

REACTION DU COMPLEXE CARBENIQUE Fe(II) (TETRAPHENYLPORPHYRINE) (CCl<sub>2</sub>) AVEC LES AMINES  
PRIMAIRES : FORMATION D'ISONITRILES

D. Mansuy, M. Lange, J.C. Chottard et J.F. Bartoli

Laboratoire de Chimie de l'E.N.S., associé au CNRS, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05,  
France

L'isolement des premiers complexes d'un métal de transition comportant un ligand CCl<sub>2</sub> a été décrit récemment (1), dans le cas des complexes porphyriniques du Fe(II). La liaison Fe-CCl<sub>2</sub> du complexe carbénique de la ferrotétraphénylporphyrine, Fe(II)(TPP)(CCl<sub>2</sub>), est stable thermiquement jusqu'à 250°C et n'est pas rompue en solution même très diluée (1, 2). Le complexe 1 réagit par contre avec divers agents nucléophiles avec cassure de la liaison Fe-CCl<sub>2</sub> (1, 2). Dans le présent travail, les réactions du complexe 1 avec diverses amines primaires RNH<sub>2</sub>, ont été étudiées ; dans chaque cas, on observe une formation rapide et pratiquement quantitative des isonitriles correspondants, RNC, dans des conditions douces.

Après addition d'un excès de n-butylamine (n-BuNH<sub>2</sub>) (4,2 . 10<sup>-4</sup> M) à une solution benzénique du complexe 1 (6 . 10<sup>-5</sup> M), on observe, en spectroscopie électronique, la formation instantanée d'une entité dont les caractéristiques (maxima à 428 et 545 nm), analogues à celles des complexes hexacoordinés Fe(II)(TPP)(CCl<sub>2</sub>)(L) avec L = pyridine ou N-méthyl-imidazole (1), indiquent qu'il s'agit du complexe 2 (R = n-Bu) (3). Cette entité n'est que transitoire et se transforme rapidement, avec des points isosbestiques (428, 517, 544 et 627 nm) en une autre entité dont les caractéristiques, λ (ε) = 432 (2,6 . 10<sup>5</sup>), 534 (2 . 10<sup>4</sup>) et 568 (5,6 . 10<sup>3</sup>) sont identiques à celles du complexe 3 (R = n-Bu) authentique (4), préparé indépendamment par réaction du complexe Fe(II)(TPP)(n-BuNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> avec un équivalent de n-BuNC (5). La réaction de 0,1 mmole de complexe 1 avec 1 mmole de n-BuNH<sub>2</sub> dans 5 ml de benzène conduit, après précipitation au méthanol, quantitativement au complexe 3 (R = n-Bu) cristallisé, dont les spectres IR et RMN <sup>1</sup>H sont superposables à ceux de l'échantillon authentique : IR (KBr) ν<sub>N=C</sub> = 2130 cm<sup>-1</sup> ; RMN (3 3 . 10<sup>-2</sup> M dans CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz, - 50°C) δ (ppm, TMS) = 8,53 (8H), 8,08 (8H), 7,67 (12H) (porphyrine) ; 1,21 (2H), 0,05 (3H), - 0,23 (2H), - 0,55 (2H) (isonitrile coordonné) ; - 5,71 (2H), - 3,04 (2H), - 1,27 (2H), - 0,76 (2H), - 0,21 (3H) (amine coordonnée). Il est à noter que l'effet de blindage de la porphyrine permet de distinguer les signaux de tous les protons des ligands du complexe 3 (R = n-Bu). La décoordination de l'isonitrile peut être obtenue par chauffage du complexe 3 (R = n-Bu) à 170°C sous 10<sup>-2</sup> mm Hg, un piégeage à - 100°C permettant sa récupération avec des rendements de l'ordre de 90%. Les spectres IR et RMN <sup>1</sup>H de l'iso-

nitrile isolé sont superposables à ceux d'un échantillon authentique (6).

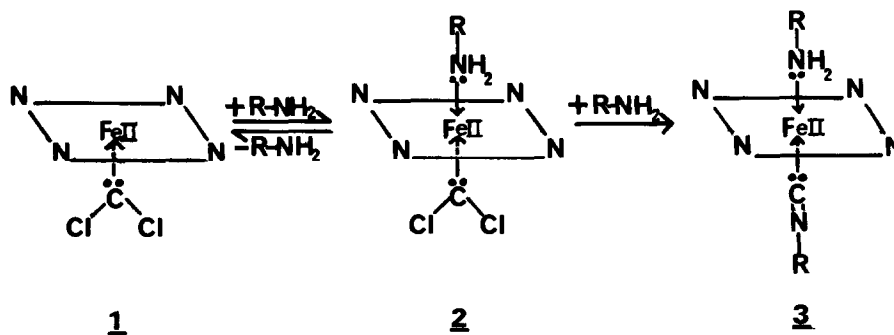


Figure 1

La formation d'isonitriles par réaction du complexe 1 avec les amines primaires est un phénomène général. Cette formation est toutefois plus lente dans le cas des amines encombrées ( $t\text{-BuNH}_2 < i\text{Pr-NH}_2 < n\text{-BuNH}_2$ ) ou des amines aromatiques moins nucléophiles (Fig. 2).

