

STEREOCHIMIE DE L'ADDITION DE CARBENES
SUR LA MESO-TETRAPHENYLPORPHINE.

par H.J. CALLOT

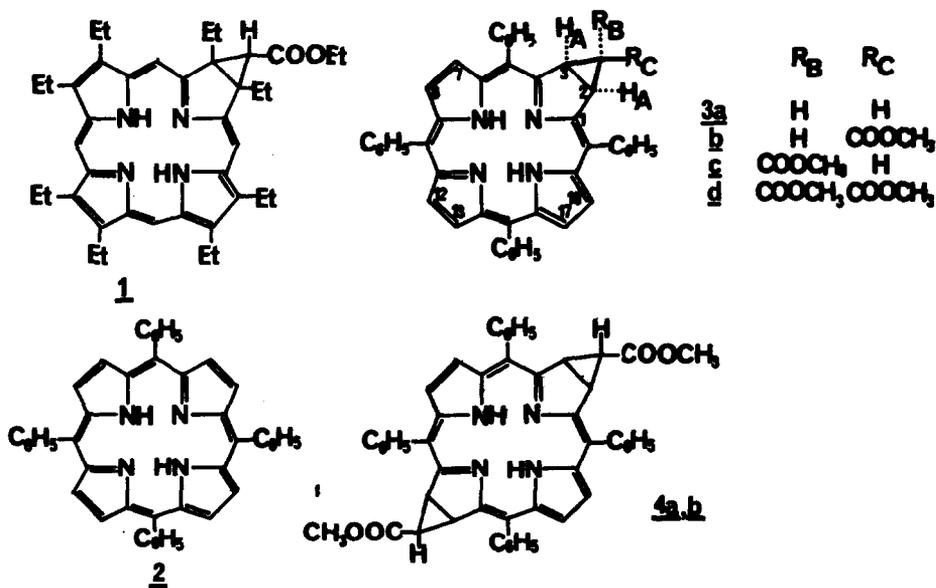
Laboratoire associé au CNRS, Institut de Chimie,
Université Louis Pasteur, 1 rue Blaise Pascal, Strasbourg.

(Received in France 1st February 1972; received in UK for publication 7 February 1972)

La réaction du carbéthoxycarbène sur la cuivre-octaéthylporphine donne, entre autres, les chlorures 1a et 1b comportant un cyclopropane accolé à un noyau pyrrolique.

La présence, à la jonction du cycle des groupements éthyle n'a cependant pas permis de déterminer avec certitude la stéréochimie des produits.

La réaction de la zinc-mésotétraphénylporphine 2 (ZnTPP) avec divers carbènes suivie de démétallation a permis de préparer les composés 3a, b, c, d et 4a, b et donc de mesurer en r.m.n. les couplages des protons cyclopropaniques et le déplacement des signaux dus aux substituants (H, CO₂CH₃) en fonction de leur stéréochimie exo ou endo.



Les produits sont obtenus par réaction de CH_2N_2 (3a), $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ (3b, c et 4a, b), $\text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ (3d) sur une solution de ZnTPP dans le benzène à température ordinaire (CH_2N_2) ou à reflux, en présence de CuCl . Ils sont isolés par chromatographie sur colonne de gel de silice (3a, 3b + c, 3d, 4a + b) suivie de chromatographie préparative sur plaque de silice (3b et 3c, 4a et 4b). Les complexes de zinc sont démétallés quantitativement par $\text{HCl}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, puis traitement par $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}$. Les bases libres sont enfin purifiées par cristallisation dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$.

D'autres composés obtenus dans ces réactions, soit qu'ils n'existent qu'en très faible quantité, soit que leur structure n'ait pas encore été élucidée, ne seront pas décrits. Les rendements sont exprimés par rapport au produit de départ transformé.

	Spectre visible		RMN
	λ_{max}	$\epsilon \times 10^{-3}$	CDCl_3 , TMS $\delta = 0$ ppm
	nm		
<u>3a</u> pF > 300° Rt: 28%	417	126	H_A 3,88 H_B 1,65 H_C 0,60
	519	16,4	$J_{AB}=8,2\text{Hz}$ $J_{AC}=3,3\text{Hz}$ $J_{BC}=3,0\text{Hz}$
	550	10,6	aromatiques: massifs vers 7,7 et 8,1
	602	6,2	$\text{H}_{12,13}$ 8,40 $\text{H}_{7,8,17,18}$ 8,27 et 8,50
	658	20,5	$J=5,3\text{Hz}$
<u>3b</u> pF > 300° Rt: 3%	416	140	H_A 4,34 H_B 2,68 CH_3 2,74
	520	14,2	$J_{AB}=8,1\text{Hz}$
	549	9,7	aromatiques : massifs vers 7,7 et 8,1
	600	5,7	$\text{H}_{12,13}$ 8,42 $\text{H}_{7,8,17,18}$ 8,34 et 8,60
	650	16,4	$J=5,2\text{Hz}$
<u>3c</u> pF > 300° Rt: 20%	416	178	H_A 4,47 H_C 1,58 CH_3 3,76
	518	16,6	$J_{AC}=2,6\text{Hz}$
	546	10,8	aromatiques: massifs vers 7,7 et 8,1
	598	6,8	$\text{H}_{12,13}$ 8,47 $\text{H}_{7,8,17,18}$ 8,40 et 8,67
	650	20	$J=4,8\text{Hz}$

