

NOUVELLES VOIES D'ACCÈS AUX VINYLPORPHYRINES

H. J. CALLOT*

Laboratoire associé au C.N.R.S., Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, 1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg F.

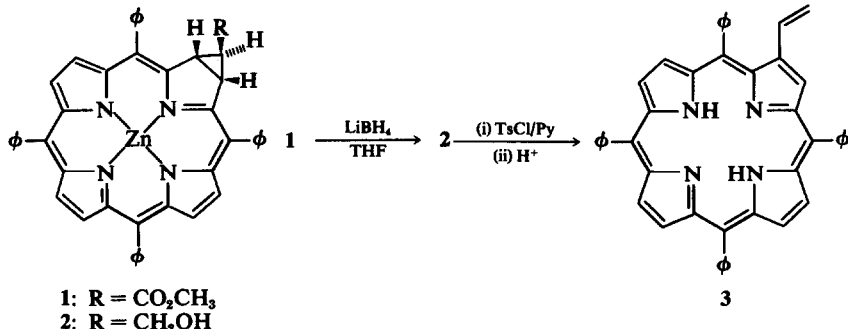
(Received in France 6 September 1972; Received in the UK for publication 13 October 1972)

Abstract—Rearrangement (TsCl-Py or H⁺) of compound 2 gave vinylporphin 3. Formylation of Ni-tetraphenylporphin followed by a Wittig reaction gave the same compound as Ni complex.

Résumé—Le réarrangement (TsCl-Py ou H⁺) du composé 2 a fourni la vinylporphine 3. Nous avons préparé le complexe de nickel de 3 par formylation de la tétraphénylporphine suivie de réaction de Wittig.

De nombreuses porphyrines naturelles portent des groupements vinyle (protoporphyrines, chlorophylles, etc). Dans les synthèses décrites de ce type de composés les groupes vinyle sont introduits dans les dernières étapes soit par acétylation, suivie de réduction et l'élimination d'eau,¹ soit par élimination d'un ammonium quaternaire² ou d'un chlorure³ porté par une chaîne à 2 carbones.

Dans l'étude de la réaction du carbométhoxycarbène sur la Zn-*m*-tétraphénylporphine⁴ nous avons obtenu le composé 1 majeur:



La réduction de 1 par LiBH₄ fournit l'alcool 2 (85%).[†] Le traitement de cet alcool par TsCl dans

[†]Les rendements correspondent au produit isolé et recristallisé dans le solvant indiqué et n'ont pas été optimisés (toutes les réactions décrites sont en fait pratiquement quantitatives et toujours suivies par chromatographies de silicagel). Les points de fusion de la plupart des composés sont $\geq 300^\circ$ et ne sont donc pas indiqués.

[‡]La *m*-TPP ne réagit pas dans les conditions de formylation et le complexe de Zn est démétallé, tandis que les Ni^{II} et Cu^{II}-porphyrines sont aisément formylées⁹. Nous avons préféré Ni^{II} à Cu^{II} pour pouvoir prendre des spectres de r.m.n. sans avoir à démétaller le ligand. R. Grigg, G. Shelton, A. Sweeney et A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1789 (1972).

la pyridine fournit un produit unique, très peu polaire, présentant le spectre visible caractéristique d'une porphyrine (cf. Tableau). Ce produit est immédiatement démétallé par HCl dans CH₂Cl₂ pour donner, après neutralisation et chromatographie la vinyl-2 *m*-tétraphényl-porphine 3 (56%).

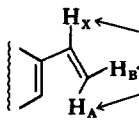
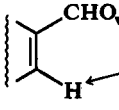
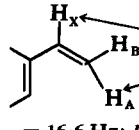
L'extrême réactivité de dérivés de cyclopropylméthyle et le facile réarrangement de ce système en dérivés homoallyliques sont bien établis.⁵ Dans le cas présent, la solvolysse du tosylate initial suivie d'ouverture du cyclopropane forme le groupe

vinyle et un cation porté par le cycle pyrrolique. L'élimination de H⁺ à partir de ce cation est doublement favorisée par la formation du système entièrement conjugué de la porphyrine et la présence d'une base.

