

**Diss. Nr. 4848**

**Die Synthese von Corrin-Komplexen  
durch photochemische  
A/D-Cycloisomerisierung**

**ABHANDLUNG**

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

vorgelegt von

**HANS-JAKOB WILD**  
dipl. Chem. ETH  
geboren am 21. August 1943  
von Zürich und Uster (Kt. Zürich)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. A. Eschenmoser, Referent  
Prof. Dr. J. D. Dunitz, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich  
1972

**Seite Leer /  
Blank leaf**

ISBN 3 260 03226 6

Elsbeth

und

meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Seite Leer /  
Blank leaf

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. Eschenmoser,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Promotionsarbeit durchführen konnte, möchte ich für seine belehrende Führung und die vielen anspornenden Anregungen und Ratschläge herzlich danken.

Dem Stipendienfonds zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie, sowie dem Schweizerischen Nationalfonds danke ich für die finanzielle Unterstützung.

## INHALTSVERZEICHNIS

Theoretischer Teil	9
Einleitung	9
1) Aufbau des bicyclischen Enamids <u>11</u>	13
2) Aufbau des tetracyclischen Nickel(II)-Komplexes <u>19</u> (A-B-C-D)	17
3) Synthese der A/D-seco-corrinoiden Metallkomplexe von Nickel(II), Palladium(II) und Platin(II)	21
4) Synthese der rac. 1,2,2,7,7,12,12-Heptamethyl-15-cyan-trans-corrin-Metallkomplexe von Palladium(II) und Platin(II) durch photochemische A/D-Cycloisomerisierung	24
5) Synthese des rac. Palladium(II)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-15-cyan-trans-corrinkomplexes <u>26a</u> durch A/B-Iminoester-Enamin-Kondensation	31
6) Photochemische Cycloisomerisierung der A/D-seco-corrinoiden Metallkomplexe von Zink(II), Cadmium(II) und Magnesium(II)	33
7) Photochemische Cycloisomerisierung des A/D-seco-corrinoiden Lithium(I)-Komplexes	38
8) Zusammenstellung der untersuchten Cycloisomerisierungen	40
Experimenteller Teil	47
Literaturverzeichnis	140

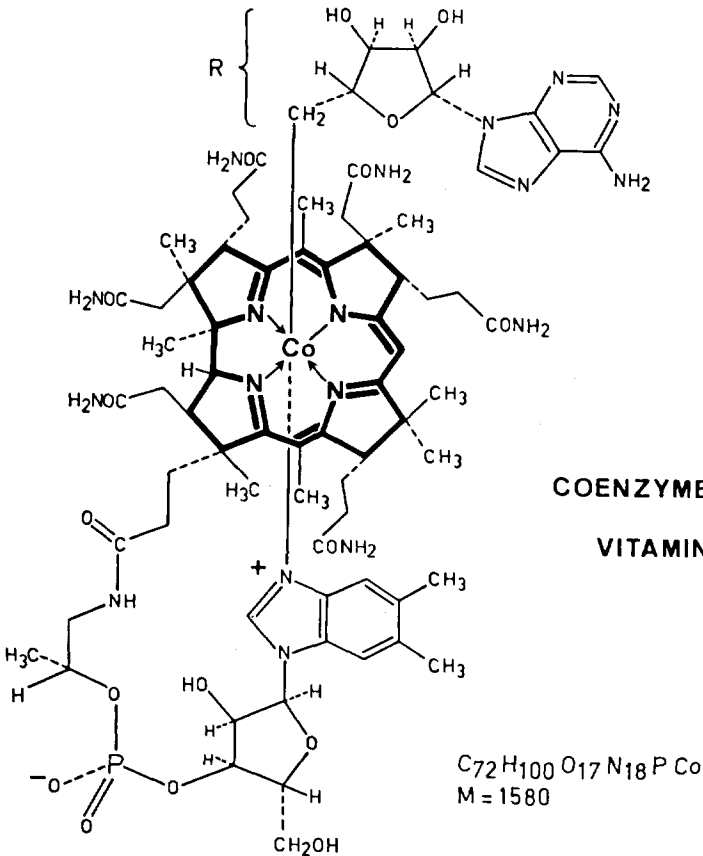
Seite Leer /  
Blank leaf



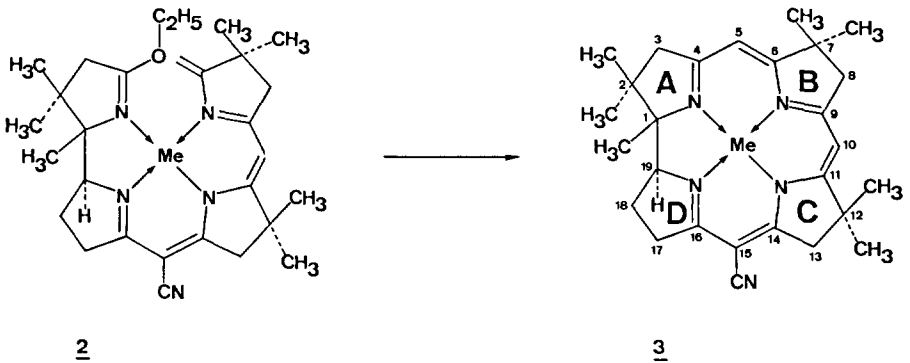
THEORETISCHER TEIL

Einleitung

Vitamin B<sub>12</sub>, ein gegen perniziöse Anämie wirkender Naturstoff, wurde erstmals im Jahre 1948 kristallin isoliert<sup>1,2)</sup>. Seine Struktur 1 wurde im Jahre 1955 mit Hilfe einer brillanten Röntgenanalyse durch D. Crowfoot-Hodgkin und Mitarbeiter<sup>3)</sup> aufgeklärt und gab den Anstoss zu einer Reihe von Arbeiten, die sich mit dem Aufbau und den Eigenschaften des komplexen, makrocyclischen Ring-systems befassten<sup>4,5,6,7)</sup>.



