

HOMOLOGATION DIRECTE DU CYCLE DES PORPHYRINES PAR LES DIAZOALCANES

H. J. CALLOT* et E. SCHAEFFER

Laboratoire associé au C.N.R.S. No. 31, Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, 1 rue Blaise Pascal, 67 Strasbourg, France

(Received in France 30 November 1977; Received in the UK for publication 30 January 1978)

Abstract—We describe the direct homologation of a zinc-porphyrin into homoporphyrins on reaction with disubstituted diazoalkanes. The reaction may involve a zinc-carbenoid. At lower temperature competition with *N*-substitution was observed. We also describe a new series of homoporphyrins in which the supplementary carbon is inserted into a pyrrolic $\alpha\beta$ bond.

Résumé—Nous décrivons l'homologation directe d'une zinc-porphyrine en homoporphyrines par l'action de diazoalkanes disubstitués. Cette réaction semble impliquer un zinc-carbenoïde formé à haute température et est concurrencée, à basse température, par la *N*-substitution du macrocycle. Nous décrivons également l'obtention et les caractéristiques d'une nouvelle série d'homoporphyrines où le carbone supplémentaire s'insère dans une liaison pyrrolique $\alpha\beta$.

Les réactions diazoalkanes-métalloporphyrines sont variées et conduisent essentiellement à des chlorines cyclopropaniques¹ (dans le cas d'une catalyse par des sels de cuivre), à des porphyrines *N*-substituées² (réaction thermique avec les zinc-porphyrines) ou, dans le cas de cobalt(III) porphyrines, à l'alkylation du métal.³

Si l'homologation directe du cycle des porphyrines était connue dans le cas de la réaction avec un nitrène, fournissant une azahomoporphyrine,⁴ elle n'avait encore pu être réalisée qu'indirectement par insertion d'une unité carbonée: en effet cette homologation passait par le réarrangement des complexes de nickel de porphyrines *N*-substituées,⁵ elles-mêmes obtenues par réaction zinc-

porphyrines + diazoacétates. Nous allons décrire dans ce mémoire l'homologation directe utilisant des diazoalkanes disubstitués (diazopropionates, etc.).

Préparation des homoporphyrines

La réaction utilise comme substrat la zinc-tétraphénylporphrine (ZnTPP 1) et comme réactifs les diazoalkanes 2 à 6.

La démétallation acide du brut réactionnel permet d'isoler les bases correspondantes 7 à 11, caractérisées comme telles et (ou) comme complexes de nickel(II) 12 à 16.

Les composés 7 à 16 montrent les caractéristiques

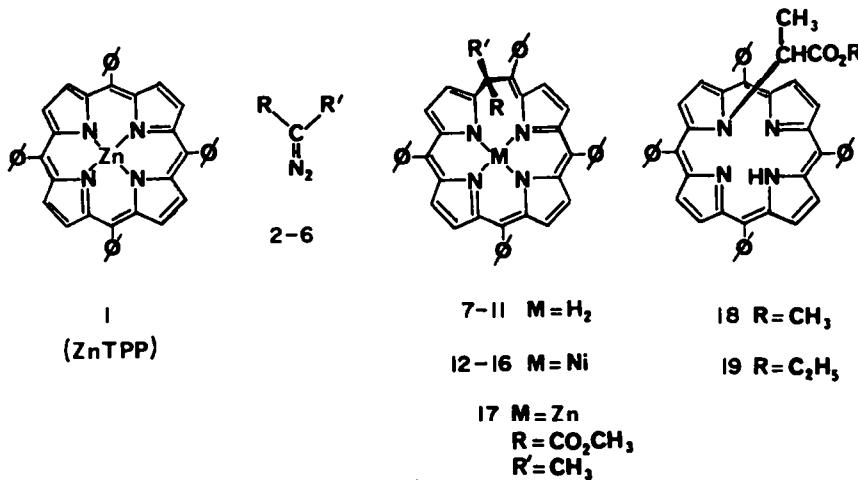


Fig. 1.

Tableau 1.

Diazoalcanes (équivalents)	Base(%) ^a	R	R'	Complexes de nickel	
				R	R'
2 (10)	7 (57) ^b	COOCH ₃	CH ₃	12	COOCH ₃
3 (10)	8 (67) ^c	COOC ₂ H ₅	CH ₃	13	COOC ₂ H ₅
4 (10)	9 (39)	COOCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	14	COOCH ₃
5 (15)	10 (9)	COOCH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	15	COOCH ₃
6 (10)	11 (26)	P(O)(OCH ₃) ₂	CH ₃	16	CH ₃

^a A 140°. ^b + 12% de base 18. ^c + 10% de base 19. ^d Composé majeur.

spectrales attendues,⁵ en particulier en RMN du proton un net blindage du substituant R *endo* ($\Delta\delta$ = environ 1,8 et 2,0 ppm pour le méthyle de l'ester *endo* de 7, et 9 par exemple).

La métallation s'effectue sans problème sauf dans le cas du phosphonate 6 où elle s'accompagne d'une inversion presque totale de la stéréochimie en C-21. Cette inversion de cycle est assez rapide pour empêcher l'isolement de 16 pur car il contient toujours une faible proportion du produit où le phosphonate est *endo*.

Il est remarquable de constater l'absence totale de bases possédant la fonction oxygénée R en position *exo*, ce qui plaide en faveur d'une influence du zinc, qui peut coordiner le groupe R, dans le mécanisme de l'homologation.