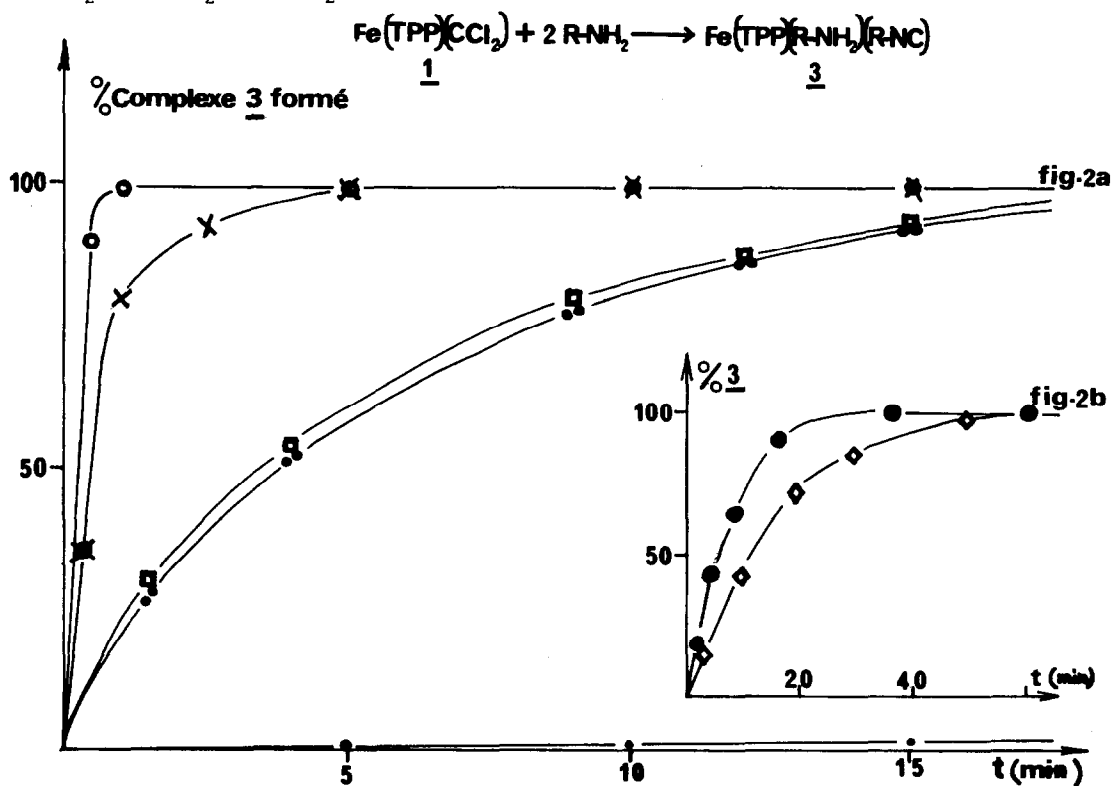


Fig. 2a :  $t=0$ : complexe 1,  $6 \cdot 10^{-5}$  M ;  $\text{RNH}_2$ ,  $4,15 \cdot 10^{-4}$  M ; R = Méthyl (O-O), n-Butyl (X-X), Isopropyl (■-■), cyclohexyl (●-●), t-Butyl (◆-◆).

Fig. 2b :  $t=0$  ; complexe 1,  $6 \cdot 10^{-5}$  M ;  $\text{RNH}_2$ ,  $1,9 \cdot 10^{-2}$  M ; R = t-Butyl (●-●), phényl (◆-◆).

Dans chaque cas, l'isonitrile formé a été isolé, caractérisé et dosé de la façon suivante : après réaction de 0,15 mmole de complexe 1 avec 1,5 mmole d'amine dans 6 ml de DMF, qui est totale après 5 mn environ (7) à 20°C, le complexe 3 est obtenu par précipitation après addition d'eau ; sa pyrolyse à 170°C sous  $10^{-2}$  mm Hg conduit à l'isonitrile correspondant identifié par son spectre RMN  $^1\text{H}$  comparé à celui de la littérature (6) et dosé d'après ce spectre avec étalonnage interne.