Das dem Vitamin zugrunde liegende, porphyrinähnliche Ligandensystem wird in seiner unsubstituierten, unkomplexierten Form Corrin genannt<sup>8)</sup>. Im hiesigen Laboratorium gelang im Jahre 1964 erstmals die synthetische Darstellung von substituierten Corrinderivaten<sup>9)</sup>. Das dazu entworfene Konzept, das mit Erfolg auch für die im Gang befindliche Totalsynthese von Vitamin B<sub>12</sub> verwendet wurde<sup>10,11)</sup>, erfordert die Darstellung zweier bicyclischer, die Ringkombinationen A/D sowie B/C umfassender Zwischenprodukte. Die Verknüpfung dieser beiden Hälften zwischen den beiden Ringen C und D erfolgt dabei via Iminoester-Enamin-Kondensation. In der abschliessenden A/B-Cyclisierung des Typs 2 → 3 ist diese Methode nur dann erfolgreich, wenn der präcorrinoide Tetracyclus in einem robusten Uebergangsmetallkomplex fixiert ist (Schema 1).



Schema 1

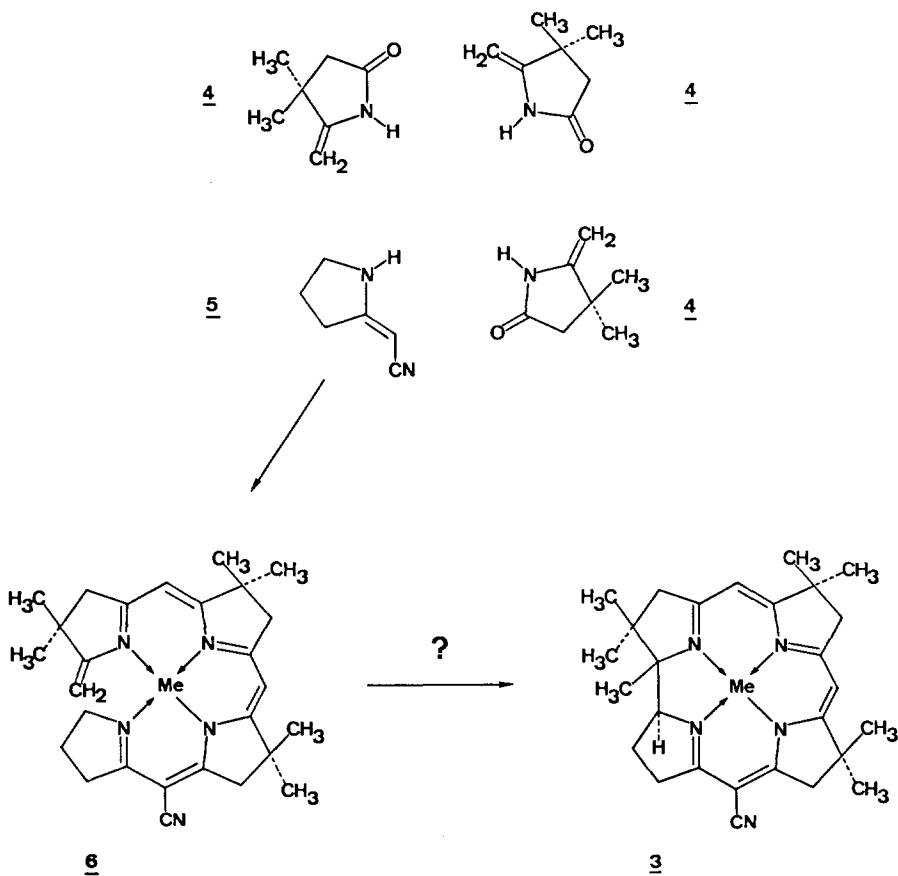
Die durch den Template-Effekt<sup>12,13)</sup> des Metallkations kontrollierte Cyclisierung zwischen den Ringen A und B ist das Charakteristikum dieser "klassischen" Corrinsynthese. Im Falle der labilen, präcorrinoide Komplexe von Natrium, Lithium und Zink blieb eine Cyclisierung aus.

Erst die von A. Fischli<sup>14)</sup> und H. Blaser<sup>15)</sup> entwickelte A/B-Cyclisierung via Sulfidkontraktion ermöglichte die Synthese eines Zinkcorrins, das sich im Gegensatz zu den Uebergangsmetallcorrinen acidolytisch leicht in ein metallfreies Corrin überführen liess.

Stimuliert durch die ins Auge fallenden, strukturellen Aehnlichkeiten zwischen den vier Ringen des Vitamins B<sub>12</sub>, wurde ein neues Konzept des Aufbaus von

Corrinkingomplexen entworfen<sup>16,17</sup>). Diese neuartige Corrinsynthese erfordert (vgl. Schema 2):

- Verknüpfung der 4 Ringe A, B, C und D zu einem tetracyclischen Liganden (dreimal 4 und 5).
- Einführung eines geeigneten Metallions.
- A/D-Cyclisierung des Typs 6 → 3.



Schema 2

Die zwischen den Ringen A und D des seco-corrinoiden Metallkomplexes 6 zu erfolgende Verknüpfungsreaktion zur Ausbildung eines trans-konfigurierten

Corrins 3 muss dabei stereospezifisch ablaufen.

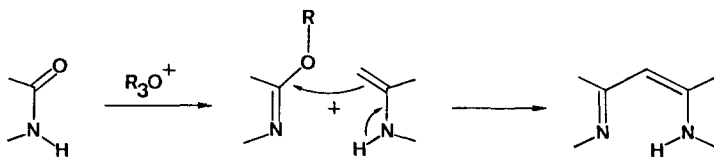
Eine ähnliche, ebenfalls "metal-template" kontrollierte A/D-Cyclisierung von Tetrapyrrol-Vorstufen zu Tetrahydro-corrinen ist der Arbeitsgruppe von A. W. Johnson<sup>6)</sup> gelungen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Aufbau von A/D-seco-corrinoiden Metallkomplexen und deren Cyclisierung zu Corrincomplexen. Insbesondere wird der Einfluss der dabei verwendeten Metallionen (A-, B- und Uebergangsmetalle) untersucht.