Signalons que l'obtention très aisée de la base 7 et sa stabilité a permis sa métallation par d'autres cations métalliques (Ni(II), Zn(II), Co(II), Fe(III), Cu(II)).

Etude de la réactivité du diazopropionate de méthyle.

Une étude plus détaillée de la réaction ZnTPP 1 + diazopropionate de méthyle a été effectuée et montre que cette dernière est complexe. L'effet de la température sur la nature des produits est spectaculaire: si à 180° (*o*-dichlorobenzène à reflux) et encore à 140° (xylène à reflux) on obtient un rendement élevé en base 7 (via le complexe de zinc 17 et démétallation), la seule décroissance de la température provoque l'apparition de la base *N*-substituée 18, majeure en-dessous de 100° et seule à température ordinaire. Les temps de réaction croissent bien sûr considérablement, tandis que le rendement total en produits décroît avec la température.

D'autres modifications des conditions de réaction (à température constante de 140°) ont amené les résultats suivants: (a) en l'absence de métal (H₂TPP) ou sur les complexes CuTPP et Fe(III)TPP^{Cl} on n'observe aucune réaction; (b) le complexe de magnésium, MgTPP, réagit pour former, avec un rendement médiocre (9%), la seule base 18; (c) la réaction avec ZnTPP est totalement inhibée par addition de pyridine, dont on sait que la coordination sur les Zn-porphyrines est très forte.⁷

Le spectre visible de ZnTPP ne montre cependant pas, à 25°C, de modifications notables en présence d'une large excès de diazopropionate de méthyle.

Par analogie avec des réactions impliquant des diazo-esters on peut supposer que la réaction d'homologation est provoquée par un carbénoidé qui réagirait dans un premier temps pour former un intermédiaire cyclopropanique 20. L'ouverture du cyclopropane (20 → 17) est homologue de celle d'un norcaradiène (18 au lieu de 6 électrons impliqués). Cette même réaction a été proposée dans la dernière étape de la formation des homoporphyrines à partir des porphyrines *N*-substituées.⁵

Ceci impose au composé 17 d'être un produit primaire de la réaction, comme notre étude semble le montrer: (a)

aux températures intermédiaires les produits apparaissent à la même vitesse; (b) l'allongement des temps de réaction ne change pas la composition du mélange (les produits sont stables dans les conditions utilisées bien que pour des temps très longs on observe une lente décomposition).

L'interprétation de la formation de produits *N*-substitués et des premiers temps de la réaction ZnTPP-diazoalcanes est plus délicate mais semble nécessiter: (a) une interaction notable entre le zinc et le diazoalcanes: ceci est suggéré par la stéréochimie constante des bases où l'ester (carboxylate ou phosphonate en α du groupe diazo) est systématiquement *endo* ce qui peut correspondre à une coordination de ce groupe sur le métal: le fait que ceci ne soit pas sensible en spectroscopie dans le visible pouvant s'expliquer par la médiocre proportion de diazoalcanes coordiné à l'équilibre (en présence de pyridine le site de coordination est totalement bloqué); (b) une forte séparation de charges entre le métal et le macrocycle rendant ce dernier plus nucléophile et donc plus susceptible de réagir avec une espèce électrophile (diazoester coordiné, carbénoidé): ceci n'est bien réalisé que dans le cas du zinc et du magnésium.

Une possible interprétation de l'effet de la température est la suivante: les produits observés proviendraient de deux espèces réactives différentes soit, à basse température, 21 (zinc-diazoester), soit, à plus haute température, après perte d'azote, 22 (zinc-carbénoidé), la sélectivité de ces deux espèces vis-à-vis des sites réactifs du noyau (azote ou pont méso) étant différente. Nous admettons, dans le Schéma ci-dessous, la coordination zinc-oxygène de l'ester.

Si plusieurs complexes métaux-diazoalcanes stables sont décrits,⁸ aucun ne semble concerner le zinc. Par contre il a été récemment montré qu'en présence de ZnCl₂ les diazoalcanes pouvaient "cyclopropaner" facilement des oléfines.⁹ Les auteurs invoquent l'existence intermédiaire de zinc-carbénoides à liaison C-Zn. Leurs réactifs (mono ou diaryldiazométhanes) ne comportant pas de fonctions oxygénées une comparaison directe est malheureusement impossible. Rien n'exclut, dans notre cas, un équilibre où le carbène serait coordiné soit par l'oxygène soit par le carbone, la forme coordinée par l'oxygène réalisant une géométrie plus favorable à l'attaque par le cycle.

Si l'on reprend l'ensemble des réactions ZnTPP-diazoesters (en l'absence de toute catalyse extérieure) on constate que le diazopropionate de méthyle est le plus favorable à l'homologation. Le diazoacétate d'éthyle conduit à toute température à la porphyrine *N*-substituée: en l'absence de groupe méthyle la perte d'azote pour former le carbénoidé est moins favorisée et le complexe ZnTPP-diazoacétate moins encombré. Le cas diazoesters 4 à 6 est moins clair encore que divers facteurs défavorables puissent être évoqués pour

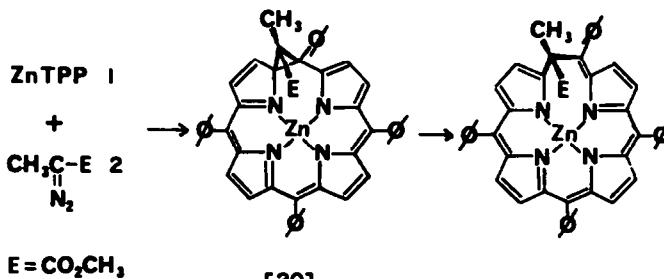


Fig. 2.