Dans ces conditions, les rendements en isonitrile distillé sont respectivement de 90% pour R = n-Bu, iPr, cyclohexyl, et de 70% pour R = Ph et t-Bu.

Etant donnée la généralité de cette méthode d'accès aux isonitriles et sa mise en oeuvre dans des conditions douces, on peut l'appliquer à la préparation d'isonitriles marqués au  $^{13}\text{C}$  ou au  $^{14}\text{C}$  ( $^*\text{CNR}$ ) à partir de  $^*\text{CCl}_4$ . Le principal avantage de la méthode est en effet de conduire à l'isonitrile à partir d'une quantité stoechiométrique de  $\text{CCl}_4$ , en deux étapes à haut rendement (celui de la formation du complexe 1 étant de 90% (1)). Ainsi  $\text{iPrNC}^*$  peut être préparé à partir de un équivalent de  $^*\text{CCl}_4$  avec un rendement de l'ordre de 80%, alors que la méthode de préparation des isonitriles  $\text{RNC}^*$  partant de  $\text{K}^*\text{CN}$  (8) et d'un iodure d'alkyle ne conduit à des rendements convenables qu'avec les iodures primaires (9).

Nous étudions à l'heure actuelle la possibilité du transfert du carbène  $\text{CCl}_2$  du complexe 1 sur d'autres substrats que les amines.

#### Bibliographie

- (1) - D. Mansuy, M. Lange, J.C. Chottard, P. Guerin, P. Morlière, D. Braut and M. Rougee, Chem. Comm., 648, (1977).
- (2) - D. Mansuy, M. Lange, J.C. Chottard, J.F. Bartoli, B. Chevrier and R. Weiss, en préparation.
- (3) - La coordination immédiate de n-BuNH<sub>2</sub> en trans du carbène  $\text{CCl}_2$  sur le complexe 1 est logique, étant données les fortes affinités des ligands basiques pour le complexe 1 (1, 2).
- (4) - Le spectre visible de cette entité a été obtenu à partir d'une solution benzénique du complexe 3 (R = n-Bu) ( $6 \cdot 10^{-5}$  M) en présence d'un léger excès de n-butylamine ( $4 \cdot 10^{-4}$  M) nécessaire au déplacement complet de l'équilibre :  

$$\text{Fe(II)(TPP)(n-Bu-NC)} + \text{n-Bu-NH}_2 \rightleftharpoons \text{3 (R = n-Bu)}, \text{ vers le complexe 3.}$$
- (5) - Le complexe  $\text{TPPFe(II)(n-Bu-NH}_2)_2$  a été préparé selon la méthode générale de formation des bis-amines hémochromes : J.O. Alben, Biochemistry, 7, 624 (1968). Le complexe 3 (R = n-Bu) a été préparé par réaction avec un équivalent de n-Bu-NC dans le

benzène et précipitation au méthanol, par analogie avec l'obtention des complexes porphyrines-Fe(II) (base) (CO) (ref. précédente : J.O. Alben et al.) ou porphyrine-Fe(II) (base) (MeNC) (W.S. Caughey, C.H. Barlow, D.H. O'Keefe and M.C. O'Toole, Ann. N.Y. Acad. Sci., 296, (1973)), à partir des complexes porphyrine-Fe(II) (base)<sub>2</sub> correspondants.

- (6) - I.D. Kuntz Jr, P. von R. Schleyer and A. Allerhand, J. Chem. Phys., 35, 1533, (1961).
- (7) - Sauf dans les cas de t-Bu-NH<sub>2</sub> et PhNH<sub>2</sub> pour lesquels la réaction n'est terminée qu'après 30 mn environ.
- (8) - D. Mansuy, J.Y. Lallemand, J.C. Chottard, B. Cendrié, G. Gacon and H. Wajcman, Biochem. Biophys. Res. Comm., 70, 595, (1976).
- (9) - P. Hoffman, G. Gokel, D. Marquarding and I. Ugi, Organic Chemistry, vol. 20, Chapter 2, p. 9, Ed. Academic Press Inc., New York and London, (1971).
- I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer und H. Knupfer, Neuere Methoden des präparativen organischen Chemie, Band IV, Isonitril- Synthesen, p. 37, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim / Bergst, (1966).
- H.L. Jackson and B.D. MacKusick, Org. Synth., Coll. Vol. IV, p. 438, Wiley Inc., New York, (1963).

(Received in France 12 June 1978; received in UK for publication 22 June 1978)