1) Aufbau des bicyclischen Enamids 11

$\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -methyliden-butyrolactam 4, welches erstmals von E. Bertele<sup>18)</sup> und R. Scheffold<sup>19)</sup> synthetisiert und später von P. Wehrli<sup>20)</sup> auch in grösseren Mengen leicht zugänglich gemacht wurde, erwies sich als geeigneter monocyclischer Ringvorläufer der hier besprochenen Corrinsynthese. Die Struktur des primär angestrebten Zwischenprodukts, des bicyclischen Enamids 11, entspricht formal einer intermolekularen Carbonyl-Methylen-Kondensation des monocyclischen Enamids 4.

Die Iminoester-Enamin-Kondensationsmethode (Schema 3), welche an unserem Laboratorium zur Verknüpfung der beiden bicyclischen Ringvorläufer (A-D) und (B-C) entwickelt wurde<sup>9,21,22,23)</sup>, scheiterte bei der Synthese des bicyclischen Enamids 11.

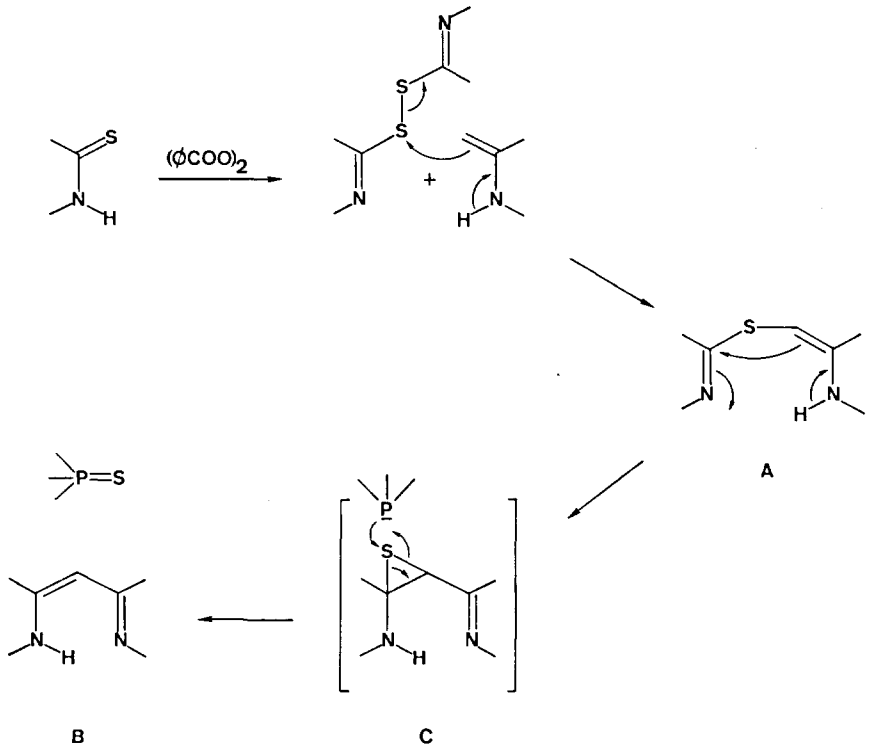


Schema 3

Untersuchungen von E. Bertele<sup>18)</sup> und W. Häusermann<sup>24)</sup> hatten gezeigt, dass diese Kondensationsmethode sehr stark an gewisse strukturelle Voraussetzungen der Kondensationspartner gebunden ist. Der nucleophile Charakter der Methylen-Doppelbindung ist im Enamid 4 gegenüber einem Enamin wesentlich abgeschwächt durch die N-Acyl-Gruppe. Zudem ist die elektrophile Reaktivität des Iminoesters durch die sterische Behinderung der Methylgruppen empfindlich gestört.

Im Zusammenhang mit Arbeiten zur Totalsynthese von Vitamin B<sub>12</sub> wurde in unserer Gruppe eine neue Methode zur Verknüpfung von Ring B-Vorläufer mit Ring C-Vorläufer entwickelt<sup>25)</sup>.

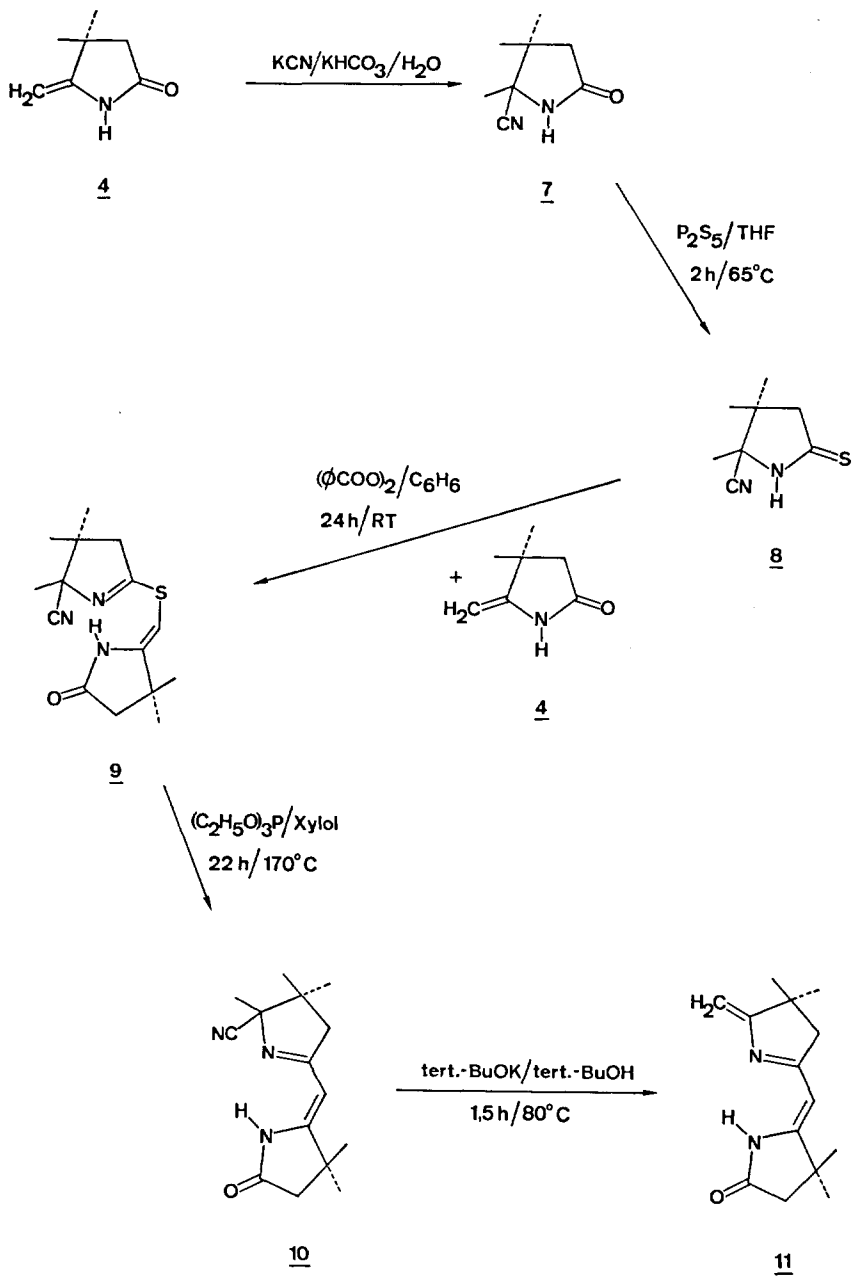
Das Konzept dieser Sulfidkontraktion via oxidative Kupplung ist im Schema 4 aufgezeichnet.