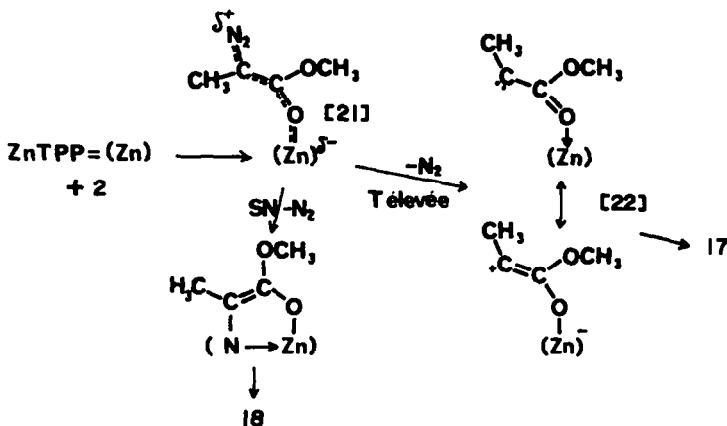
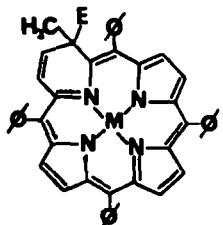
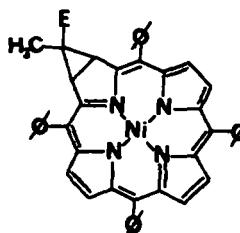


Fig. 3.

expliquer la médiocrité des rendements: encombrement stérique et plus grande facilité d'élimination en $\alpha\beta$ de l'ester avec régénération de ZnTPP et départ d'oléfine.

Réarrangement des bases 18 et 19

Comme dans d'autres cas,⁵ l'insertion du nickel dans les bases N-substituées en milieu basique conduit à une homoporphyrine, 12 et 13 respectivement. Ces produits sont accompagnés de composés mineurs pour lesquels nous proposons les structures 23 et 24:

23 M=Ni E=CO₂CH₃24 M=Ni E=CO₂C₂H₅25 M=H₂ E=CO₂C₂H₅

26

E=CO₂CH₃

Fig. 4.

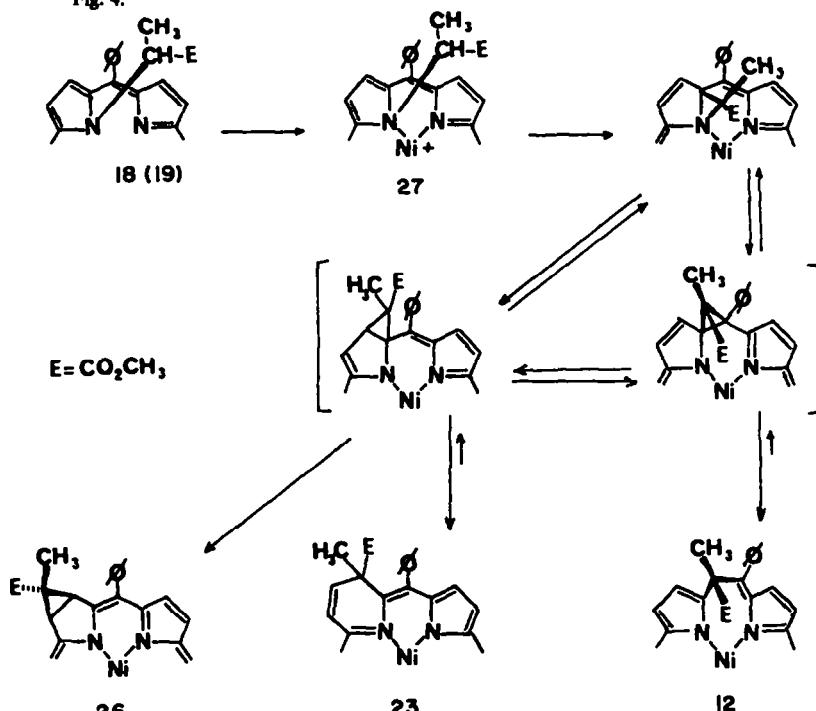


Fig. 5.

Ce nouveau type d'homoporphyrines se caractérise par une spectre visible du type "chlorine" (à forte bande à grande longueur d'onde), toujours présent dans le cas d'une rupture de conjugaison en position pyrrolique β . Le spectre de RMN révèle dans chaque cas l'existence d'un équilibre lent entre deux isomères (proportions 70:30) ce qui suppose une inversion du cycle à six chainons. La température de coalescence des signaux du groupe méthyle singulet (environ 60°C) permet d'évaluer la barrière à 16 kcal/mole. L'isomère majeur montre ce groupe méthyle singulet fortement blindé (0.31 et 0.25 ppm respectivement), ce que l'on attend pour une stéréochimie "endo" le groupe ester étant dans ce cas eclipsé avec le phényle voisin. La base 25, obtenue par démetalation acide de 24, correspond à une forme unique, sans que sa stéréochimie puisse être précisée.

