)	—1.97 (d, 3)	—
<i>o</i> -C ₆ H ₄ F	H	H	2.54 (dd, 8 et 10)	5.60 (m)	6.45 (m)	—0.36 (d, 3)	—1.88 (d, 3)	—
<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl	H	H	2.92 (d, 8)	5.8 et 6.1 (2m)	5.48 (m)	—0.56 (d, 3)	—1.90 (d, 3)	—
<i>o</i> -C ₆ H ₄ Br	H	H	2.35 (d, 8)	5.85 (2m)	6.3 (m)	—0.55 (d, 3)	—1.83 (d, 3)	—
<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	H	H	2.38 (d, 8)	5.75 et 5.80 (t et d, 8)	6.45 (t, 8)	—0.80 (d, 3)	—1.95 (d, 3)	CH ₃ : —0.80 (s)
C ₆ H ₅	H	H	2.90 (d, 8)	5.92 (t, 8)	6.42 (t, 8)	—0.48 (d, 3)	—2.10 (d, 3)	—
C ₆ H ₅	CH ₃	H	2.85 (d, 8)	5.90 (t, 8)	6.50 (t, 8)	—0.54 (d, 7)	—2.15 (q, 7)	—
“Série tétralone”			0.75 (d, 8)	5.6—6.3 (m)		0.5 et 0.3 (2m)	—1.64 (t, 4)	—

^a En série OEP (R³ = C₆H₅; R⁴ et R⁵ = H) on observe: δ —2.68 (d, 3); —0.86 (d, 3); 2.46 (d, 8, *ortho*); 5.67 (t, 8, *mé*ta); 6.25 (t, 8, *para*).

résidu qui est soit cristallisé dans CH₂Cl₂/MeOH (*m*- et *p*-C₆H₄NO₂, *p*-C₆H₄CN), soit purifié par filtration sur colonne d'alumine Merck (act. II-III) (éluant toluène) et recristallisé dans CH₂Cl₂/MeOH (*p*-C₆H₄COCH₃, *p*-C₆H₄Br). Dans les autres cas, cette méthode ne fournit que des quantités apparemment très faibles

des produits souhaités mais un rendement important en CoTPPTs, synthétisé indépendamment (voir ci-dessous).

Préparation de CoTPPTs

A une solution de CoTPPCl (300 mg) dans le THF (60 ml) on ajoute le *p*-toluène sulfinat de sodium (63 mg; 1 équivalent). Après 10 min d'agitation à 25°C, on dilue par CH₂Cl₂ et H₂O, lave par H₂O, sèche (Na₂SO₄), élimine le solvant et cristallise le résidu dans CH₂Cl₂/pentane (326 mg; 93%). Spectre visible (CH₂Cl₂): λ_{max} 525 nm (ε 16 000), 410 (153 000). RMN (CDCl₃ + TMS): δ 2.07 ppm (s, 3, CH₃), 3.80 (d, 2, *J* 8 Hz, tolyl), 6.10 (d, 2, *J* 8 Hz, tolyl), 7.7 et 8.1 (2m, 20, 4 phényles), 8.9 (s, 8, H pyrroliques). Analyse: C, H, N.

Caractéristiques spectroscopiques des styrylcobalt(III)porphyrines

Les spectres visibles des produits sont pratiquement superposables et montrent deux bandes à 525–527 nm (ε 13 000–15 000) et 410–412 nm (ε 140 000–170 000). Les spectres de RMN (CDCl₃ + TMS) ont en commun un singulet à δ 8.85–8.90 ppm (8H pyrroliques) et 2 multiplets à 7.7–7.8 et 8.1 ppm (respectivement protons *mé*ta + *para* et *ortho* des 4 phényles).

Bibliographie

- 1 H.J. Callot et E. Schaeffer, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 239; *J. Organometal. Chem.*, 145 (1978) 91. Réactions voisines sur les rhodium(III)porphyrines: H.J. Callot et E. Schaeffer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 937.
- 2 Discussion plus détaillée du mécanisme: E. Schaeffer, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1979; H.J. Callot et E. Schaeffer, *Nouv. J. Chimie*, sous presse.
- 3 Le cas du diazoacétate d'éthyle où la réaction s'arrête à l'intermédiaire ponté a été décrit par A.W. Johnson et collaborateurs: *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1975) 2076; (1977) 720.
- 4 A. Jonczyk et J. Wlostowska, *Syn. Commun.*, 8 (1978) 569.
- 5 D. Dodd et M.D. Johnson, *J. Organometal. Chem.*, 52 (1973) 1.
- 6 K.N.V. Duong et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 473; D. Dodd, M.D. Johnson, B. Spencer-Meeks, D.M. Titchmarsh, K.N.V. Duong et A. Gaudemer, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1976) 1261.
- 7 G.N. Schrauzer et R.J. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1999; M. Naumberg, K.N.V. Duong et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 231.