Schema 4

Die Reaktionsfolge stellt eine intramolekulare Version der Iminoester-Enamin-Kondensationsmethode dar. Die beiden Kondensationszentren Thiolactamkohlenstoff und Enamid-Methylenkohlenstoff werden zuerst oxidativ über eine Sulfidbrücke miteinander verknüpft (A). Dieser Thioiminoester reagiert nun in Gegenwart einer thiophilen Phosphorverbindung zum vinylogenen Amidinsystem (B). Das hypothetische, intermediär gebildete Episulfid (C) der intramolekularen Version der C-C-Verknüpfung überträgt den Schwefel auf den dreiwertigen Phosphor unter Ausbildung einer CC-Doppelbindung.

Im Reaktionsschema 5 ist der zur Darstellung des bicyclischen Enamids 11 beschriebene Weg aufgezeichnet. Um einer möglichen, störenden Selbstkondensation in der nachfolgenden oxidativen Kupplung vorzubeugen, wurde vorerst die exocyclische Doppelbindung des Enamids 4 gegen einen elektrophilen Angriff geschützt.



Schema 5

Die von P. Wehrli<sup>20)</sup> beschriebene Einführung der Cyanid-Schutzgruppe erfolgte mit Kaliumcyanid in wässriger, alkalischer Lösung. Die Umsetzung des Cyanadduktes 7 nach dem klassischen Verfahren<sup>26)</sup> mit Phosphorpentasulfid in Tetrahydrofuran lieferte das Thiolactam 8 in 90% Ausbeute. Da sich das Enamid 4 gegenüber dem hier verwendeten Oxidationsmittel inert verhält, liess sich die Oxidation des Thiolactams 8 mit Benzoylperoxid zum nachgewiesenen Bis-imidoyl-disulfid Zwischenprodukt 12, sowie dessen säurekatalysierte, elektrophile Substitutionsreaktion mit der Enamid-Methylengruppe von 4 zum Thioiminoester 9 in einer Stufe verwirklichen. Der dabei freigesetzte Thiolactamteil wird durch Oxidation wieder in die Reaktionsfolge eingeschleust. Diese oxidative Kupplung in Benzol bei Raumtemperatur ergab in 90% Ausbeute kristallines bicyclisches Sulfid 9. Die Entschwefelung von 9 mit Triäthylphosphit in siedendem Xylol lieferte durch direkte Kristallisation wieder in hoher Ausbeute das vinyloge Amidinderivat 10, das ebenfalls in einer Triphenylphosphinschmelze bei 150°C und anschliessender Chromatographie an Kieselgel dargestellt werden konnte. Die Regenerierung der exocyclischen Doppelbindung im Ring B des bicyclischen Cyanenamid 10 geschah durch Abspaltung von Blausäure in siedender Kalium-tert.-butylatlösung in 95% Ausbeute.

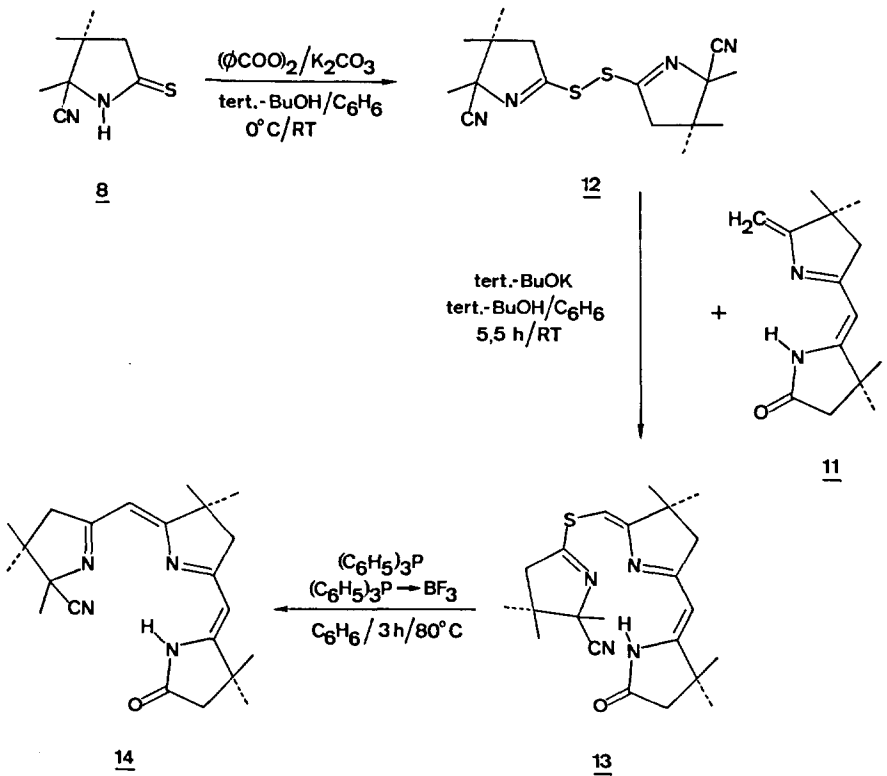
Das bicyclische Enamid 11, welches erstmals von R. Scheffold<sup>19)</sup> hergestellt wurde, konnte von P. Wehrli<sup>20)</sup> präparativ zugänglich gemacht werden. Die Gesamtausbeute der ursprünglichen Reaktionssequenz (thermische C-Acylierung von 4) war 19%. Mit Hilfe der Sulfidkontraktionsmethode konnte diese in der vorliegenden Arbeit auf 60% verbessert werden.