Par chauffage prolongé les complexes 12 et 23 fournit la même chlorine cyclopropanique 26 où le groupe ester est exo. Cette réaction est notablement accélérée par l'addition de ZnBr₂.

La Fig. 5 résume les diverses possibilités de migrations observées sur les produits dérivant du diazopropionate de méthyle (la stéréochimie n'est indiquée que si elle est

connue et tous les produits sont bien sûr racémiques). Rappelons que, parmi les composés issus de la réaction du diazoacétate d'éthyle, l'aziridine intermédiaire est isolable ce qui n'est pas le cas ici. Autre différence: dans cette même série dérivant du diazoacétate une possibilité supplémentaire de squelette isomère est réalisée par insertion du fragment migrant dans la liaison $N\text{-Ni}^+$.

PARTIE EXPERIMENTALE

Indications générales. Les spectres IR 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 diazoalcanes ont été préparés suivant les indications de la littérature: diazo-2-propionate de méthyle et d'éthyle,¹⁰ diazosuccinate de méthyle,¹¹ $\text{CH}_3\text{C}(\text{N}_2)\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$,¹² $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{CH}_3$.¹²

Préparation générale des homoporphyrines 7 à 11

Réaction des diazoalcanes 2 à 6 sur la ZnTPP à 140°C. On dissout la ZnTPP (150 mg) dans le xylène (5 ml) chauffé à 140°C. On ajoute goutte à goutte le diazoalcan 2 à 6 (8 à 15 équivalents; cf. partie théorique). On chauffe 20 min dans le cas des diazos 2 et 3 et 1 h dans le cas des diazos 4, 5 et 6. Pour démétallier, on dilue la solution par du chloroforme (50 ml) et on ajoute HCl conc. (1 ml); la solution est neutralisée après 5 min par une solution de carbonate d'ammonium, lavée à l'eau, séchée sur Na_2SO_4 ; après évaporation de chloroforme, les produits sont purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine (150 g dans toluène/cyclohexane 1/1); Le même solvant élue H₂TPP récupérée puis le toluène (cas de 7, 8 et 10) ou le mélange toluène/acétate d'éthyle 9/1 (cas de 9, 11, 18 et 19) éluent les produits qui sont cristallisés dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-MeOH}$.

Etude de l'action de diazopropionate de méthyle 2 sur la ZnTPP en fonction de la température T. On dissout la ZnTPP (150 mg) dans le solvant (5 ml): benzène si $T < 80^\circ\text{C}$, xylène si $80 < T < 140^\circ\text{C}$, *o*-dichlorobenzène si $T > 140^\circ\text{C}$. On ajoute le diazoalcan 2 (8 équivalents) à la solution chauffée à la température T; on laisse réagir un temps t. Après démétallation, les produits sont séparés par chromatographie dans les conditions indiquées précédemment.

Le rendement par rapport au diazoester a été évalué dans le cas de 3, où l'action d'un équivalent dans le xylène à 140°C donne 8 (20%) et 19 (1%), en plus de H₂TPP récupérée (51%).

Les deux procédures ci-dessous décrivent les meilleures conditions de préparation d'une base *N*-substituée, 19, et d'une base homoporphyrine 7.

Préparation de la porphyrine *N*-substituée 19

On dissout la ZnTPP (2 g) dans le toluène (60 ml) chauffé à 80°C; on ajoute le diazopropionate d'éthyle 3 (3.3 g; 9 équivalents) et on chauffe encore 3 h. Après démétallation, décrite plus haut, une chromatographie sur colonne d'alumine (800 g)/toluène/cyclohexane 1/1 permet de séparer H₂TPP (270 mg; 15%) de l'homoporphyrine 8 (73 mg; 3%); le mélange toluène/acétate d'éthyle 9/1 élue la porphyrine 19 (1.22 g; 61%) cristallisée dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-MeOH}$.

Préparation de l'homoporphyrine 7

On dissout la ZnTPP (1.4 g) dans l'*o*-dichlorobenzène (25 ml) chauffé sous reflux au bain métallique à 190°C. On ajoute goutte

à goutte le diazopropionate de méthyle 2 (1.85 g; 8 équivalents) dilué dans l'*o*-dichlorobenzène (5 ml). La solution vire immédiatement du violet au vert. Après 5 min on refroidit puis démétallé suivant le mode opératoire décrit précédemment. Une chromatographie sur colonne d'alumine (500 g)/toluène/cyclohexane 1/2 élue H₂TPP (30 mg; 2%) le toluène pur élue l'homoporphyrine 7 (1.19 g; 80%) cristallisée dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-MeOH}$.

Etude de l'action du diazopropionate de méthyle 2 sur MTPP

On ajoute le diazoalcan 2 (200 mg) dilué dans le xylène (2 ml) à une solution de MTPP (M = Cu, FeCl, Zn, Mg; 150 mg) ou H₂TPP (138 mg) dans le xylène (5 ml) chauffé sous reflux. Après 20 min les produits de la réaction sont récupérés soit sous forme de complexe métallique dans le cas où M = Cu et FeCl, soit sous forme de base libre dans les autres cas. Pour M = Zn, la solution est démétallée par HCl et les produits sont séparés suivant la façon décrite précédemment. Pour M = Mg, les produits sont chromatographiés sur colonne d'alumine/CHCl₃ où le complexe correspondant à la base 18 se démétalle. La porphyrine MgTPP est élue par le mélange chloroforme/acétate d'éthyle 1/1.