Nous avons vérifié que dans des conditions acides (HCl—CH₂Cl₂) la transformation directe 2 → 3 (réarrangement + démétallation) est extrêmement rapide, ce qui est prévisible.⁵

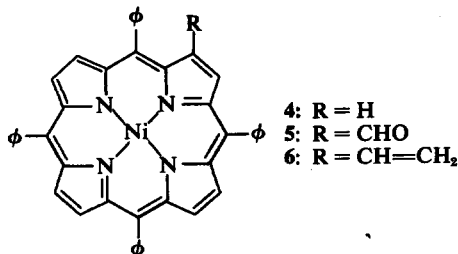
Nous avons cherché à comparer 3 à un produit obtenu par une voie indépendante et pensé à introduire le groupe vinyle par formylation suivie de réaction de Wittig avec $\phi_3\text{P}=\text{CH}_2$. Nous avons utilisé comme produit de départ le complexe de nickel[‡] de la *m*-tétraphénylporphine 4 (à partir de

Caractéristiques spectrales des produits

	spectre visible λ_{\max} (nm) $\epsilon \times 10^{-3}$		spectre de masse (isotope majeur de Zn et Ni) h.r. ± 0.003 u.m.	RMN (CDCl ₃) TMS $\delta = 0$
2	420 520 592 620	140 6.8 9.5 24.0	720 (M ⁺ , 3%) 702 (-H ₂ O, 100%) 689 (12%) C ₄₆ H ₃₂ N ₄ OZn Calc. 720.187 Tr. 720.188	mesuré sur l'acétate (plus soluble) multiplet 4.2 ppm singulet 2.08 ppm non détecté doublet 3.82 ppm J = 2.7 Hz
3	420 518 552 592 655	154 15.7 7.3 7.1 10.0	640 (M ⁺ , 100%) 614 (20%) C ₄₆ H ₃₂ N ₄ Calc. 640.263 Tr. 640.264	 6.35 ppm 5.17 ppm 5.68 ppm J _{AX} = 17.3 Hz; J _{AB} = 2.3 Hz J _{BX} = 11.8 Hz
5	428 538 576	135 11.2 9.0	698 (M ⁺ , 100%) 670 (9%) C ₄₅ H ₂₈ N ₄ ONi Calc. 698.162 Tr. 698.160	 2 singulets à 9.20 et 9.33 ppm
6	418 532	165 19.4	696 (M ⁺ , 100%) C ₄₆ H ₃₀ N ₄ Ni Calc. 696.182 Tr. 696.180	 6.35 ppm 4.97 ppm 5.86 ppm J _{AX} = 16.6 Hz; J _{BX} = 10.6 Hz J _{AB} = 2.2 Hz

m-TPP + Ni(acac)₂.⁶ La formylation⁷ est effectuée par DMF-POCl₃ dans le *sym*-dichloroéthane. Après traitement par NaOAc dans l'eau on isole l'aldéhyde 5 (84%).

Enfin l'aldéhyde 5 est ajouté à une solution de $\phi_3\text{P}=\text{CH}_2$ pour donner la vinylporphine 6 (52%). Pour comparer 3 et 6 il a fallu former le complexe de nickel de 3 (Ni(acac)₂, 12 h de reflux dans CHCl₃).⁶ Ce complexe s'est révélé identique en tous points à 6 (IR, RMN, spectre visible).



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres IR et visible ont été pris sur spectrophotomètres Beckman IR 8 et DK 2 respectivement. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur appareil Perkin-Elmer R 12, les spectres de masse sur appareil LKB (basse résolution) et Thomson-Houston THN 208 (haute résolution). Les séparations chromatographiques sont effectuées sur silicagel Merck. Le THF utilisé est distillé sur LAH sous atmosphère d'azote purifié.

Alcool 2. On agite pendant 22 h à température ordinaire l'ester 1 (67 mg) et du LiBH₄ (500 mg) dans du THF anhydre. On ajoute environ 1 ml de solution aqueuse saturée de NH₄Cl, extrait par AcOEt, lave à H₂O, sèche et élimine le solvant. On obtient des cristaux violets, très peu solubles (55 mg; 85%). Nous n'avons pas réussi à obtenir une bonne analyse de cet alcool.