Kürzlich wurde von R. V. Stevens<sup>27, 44)</sup> eine Synthese von Enamid 11 publiziert, die als Kernreaktion die reduktive Oeffnung eines geeignet substituierten Isoxazolderivates beinhaltet. Auch G. Traverso<sup>28)</sup> gelang die Darstellung von 11, ebenfalls via ein Isoxazol als Zwischenprodukt.



2) Aufbau des tetracyclischen Nickel(II)-Komplexes 19 (A-B-C-D)

Zur Darstellung des, um eine vinyloge Amidineinheit erweiterten tricyclischen Cyan-enamids 14 gelangte eine leicht modifizierte Variante der Sulfidkontraktionsmethode (Schema 6). Die erstmals von P. Wehrli<sup>20</sup>) beschriebene oxidative Kupplung von Thiolactam 8 an das oxidationsempfindliche Enamid 11 konnte nicht in einer Reaktionsstufe erfolgen. Als erster Schritt wurde das Thiolactam 8 mit Benzoylperoxid, in Gegenwart von Kaliumcarbonat, zur Neutralisation der entstandenen Benzoesäure zu 12 oxidiert.

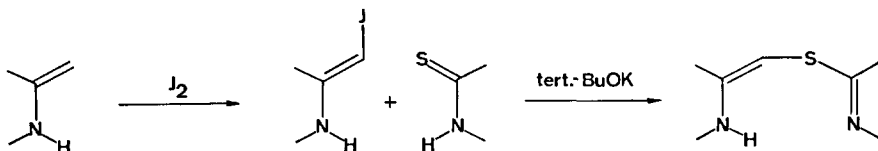


Schema 6

Das in 92% Ausbeute kristallin erhaltene Disulfid 12 wurde nun mit dem Kaliumsalz des bicyclischen Enamids 11 umgesetzt. Die bei Raumtemperatur ablaufende

Kondensation lieferte nach Chromatographie an basischem Alox 51% kristallin isoliertes, gelbes, tricyclisches Sulfid 13. Verantwortlich für die eher bescheidene Ausbeute war das gleichzeitige Entstehen eines zweifach substituierten Enamids<sup>20)</sup>, dessen Bildung nicht unterdrückt werden konnte.

Die in unserer Gruppe laufenden Untersuchungen zur Totalsynthese von Vitamin B<sub>12</sub> führten kürzlich zu einer neuen Variante<sup>11)</sup> der oxidativen Kupplung von Ringvorläufern. Bei der A/B-Cyclisierung wird anstelle von Benzoylperoxid Jod als Oxidationsmittel eingesetzt. Diese neue Methode (Schema 7) lieferte bei orientierenden Versuchen in der Corrin-Modellreihe vielversprechende Resultate.



Schema 7

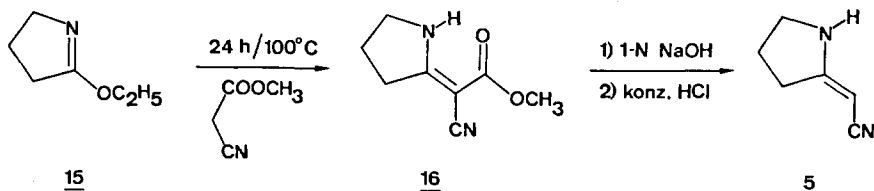
In einem ersten Schritt wurde die exocyclische Doppelbindung von Enamid 11 mit Jod oder N-Jodsuccinimid jodiert. Dann erfolgte die nun mit hoher Ausbeute ablaufende Verknüpfungsreaktion mit Thiolactam 8 in Gegenwart von Kalium-tert.-butanolat zu 13. Eine ausführliche Beschreibung der Jodmethode, sowie eine detaillierte Diskussion des Reaktionsablaufes wird zur Zeit von E. Götschi<sup>31)</sup> bearbeitet.

Die Entschwefelungsreaktion des tricyclischen Sulfids 13 wurde gemäss einer leicht abgeänderten Vorschrift von P. Wehrli<sup>20)</sup> ausgeführt. Die Reaktionsbedingungen bei der Kontraktion des bicyclischen Sulfids 9 (Triäthylphosphit in siedendem Xylol) ergaben dabei kein entschwefeltes Produkt 14. Auch beim Erhitzen mit Triphenylphosphin (6 Tage bei 150°C in Xylol) wurde nur eine langsame und präparativ unbefriedigende (25%) Schwefelelimination beobachtet. Erst die Anwesenheit von Bortrifluorid beschleunigte die Reaktion drastisch und ermöglichte die Bildung des tricyclischen Cyan-enamids 14 in 80% Ausbeute. Vermutlich katalysiert das Bortrifluorid die Sulfidkontraktion durch koordinative Ueberbrückung der flankierenden Stickstoffatome.