	MTPP	Produits récupérés
H ₂ TF	H ₂ TPP (120 mg; 87%)	
CuTPP ₁	CuTPP (125 mg; 85%)	
FeTPPCl	FeTPPCl (120 mg; 80%)	
ZnTPP	H ₂ TPP (16 mg; 11%) + 7 (79 mg; 43%) + 18 (12 mg; 7%)	
MgTPP	MgTPP (102 mg; 72%) + 18 (8 mg; 9%)	

La réaction effectuée dans les mêmes conditions sur ZnTPP en présence de pyridine (0.5 ml) conduit, après démétallation, à H₂TPP (126 mg; 92%).

Métallation des bases libres homoporphyrines 7 à 11 par le nickel

On dissout la base libre 7 à 11 dans le chloroforme chauffé sous reflux; on ajoute de l'acétate de nickel en excès, dissous dans le méthanol, et on suit la réaction par chromatographie sur couche mince d'alumine. Puis on lave à l'eau, sèche sur Na_2SO_4 , filtre, évapore à sec, cristallise dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-MeOH}$.

Base 7. SM 700 (M⁺, 12%), 668 (100), 641 (26), 614 (11). IR (KBr) ν (C=O) 1735 cm⁻¹. Sp. visible (CH₂Cl₂): λ_{max} 665 nm (ε 33 200), 442 (86000). RMN ¹H: 1.85 (3H, s), 2.00 (3H, ester, s), 3.40 (NH, s), 5.90 (NH, s), 6.74 (1H pyrrol., 1/2 AB, 4.5 Hz), 7.00 (1H pyrrol., 1/2 AB, 4.5 Hz), 7.6 (arom. + 6H pyrrol., m). Anal. C₄₈H₃₄N₄O₂. Calc.: C, 82.27; H, 5.18; N, 7.99. Tr.: C, 82.21; H, 5.24; N, 8.04%.

Complex de nickel 12. SM 756 (M⁺, 100%), 698 (53), 682 (15), 619 (10), 604 (10). IR (KBr) ν (C=O) 1735 cm⁻¹. Sp. visible (CH₂Cl₂): λ_{max} 670 nm (ε 16 000), 580 (6500), 448 (88 500). RMN ¹H: 1.67 (3H, s), 1.91 (3H, ester, s), 7.0 à 8.5 (arom. + 6H pyrrol., m), 8.10 (1H pyrrol., 1/2 AB, 4.5 Hz), 8.28 (1H pyrrol., 1/2 AB, 4.5 Hz). Anal. C₄₈H₃₄N₄O₂Ni. Calc.: C, 76.10, H, 4.53, N, 7.40. Tr.: C, 75.98, H, 4.75, N, 7.56%.

Base 8. SM 714 (M⁺, 6%), 670 (100), 641 (12), 614 (100). IR (KBr) ν (C=O) 1730 CM⁻¹. Sp. visible (C₆H₆): λ_{max} 670 nm (ε 14 500), 515 (3000), 442 (56 500). RMN ¹H: 0.10 (3H, t, 6.7 Hz), 1.86 (3H, s), 2.60 (2H, q, 6.7 Hz), 3.40 (NH, s), 5.95 (NH, s), 6.74 (1H pyrrol., 1/2 AB, 4.5 Hz), 7.00 (1H pyrrol., 1/2 AB, 4.5 Hz), 7.6 (arom. + 6H pyrrol., m). Anal. C₄₈H₃₄N₄O₂. Calc.: C, 82.33, H, 5.33, N, 7.84. Tr.: C, 82.18, H, 5.51, N, 7.66%.

Complexe de nickel 13. SM 770 (M⁺, 100%), 758 (22), 696 (96),

T(°C)	180	157	141	131	116	98	81	25
t	3 min	20 min	20 min	20 min	50 min	70 min	3 h	8 mois
T° (%)	83	94	47	24	3	1	1	0
18° (%)	0	1,5	26	19	40	43	42	24
$\frac{7}{7+18}$ (%)	100	98	64,5	38,0	7,0	2,3	2,3	0

* Rendement calculé par rapport au produit de départ transformé.

681 (25), 670 (12), $m^* = 634$ (770 → 670). IR (KBr) ν (C=O) 1730 cm^{-1} . Sp. visible (CH_2Cl_2) λ_{max} 667 nm (ϵ 14 600), 580 (6, 600), 447 (85 000). RMN ^1H : -0.04 (3H, t, 6.7 Hz), 1.64 (3H, s), 2.44 (2H, t, 6.7 Hz), 7.4 à 8.4 (arom. + pyrrol., m). Anal. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$. Calc.: C, 76.28, H, 4.70, N, 7.26. Tr.: C, 76.22, H, 4.88, N, 7.17%.

Base 9. SM 758 (M^+ , 68%), 726 (100), 700 (12), 668 (19). IR (KBr) ν (C=O) 1735 cm^{-1} . Sp. visible (CH_2Cl_2) λ_{max} 672 nm (ϵ 18 600), épaul. 555 (5 850), 515 (4200), 447 (69 500). RMN ^1H : 1.73 (3H, ester endo, s), 3.31 (3H, ester exo, s), 3.60 (2H, exo, m), 7.4 à 8.4 (arom. + pyrrol., m). Anal. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$. Calc.: C, 79.14, H, 5.05, N, 7.38. Tr.: C, 78.66 H, 5.13, N, 7.51%.

