

Diss. Nr. 5135

**Corphin:
ein neuartiges porphinoid-corrinoides Ligandsystem**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

vorgelegt von

PETER MICHAEL MÜLLER
dipl. Chem. ETH
geboren am 24. Januar 1943
von Winterthur und Neftenbach (Kt. Zürich)

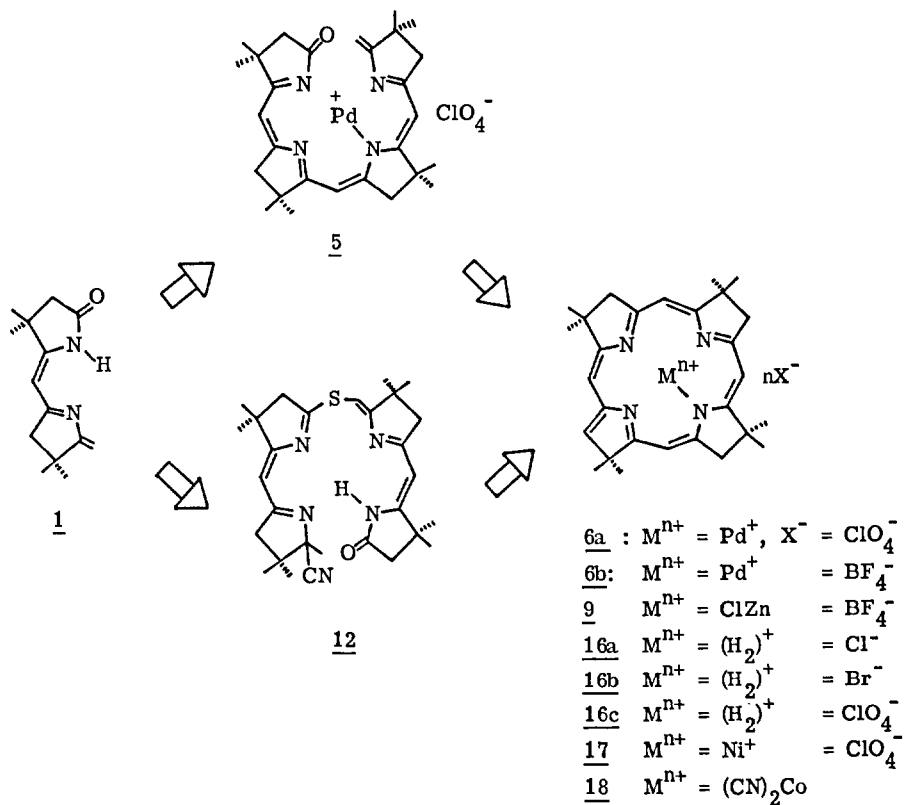
Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. A. Eschenmoser, Referent
Prof. Dr. J. F. M. Oth, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1973

Zusammenfassung

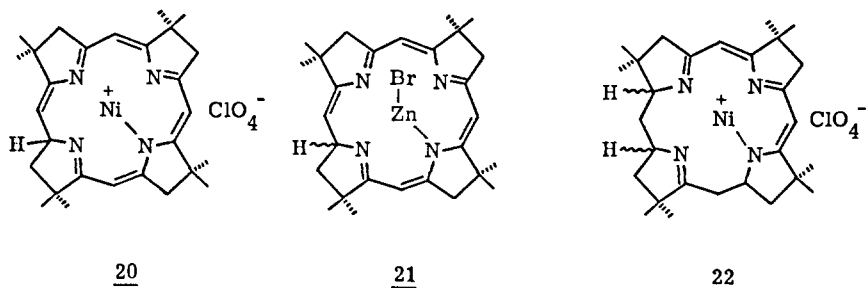
Das bicyclische Enamid 1 lässt sich nach Komplexierung mit Palladium(II) zum tetracyclischen Komplex 5 kondensieren oder nach entsprechender Funktionalisierung in das tetracyclische Sulfid 12 überführen.

Der präparative Zugang zur praecorphanoiden Verbindung 5 wurde verbessert. Ausgehend von 5 und (nach zwei präparativen Varianten) von 12 wurde Chlorozink(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin 9 erstmals dargestellt. Dieses wurde dekomplexiert; der freie Ligand wurde in Form der 2,2,7,7,12,12,17,17-Octamethylcorphinium - Salze 16a, 16b und 16c kristallisiert und charakterisiert. Ausserdem wurden die Komplexe 6 und erstmals 17 und 18 synthetisiert und charakterisiert.



UV/VIS- und NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Verbindungen 6, 9, 16, 17 und 18 in reiner Trifluoressigsäure als protonierte 1,5,9,13-Tetraaza-[16]-annulen - Derivate vorliegen. Diese gehen im Falle der metallfreien Verbindung 16 bei Zugabe von stärkeren Säuren zur Trifluoressigsäure-Lösung offenbar wieder in (vermutlich 2-fach protonierte) enaminierte Octamethylcorphin - Derivate über.

Durch Reduktion mit Zink in Essigsäure/Methanol wurden aus 9 und 17 die 18,19-Dihydrooctamethylcorphin - Derivate 20 und 21 dargestellt; durch Reduktion mit Natriumborocyanhydrid in Trifluoethanol wurde 9 in ein 1,18,19,20-Tetrahydrooctamethylcorphin - Derivat übergeführt, dekomplexiert, in den Nickel(II)-Komplex 22 umgewandelt und als solcher charakterisiert.



Erwähnt wird in der vorliegenden Arbeit die von 18,19-Dihydrocorphin - Komplexen ausgehende Synthese von 20-Keto-1,18,19,20-tetrahydro-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin - Derivaten und werden erfolglose Versuche, letztere zu Corrin - Komplexen zu decarbonylieren.

Schliesslich werden im Anhang zum experimentellen Teil Versuche zur thermischen Ueberführung von Octamethylcorphin - in Octamethylhexahydroporphin - Derivate beschrieben. Dabei konnte allerdings nur im Falle des Palladium(II)-Komplexes ein (dehydriertes) α -Tetrahydroporphin - Derivat (ein Hypochlorin) in kristalliner Form isoliert werden (25):