Von entscheidender Bedeutung ist die Herstellungsweise des dabei verwendeten

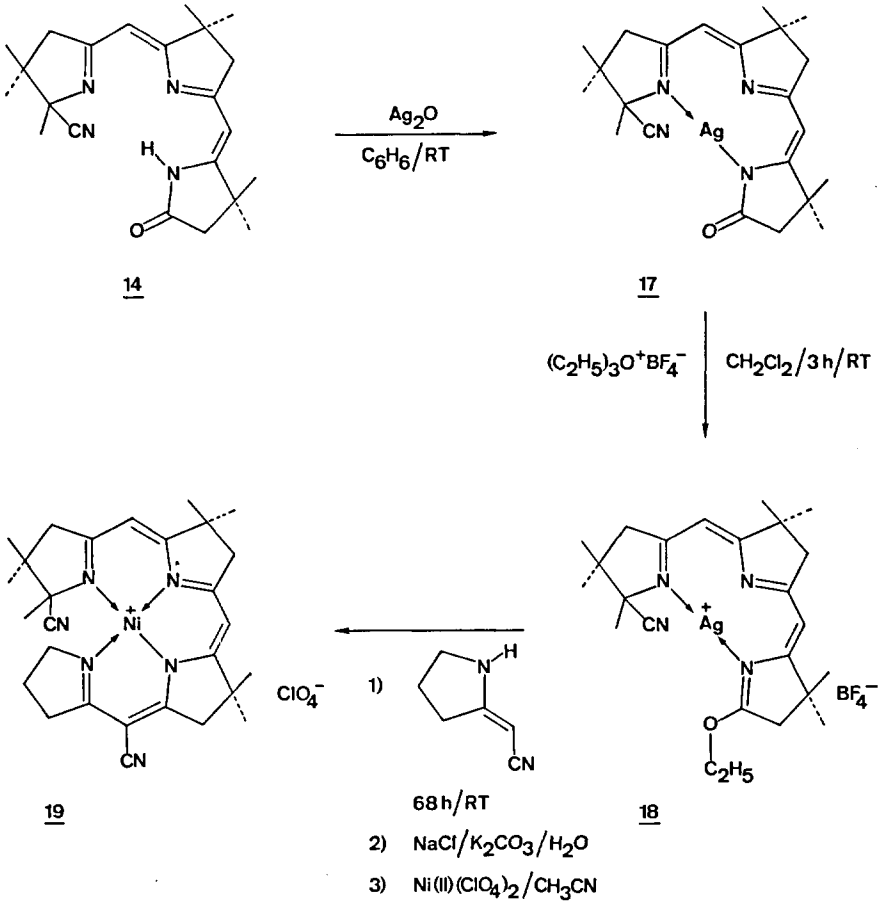
Triphenylphosphin-bortrifluorid-adduktes, ansonst als Nebenprodukt ein entschweifelter, tricyclischer Difluorborkomplex (vgl. Seite 58) anfällt, der beim Behandeln mit Trifluoressigsäure in Methanol aber wieder in 14 überführbar ist.

Für die Angliederung der Ring D-Komponente an den Tricyclus 14 bediente man sich der klassischen Iminoester-Enamin-Kondensationsmethode (Schema 3). Dieses Verknüpfungsverfahren erforderte die Darstellung des enaminierten Ringvorläufers 5 (Schema 8).



Schema 8

Ausgehend vom Aethyliminoester 15 von  $\gamma$ -Butyrolactam liess sich das Cyan-enamin 5 via das Cyanesteraddukt 16 in 86% Ausbeute darstellen. Versuche von D. Miljkovic<sup>34)</sup> zeigten, dass die für die geplante Kondensation notwendige Ueberführung des tricyclischen Cyan-enamids 14 in seinen entsprechenden Iminoester nicht in Analogie zur direkten O-Alkylierung von bicyclischem Enamid 11<sup>14)</sup> erfolgen kann. Die Umsetzung von 14 mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat führte gleichzeitig zu O- und N-Alkylierung. Ein selektiver, elektrophiler Angriff auf den Lactam-Sauerstoff konnte im entsprechenden tricyclischen Silberkomplex 17 erreicht werden, den man durch Komplexierung von 14 mit Silberoxid in Benzol quantitativ darstellte. Hier sind die zwei  $sp^2$ -Elektronenpaare der diagonal angeordneten Stickstoffatome durch Koordination mit dem Silberion gegen Alkylierung blockiert. Alkylierung des Silberkomplexes 17 in Methylenechlorid in Gegenwart von Diisopropyläthylamin und direkt anschliessende Umsetzung des nicht isolierten, instabilen Iminoesters 18 mit einem vierfachen Ueberschuss an Cyan-enamin 5 lieferte nach 3 Tagen Kondensationsdauer bei Raumtemperatur den tetracyclischen Liganden, den man nach Behandlung mit Nickel(II)-perchlorat in Acetonitril als den rotbraunen, diamagnetischen Nickel(II)-Komplex 19 kristallin isolierte (Schema 9).



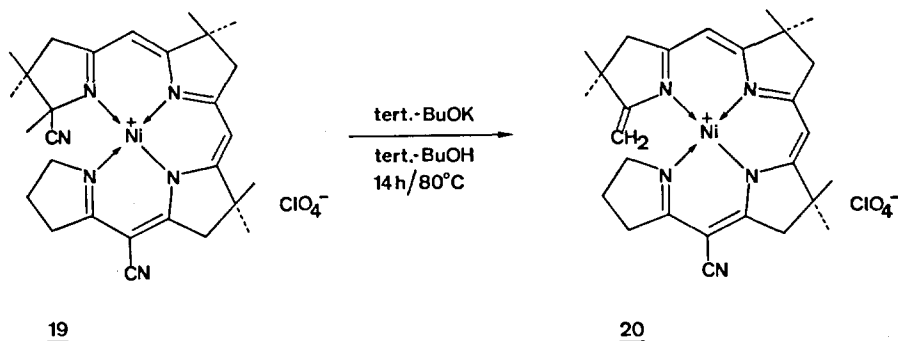
Schema 9

Die Ausbeute der über 3 Stufen realisierten C/D-Ringverknüpfung zum Nickel(II)-Komplex **19** betrug 68%. Ausgehend vom monocyclischen Enamid **4** erreichte man bei der Synthese von **19** mit einer 14-stufigen Reaktionsfolge eine Gesamtausbeute von 15% (durchschnittlich 87% pro Stufe).