Complex de nickel 14. SM 814 (M^+ , 100%), 756 (28), 741 (19), 695 (20), 680 (30); IR (KBr) ν (C=O) 1735 cm^{-1} . Sp. visible (CH_2Cl_2) λ_{max} 672 nm (ϵ 14 700), 580 (7 350), 447 (85 000). RMN ^1H : 1.93 (3H endo, s), 3.29 (3H exo, s), 3.32 (2H exo, q, 16.0 Hz), 7.4 à 8.4 (arom. + pyrrol., m). Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$. Calc.: C, 73.64, H, 4.45, N, 6.87. Tr.: C, 73.40 H, 4.54, N, 6.93%.

Complex de nickel 15. La base 10 est peu stable et a été caractérisée comme complexe 15. SM 832 (M^+ , 43), 773 (10), 741 (100), 725 (6); $m^* = 711$ (832 → 773), $m^* = 664$ (832 → 741), $m^* = 628$ (832 → 725). IR (KBr) ν (C=O) 1725 cm^{-1} . Sp. visible (CH_2Cl_2) λ_{max} 667 nm (ϵ 14 000), 582 (7000), 447 (84 400). RMN ^1H : 1.54 (3H, s), 3.30 et 3.90 (2H, AB, 14.0 Hz), 6.80 (5H, phényle sur C21, m), 7.5 à 8.2 (arom. + pyrrol., m). Anal. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$. Calc.: C, 77.80, H, 4.59, N, 6.72. Tr.: C, 77.61, H, 4.65, N, 6.59%.

Base 11. SM 703 (11%), 691 (28), 668 (66), 664 (66), 654 (100), 642 (50). Sp. visible (CH_2Cl_2) λ_{max} 700 nm (ϵ 12 400), 635 (9 300), épaul. 605 (9 000), 442 (62 500). RMN ^1H : 1.77 (3H, d, 16 Hz), 2.57 (3H de OCH₃, d, 10 Hz), 2.79 (3H de OCH₃, d, 10 Hz), 7.0 à 8.0 (arom. + pyrrol., m). Anal. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}$. Calc.: C, 76.78, H, 5.24, N, 7.46. Tr.: C, 76.49, H, 5.15, N, 7.75%.

Complexe de nickel 16. Le spectre de RMN montre la présence d'environ 30% d'isomère où le phosphonate est *endo* (groupes méthoxy à 2.04 et 2.31 ppm, $J = 10.6$ Hz). SM 806 (M^+ , 30%), 697 (100), 681 (13), 670 (13). Sp. visible (CH_2Cl_2) λ_{max} 685 nm (ϵ 11 600), 585 (5 800), 445 (71 000). RMN ^1H : 0.47 (3H, d, 14.1 Hz), 3.31 (3H de OCH₃, d, 10.9 Hz), 3.53 (3H de OCH₃, d, 10.9 Hz), 6.77 (1H, pyrrol., d, 4.7 Hz), 7.4 à 9.4 (arom. + pyrrol., m). Anal. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_3\text{PNi}$. Calc.: C, 71.39, H, 4.61, N, 6.94. Tr.: C, 69.74, H, 4.63, N, 7.00%.

Porphyrine N-substituée 18. SM 700 (M^+ , 11%), 668 (18), 614 (100). IR (KBr) ν (C=O) 1735 cm^{-1} . Sp. visible (C_6H_6) λ_{max} 683 nm (ϵ 5 100), 622 (4 200), 575 (14 000), 532 (9 700), épaul. 505 (3 800), 435 (276 000). RMN ^1H : -3.73 (1H, d, 6.7 Hz), -2.51 (3H, d, 6.7 Hz), 2.27 (3H, ester, s), 7.2 à 8.5 (arom., m), 8.44 (2H, H_{2,3}, s), 8.46 et 8.65 (4H, H_{7,8,17,18}, AB, 4.7 Hz), 8.75 (2H, H_{1,2,13}, s). Anal. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ (systématiquement mauvaise dans le cas des bases N-substituées). Calc.: C, 82.27, H, 5.18, N, 7.99. Tr.: C, 76.78, H, 5.51, N, 7.44%.

Porphyrine N-substituée 19. SM 714 (M^+ , 5%), 676 (11), 668 (100), 614 (50). IR (KBr) ν (C=O) 1735 cm^{-1} . Sp. visible (C_6H_6) λ_{max} 685 (ϵ 4 400), 620 (4 000), 572 (14 300), 530 (10 200), épaul. (4 000), 434 (279 000). RMN ^1H : -3.84 (1H, Q, 6.7 Hz), -2.54 (3H, d, 6.7 Hz), 0.09 (3H, ester, t, 7.3 Hz), 2.66 (2H, ester, q, 7.3 Hz), 7.2 à 8.5 (arom., m), 8.44 (2H, H_{2,3}, s), 8.46 et 8.65 (4H, H_{7,8,17,18}, AB, 4.7 Hz), 8.75 (2H, H_{1,2,13}, s). Anal. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$. Calc.: C, 82.33, H, 5.37, N, 7.84. Tr.: C, 74.34, H, 5.15, N, 7.40%. Bien que la structure des porphyrines 18 et 19 soit sans équivoque, ces bases libres N-substituées ont été caractérisées en plus sous forme de complexes métalliques qui donnent une analyse plus correcte.