	Spectre visible		RMN
	λ_{\max} nm	$\epsilon \times 10^{-3}$	CDCl_3 , TMS $\delta = 0$ ppm
<u>3d</u>	419	106	H_A 4,79 CH_3_B 3,82 CH_3_C 2,34
pF 289-291°	520	10	aromatiques : massifs vers 7,7 et 8,1
Rt: 30%	550	6,8	$\text{H}_{12,13}$ 8,46 $\text{H}_{7,8,17,18}$ 8,42 et 8,64
	596	4,3	J=4,7Hz
	650	10,2	
<u>4a</u>	404	58,5	H_A 3,72 H_C 1,40 2CH_3 3,63
pF 287-289°	530	6,8	$J_{AC} = 2,7\text{Hz}$
Rt: 2%	562	8,0	aromatiques + $\text{H}_{7,8,17,18}$ massif vers 7,6
	610	7,0	
	720	4,7	
<u>4b</u>	406	44	H_A 3,70 H_C 1,42 2CH_3 3,70
pF 299-301°	530	5,9	$J_{AC} = 2,6\text{Hz}$
Rt: 2%	566	5,7	aromatiques + $\text{H}_{7,8,17,18}$ massif vers 7,6
	608	5,4	
	720	4,1	

Le spectre visible des produits est caractéristique des structures proposées : 3a, b, c et d possèdent celui de chlorines², en particulier l'absorption intense vers 650 nm. 4a et b sont des bactériochlorines² (bande à 720 nm). Nous n'avons pas observé la formation des isobactériochlorines correspondantes.

L'attribution des signaux aux protons cyclopropaniques découle des mesures de couplages : $J_{\text{cis}} \sim 8$ Hz, J_{trans} 2,6 à 3,3 Hz. Elle est confirmée par les fortes différences de déplacements³, induites par la stéréochimie exo ou endo de H_B ou H_C (3b et 3c : $\Delta\delta = 1,1$ ppm) ou des esters méthyliques (3b et 3c : $\Delta\delta = 1,02$ ppm ; 3d : $\Delta\delta = 1,48$ ppm).

Ces valeurs sont en accord avec celles mesurées sur des benzonorcaradiènes obtenus par action de carbènes sur l'acénaptylène⁴, le phénanthrène⁵, le pyrène⁶, ou le méthylène 4,5-phénanthrène⁶. Le rapport endo/exo (1/7) est également comparable (phénanthrène 1/18, CH₂ 4,5-phénanthrène 1/9, pyrène 1/2), l'isomère exo semblant toujours majeur.

4a et 4b possèdent certainement les 2 cyclopropanes syn ou anti, sans que les spectres permettent de trancher. Par contre, vu la similarité de 4a et b avec 3c (J_{AC} et déplacements H_C et CH_3), la stéréochimie des esters méthyliques est exo dans tous les cas.

Enfin les spectres infrarouges (bande esters et bande "chlorine"² vers 1600 cm⁻¹), et surtout les spectres de masse (fragmentations et haute résolution) sont en accord avec les structures proposées.

Bibliographie

1. H.J. CALLOT et A.W. JOHNSON, Chem. Comm., 1969, 749.
2. H.W. WHITLOCK Jr., R. HANAUER, M.Y. OESTER et B.K. BOWER, J. Amer. Chem. Soc., 91, 7485 (1969) ; H.H. INHOFFEN, J.W. BUCHLER et R. THOMAS, Tetrahedron Letters, 1969, 1141, 1145.
3. F.A. WALKER, Tetrahedron Letters, 1971, 4949.
4. V. RAUTENSTRAUCH et F. WINGLER, Tetrahedron Letters, 1965, 4703.
5. G.E. HALL et J.P. WARD, Tetrahedron Letters, 1965, 437.
6. R. MUNDAY et I.O. SUTHERLAND, J. Chem. Soc. (C), 1969, 1427.