### 3) Synthese von A/D-seco-corrinoiden Metallkomplexen

#### a) rac.-Nickel(II)-A/D-seco-corrin-perchlorat 20

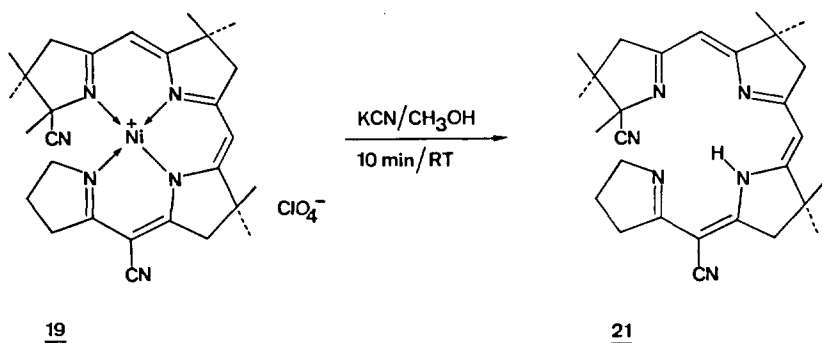
Zur Darstellung des Ausgangsprodukts 6 (vgl. Schema 2) der angestrebten A/D-Cyclisierung bleibt noch das Problem der Regenerierung der exocyclischen Doppelbindung am Kohlenstoff 1 im Ring A. Die Entfernung der Cyanid-Schutzgruppe konnte mit einer starken Base bewirkt werden. In Analogie zur bekannten Ligandreaktivität der Nickel(II)-corrin-Komplexe gegenüber Basen<sup>36,37</sup>) kann das Kohlenstoffatom 8 als primärer Ort der Deprotonierung angenommen werden. Die in über 90% Ausbeute erfolgte Abspaltung der Cyanidgruppe von 19 erforderte 14 Stunden Erhitzen mit Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol auf 90°C (vgl. Schema 10).



Schema 10

#### b) rac.-Palladium(II)-A/D-seco-corrin-perchlorat 23a

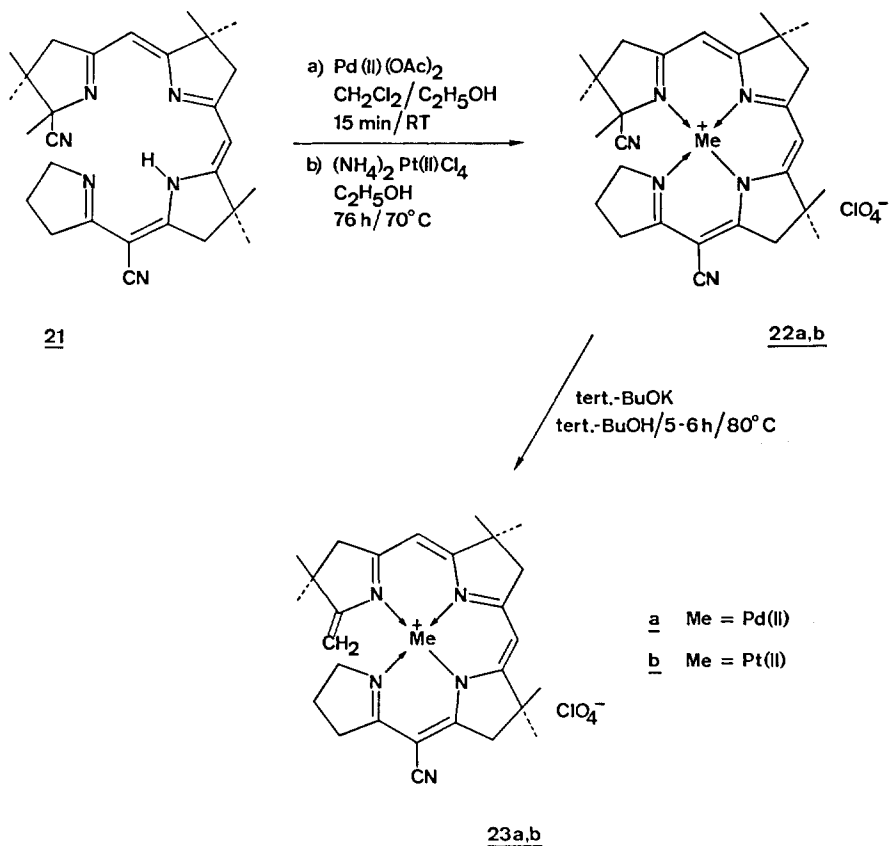
Der Einbau von andern Metallionen in den tetracyclischen, seco-corrinoiden Liganden verlangt die Dekomplexierung des aufgebauten Nickel(II)-Komplexes 20. Um eine eventuelle Additionsreaktion der reaktiven exocyclischen Doppelbindung im Ring A zu verhindern, nahm man den Metallaustausch am stabilen Nickel(II)-Komplex 19 vor. Die Behandlung von 19 mit einem achtfachen Ueberschuss an Kaliumcyanid in Methanol bei RT lieferte bereits nach wenigen Minuten den freien, tetracyclischen Liganden 21 in quantitativer Ausbeute (vgl. Schema 11).



Schema 11

Die unter milden Bedingungen ablaufende, rasche Dekomplexierung des offenen Nickelkomplexes 19 (0,1-N Kaliumcyanidlösung, RT) steht in krassem Gegensatz zum inerten Verhalten von Nickel(II)-corrin 26c<sup>39</sup>.

Der Einbau von zweiwertigem Palladium, der im Falle des geschlossenen Corrin-systems erst bei erhöhter Temperatur (70°C) erfolgt<sup>15</sup>, liess sich im A/D-offenen, tetracyclischen Liganden 21 bei Raumtemperatur ausführen. Die Komple-xierung von 21 mit Palladium(II)-acetat in Aethanol/Methylenchlorid ergab in 87% Ausbeute den Palladium(II)-Komplex 22a. Die Descyanidierung geschah in analo-ger Weise wie beim Nickel(II)-Komplex 19. Sechsstündiges Erhitzen von 22a auf 85°C mit Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol erbrachte den kristallinen, seco-corrinoiden Palladium(II)-Komplex 23a in 90% Ausbeute (vgl. Schema 12).