Préparation des complexes de nickel des porphyrines N-substituées

On dissout la base 18 (120 mg) dans CHCl_3 bouillant (20 ml); on ajoute une solution méthanolique d'acétate de nickel (100 mg dans 10 ml); on laisse évaporer le solvant puis on reprend par du méthanol, l'addition de quelques gouttes d'une solution de NaCl fait précipiter le sel (100 mg; 74%) que l'on filtre, lave à l'eau distillée et sèche.

Complexe 27 correspondant à la base 18. SM 756 (M^+ -HCl, 31%), 696 (6), 681 (8), 670 (100). IR (KBr) ν (C=O) 1740 cm^{-1} . Sp. visible (CH_2Cl_2) λ_{max} 680 nm (ϵ 6 400), 625 (8 100), 550 (2 300), 445 (86 000). RMN: paramagnétique. Anal. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{NiCl}$.

Calc.: C, 72.60, H, 4.45, N, 7.06. TR.: C, 72.70, H, 4.52, N, 7.05%.

Complexe 27 correspondant à la base 19. SM 770 (M^+ -HCl, 10%), 670 (100), 592 (14); $m^* = 525$ (770 → 670). IR (KBr) ν (C=O) 1700 et 1730 cm^{-1} . Sp. visible (CH_2Cl_2) λ_{max} 685 nm (ϵ 5800), 630 (8000), 560 (9000), 527 (7200), 455 (103 000). RMN: paramagnétique. Anal. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_2\text{NiCl}$. Calc.: C, 72.83, H, 4.61, N, 6.94. Tr.: C, 72.54, H, 4.53 N, 7.07%.

Réarrangement de la porphyrine 19 en complexes 13 et 24

On dissout la base 19 (1.15 g) dans du CHCl_3 bouillant (500 ml); on ajoute une solution méthanolique d'acétate de nickel (1 g dans 50 ml). On chauffe sous reflux pendant 1h puis on laisse réduire la solution jusqu'à 100 ml. Après évaporation à sec, une chromatographie sur colonne d'alumine (600 g) (toluène/cyclohexane 30/70) permet de séparer NTPP (54 mg; 5%) puis le complexe 24 (148 mg; 13%); le toluène pur éue le complexe 13 (622 mg; 42%). Les produits sont recristallisés dans CH_2Cl_2 -MeOH.

Ni-homoporphyrine 24. SM 770 (M^+ , 94%), 758 (28), 696 (100), 681 (11), 670 (10); $m^* = 634$ (770 → 670). IR (KBr) ν (C=O) 1735 cm^{-1} . Sp. visible (CH_2Cl_2) λ_{max} 645 (ϵ 13 600), 612 (11 100), 525 (6 100), 437 (110 000). RMN ^1H ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ à -15°C): -0.59 (3H exo, t large, 30%), 0.25 (3H *endo*, s, 70%), 0.69 (3H *endo*, t, 70%), 1.16 (3H *exo*, s, 30%), 2.5 à 3.5 (CH_2 *endo* + *exo*, m), 6.4 à 8.7 (arom. + pyrrol., m); dans $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ à 140°C: 0.48 (3H, t, 5.0 Hz), 0.89 (3H, s), 3.20 (2H, q, 5.0 Hz), 7.3 à 8.4 (arom. + pyrrol., m); coalescence à 60°C. Anal. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$. Calc.: C, 76.28, H, 4.70, N, 7.26. Tr.: C, 76.07, H, 4.82, N, 7.28%.

Ni-homoporphyrine 23. Même procédure et même rendement que pour 24. SM 756 (M^+ , 100%), 697 (54), 681 (12), 670 (16); $m^* = 643$ (756 → 697). IR (KBr) ν (C=O) 1730 cm^{-1} . Sp. visible (CH_2Cl_2) λ_{max} 643 nm (ϵ 15 200), 525 (4 500), 437 (122 000). RMN ^1H (CDCl_3 à -15°C): 0.31 (3H *endo*, s, 70%), 1.20 (3H *exo*, s, 30%), 2.14 (3H, ester *exo*, 30%), 2.80 (3H, ester *endo*, 70%), 7.1 à 8.4 (arom. + pyrrol., m); dans $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ à 120°C: 0.62 (3H, s), 2.76 (3H, s), 7.1 à 8.0 (arom. + 4H pyrrol., m), 8.2 (4H pyrrol., m); coalescence à 60°C. Anal. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$. Calc.: C, 76.10, H, 4.53, N, 7.40. Tr.: C, 75.48, H, 4.96, N, 7.80%.

Démétallation du complexe 24 en base libre 25

Le complexe 24 (60 mg) est dissous dans le mélange des acides CF_3COOH (10 ml) et H_2SO_4 (2 ml). La solution est neutralisée par une solution de carbonate d'ammonium extraite par CH_2Cl_2 , lavée à l'eau, séchée sur Na_2SO_4 , évaporée. La base libre est purifiée par chromatographie sur colonne d'alumine/toluène/cyclohexane 1/1, puis recristallisée dans CH_2Cl_2 -MeOH. (38 mg; 67%).