Acétate de 2. On dissout 2 (8 mg) dans la pyridine anhydre (5 ml) et ajoute Ac₂O (3 ml). Après une nuit à température ordinaire on élimine les réactifs par un courant d'azote sec et cristallise le résidu dans MeOH (8 mg; F 205–208°; $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1710 \text{ cm}^{-1}$ (KBr); $m/e = 702$ soit M⁺-AcOH).

Vinylporphine 3. On dissout l'alcool 2 (18 mg) dans la pyridine anhydre et on ajoute du TsCl (100 mg). Après

17 h à température ordinaire, on ajoute 100 mg supplémentaires de TsCl. Après 26 h on élimine la pyridine sous vide, filtre le résidu sur silicagel (20 g; éluant CH_2Cl_2 — C_6H_{12} 1-1). La bande majeure est reprise par CH_2Cl_2 et traitée par 4 gouttes de HCl concentré. Après 5 min on neutralise (NH_4HCO_3), lave à l'eau, sèche et élimine le solvant. Le résidu est cristallisé dans CH_2Cl_2 —MeOH (9 mg; 56%; cristaux violets).

Complexe de nickel. On dissout la porphyrine (3 mg) et Ni (acac)₂ (15 mg) dans CHCl_3 (3 ml) et porte la solution à reflux pendant 12 h. On réduit la solution à 0.5 ml et purifie le produit par chromatoplaque préparative de silicagel (éluant C_6H_6 — C_6H_{12} 1-1). Le produit est récupéré par CH_2Cl_2 . Après évaporation du solvant on obtient des cristaux rouge violacé (2.5 mg).

Nickel-m-tétraphénylporphine 4. Ce composé a été préparé⁶ par action de Ni(acac)₂ sur la porphyrine dans CHCl_3 (reflux de 24 h).

Aldéhyde 5. On chauffe à reflux pendant 22 h une solution de 4 (370 mg), de DMF (3 ml) et de POCl_3 (3 ml) dans le sym-dichloroéthane (60 ml). Après refroidissent on traite par une solution saturée aqueuse de NaOAc en agitant jusqu'à coloration rouge. On ajoute du CHCl_3 (50 ml), lave à l'eau (3 fois), sèche et réduit la solution à 30 ml. On ajoute du MeOH, filtre les cristaux violets formés et les lave au MeOH (325 mg; 84%). $\nu\text{C}=\text{O}$ 1660 cm^{-1} (KBr).

Ni-vinylporphyrine 6. On ajoute en 10 min du BuLi dans l'hexane (0.45 mM) à une suspension de $\phi_3\text{P}^+-\text{CH}_3$

Br^- (250 mg; 0.7 mM) dans le THF anhydre sous N_2 purifié. On agite pendant 10 min supplémentaires et ajoute l'aldéhyde 5 solide (100 mg) et agite encore 10 min. Puis on ajoute du benzène (50 ml), lave 3 fois à l'eau, sèche, élimine le solvant et cristallise dans MeOH (cristaux rouges violacés; 52 mg soit 52%). (Calc. $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Ni}$: C, 79.22; H, 4.34; N, 8.03; C, 78.7; H, 4.5; N, 8.1%.)

BIBLIOGRAPHIE

- ¹P. S. Clezy et A. J. Liepa, *Austr. J. Chem.* **23**, 2477 (1970).
- ²R. B. Woodward, *Pure and Applied Chemistry* **2**, 383 1961; P. Bamfield, R. Grigg, R. W. Kenyon et A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. (C)*, 1259 (1968); R. Grigg, A. W. Johnson et M. Roche, *Ibid.*, 1928 (1970); R. P. Carr, A. H. Jackson, G. W. Kenner et G. S. Sach, *Ibid.*, 487 (1971).
- ³A. H. Jackson, G. W. Kenner et J. Wass, *Chem. Comm.* 1027 (1967).
- ⁴H. J. Callot, *Tetrahedron Letters* 1011 (1972).
- ⁵R. Breslow: P. de Mayo, *Molecular Rearrangements*, p. 259, John Wiley, New York (1963).
- ⁶J. W. Buchler, G. Eikemann, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage et D. Weck, *Liebigs Ann.* **745**, 135 (1971).
- ⁷H. H. Inhoffen, J. H. Fuhrhop, H. Voigt et H. Brockmann Jr., *Ibid.* **695**, 133 (1966); A. W. Johnson et D. Oldfield, *J. Chem. Soc. (C)*, 794 (1966).