Base 25. SM 714 (M^+ , 41%), 700 (14), 641 (100); $m^* = 577$ (714 → 641). IR (KBr) ν (C=O) 1725 cm^{-1} . Sp. visible (CH_2Cl_2) λ_{max} 687 (ϵ 7500), 627 (6000), 577 (9000), 535 (11 800), 430 (185 000). RMN ^1H : 0.89 (3H, t, 6.7 Hz), 1.41 (3H, s), 3.78 (2H, q, 6.7 Hz), 6.65 et 6.99 (2H pyrrol., AB, 9.3 Hz), 7.5 à 8.2 (20H arom. + 4H pyrrol., m), 8.36 (4H pyrrol., m). Anal. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$. Calc.: C, 82.33, H, 5.37, N, 7.84. Tr.: C, 82.42, H, 5.12, N, 8.15%.

Réarrangement du complexe 12 en chlorine cyclopropanique 26

Les réactions se font dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une circulation d'azote.

(1) Par simple chauffage. On dissout le complexe 12 (95 mg) dans du xylène (10 ml) chauffé sous reflux. Après 14 h une chromatographie sur colonne d'alumine (200 g)/toluène/cyclohexane 30/70 permet de séparer la fraction bleue du dérivé cyclopropanique (30 mg; 32%) puis la fraction verte du complexe de départ (42 mg; 44%). les produits sont recristallisés dans CH_2Cl_2 -MeOH.

(2) Par action de ZnBr_2 . On dissout le complexe 12 (30 mg) dans le xylène à reflux et ajoute ZnBr_2 (50 mg). Après 30 min le complexe 12 est transformé en produit 26 qui, après évaporation du xylène, est cristallisé dans CH_2Cl_2 -MeOH (23 mg; 77%).

Réarrangement du complexe 23 en chlorine cyclopropanique 26

On dissout le complexe 23 (3 mg) dans de l' *o*-dichlorobenzène (4 ml) chauffé à 180°C. Après 12 h le complexe 23 est entièrement transformé en dérivé 26, identifié par son spectre visible et par chromatographie sur couche mince.

Chlorine cyclopropanique 26. SM 756 (M^+ , 100%), 697 (59), 687 (15), 668 (10). IR (KBr) ν (C=O) 1720 cm^{-1} . Sp. visible (CH_2Cl_2) λ_{max} 608 nm (ϵ 19 000), épaul. 570 (7 100), 505 (5 900), 412 (95 000). RMN ^1H : 0.42 (3H, s), 3.72 (3H ester, s), 4.38 (2H, $\text{H}_{2,3}$, s), 7.4 à 7.8 (arom., m), 8.30 (2H, $\text{H}_{12,13}$, s), 8.13 et 8.41 (4H, $\text{H}_{7,8,17,18}$, AB, 4.7 Hz). Anal. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$. Calc., C, 76.10, H, 4.53, N, 7.40. Tr.: C, 76.29, H, 4.43, N, 7.37%.

REFERENCES

- ¹H. J. Callot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4387 (1972); H. J. Callot, A. W. Johnson et A. Sweeney, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1424 (1973).
- ²H. J. Callot et T. Tschamber, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3192 (1973).
- ³H. J. Callot et E. Schaeffer, *Tetrahedron Letters* 239 (1977); H. J. Callot et E. Schaeffer, *J. Organomet. Chem.* 145, 91 (1978).
- ⁴R. Grigg, *J. Chem. Soc. C*, 3664 (1971).
- ⁵H. J. Callot et Th. Tschamber, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6175 (1975); H. J. Callot, Th. Schamber et E. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6178 (1975); B. Chevrier et R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1416 (1975); H. J. Callot, Th. Tschamber, B. Chevrier et R. Weiss, *Angew. Chem.* 87, 545 (1975).
- ⁶Ces réactions et les caractéristiques des produits sont publiées ailleurs conjointement à une étude électrochimique (A. Louati, E. Schaeffer, H. J. Callot et M. Gross, *Nouveau Journal de Chimie*, 2, 163 (1978).
- ⁷Voir entre autres: J. R. Miller et G. D. Dorough, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3977 (1952); C. H. Kirksey et P. Hambright, *Inorg. Chem.* 9, 958 (1970); G. C. Vogel et J. R. Stahlbusch, *Inorg. Chem.* 16, 950 (1977) et les références citées.
- ⁸M. F. Lappert et J. S. Poland, dans *Advances in Organometallic Chemistry* (F. G. A. Stone et R. W. West éditeurs) Vol. 9, p. 397 (1970); A. Albini et H. Kisch, *Topics in Current Chemistry* 65, 105 (1976); pour des travaux plus récents: W. A. Herrmann et H. Biersack, *Chem. Ber.* 110, 896 (1977); A. Nakamura, T. Yoshida, M. Cowie et J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2108 (1977).
- ⁹D. S. Crumrine, T. J. Halberkamp et D. J. Suther, *J. Org. Chem.* 40, 2274 (1975); D. S. Crumrine et H. H. B. Yen, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 297 (1976); voir également D. Bethel et K. C. Brown, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 895 (1972).
- ¹⁰C. Buecker, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (1973) p. 130.
- ¹¹M. Franck-Neumann et G. Leclerc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 247 (1975).
- ¹²N. Takamura, T. Mizoguchi, K. Koga et S. Yamada, *Tetrahedron* 31, 227 (1975).
- ¹³R. S. Marmor et D. Seyfert, *J. Org. Chem.* 36, 128 (1971).