Schema 12

c) rac.-Platin(II)-A/D-seco-corrin-perchlorat 23b

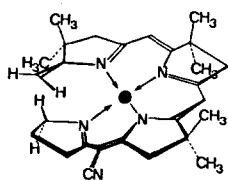
Als drittes Element der Gruppe der  $d^8$ -Ubergangsmetalle wurde zweiwertiges Platin in den tetracyclischen Liganden 21 eingebaut, das bekanntlich kinetisch stabile, sogenannte inerte Komplexe bildet. Ein Vergleich der relativen Geschwindigkeiten der Ligandensubstitutionsreaktionen von planaren Komplexen ( $\text{Ni(II)/Pd(II)/Pt(II)}: 5 \times 10^6 / 10^5 / 1$ ) zeigt das extrem reaktionsträge Verhalten von Platin(II)<sup>41</sup>. Die Komplexierung von 21 mit Ammoniumtetrachloroplatinat(II) in Aethanol bei  $70^\circ\text{C}$  dauerte 76 Stunden. Die Darstellung des seco-corrinoiden Platin(II)-Komplexes 23b geschah wieder durch Umsetzung von 22b mit Kalium-tert.-butanolat bei  $85^\circ\text{C}$ .

#### 4) Synthese von Corrin-Metallkomplexen durch photochemische A/D-Cycloisomerisierung

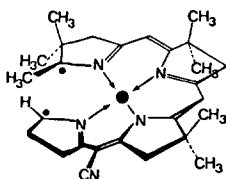
Die bis heute in der Natur gefundenen, corrinoiden Verbindungen sind durch eine trans-Verknüpfung zwischen den Ringen A und D charakterisiert. Alle bis anhin nach Schema 1 synthetisch hergestellten Corrinderivate weisen, bedingt durch die Wahl der entsprechenden bicyclischen A/D-trans-Ringkombination<sup>23,42)</sup>, eine trans-Konfiguration auf. Die A/B-Iminoester-Enamin-Kondensation versagte im Falle von A/D-cis-konfiguriertem Präcorrin<sup>40)</sup>.

Das Ziel der in den Kapiteln 1) bis 3) beschriebenen Synthese, das trans-Corrin<sub>3</sub> (vgl. Schema 2), ist ein Strukturisomeres des offenen, A/D-seco-corrinoiden Ligandensystems 6 und wäre durch eine konfigurationell stereospezifisch verlaufende Cycloisomerisierung erreichbar. Die exocyclische Doppelbindung am Kohlenstoff 1 im Ring A müsste unter Ausbildung einer neuen, die Ringe A und D direkt verknüpfenden C-C Einfachbindung, in die anguläre, charakteristische Methylgruppe des Corringerüsts übergehen. Der ganze Prozess verlangt somit eine Wasserstoffverschiebung von C-19 nach C-24, die nur dann eine echte Chance hat, wenn die beiden Enden des tetracyclischen, seco-corrinoiden Liganden in unmittelbare Nähe gebracht werden können. Eine solche Anordnung lässt sich in einem geeigneten Metallkomplex verwirklichen. In Schema 13 (24) ist der Ligand helixförmig um das Metallion angeordnet. Je mehr man versucht, alle vier Ligand-Stickstoffatome mit dem Koordinationszentrum in eine Ebene zu bringen, desto eher kommt eines der beiden Methylenwasserstoffatome am C-19 im Ring D unter die exocyclische Doppelbindung des Ringes A zu liegen. Ein quadratisch-planar koordinierter Komplex weist eine optimal räumliche Anordnung für einen antarafacialen, sigmatropen 1,16-Wasserstoffsprung auf. Formales Primärprodukt einer solchen Wasserstoffverschiebung wäre ein neues, konjugiertes 15-Zentren-16-Elektronen- $\pi$ -System (Schema 13, 25). Diese hypothetische Zwischenstufe, die im HMO-Modell zwei  $\pi$ -Elektronen in einem nichtbindenden Orbital besitzt, lässt sich nicht mit der üblichen, klassischen Strukturformelschreibweise formulieren. Eine antarafaciale, elektrocyclische 1,15( $\pi \rightarrow \sigma$ )-Isomerisierung würde das energetisch ungünstige System 25 in das gewünschte trans-Corrin 26 überführen.

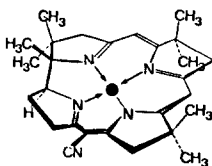




24



25



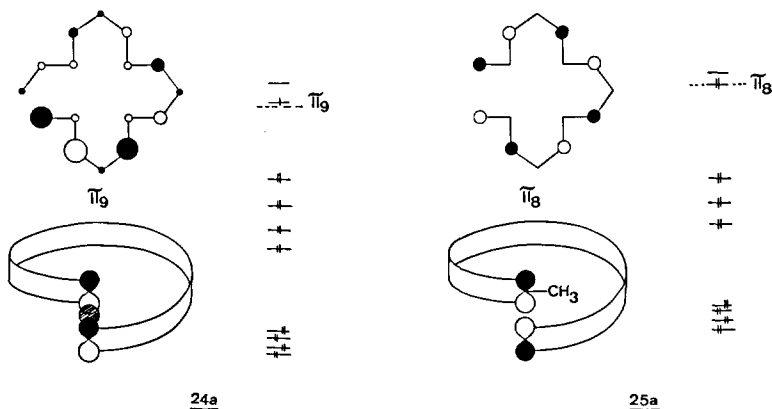
26

Schema 13

Die helicale Konformation von 24, die durch die Röntgenstrukturanalyse von M. Currie und J. D. Dunitz<sup>38)</sup> auf eindrückliche Art bestätigt ist (vgl. Abb. 5, Seite 43), verhindert ein suprafaciales Kollabieren von 25 zu cis-Corrin.

Mit Hilfe des von R. B. Woodward und R. Hoffmann<sup>43)</sup> entwickelten Konzepts der Erhaltung der Orbitalsymmetrie bei Synchronreaktionen lässt sich die Frage diskutieren, ob die beiden erwähnten antarafacialen Reaktionsschritte (sigmatrope 1,16-Wasserstoffverschiebung und elektrocyclische 1,15( $\pi$ - $\sigma$ )-Isomerisierung) thermisch oder lichtinduziert symmetrieerlaubt sind (vgl. Schema 14).

Bei einem thermischen 1,16-Wasserstoffsprung wird die Symmetrie des höchsten, besetzten Orbitals  $\pi_9$  des 16-Zentren-17-Elektronen- $\pi$ -Systems 24a betrachtet. Der 1,16-Wasserstoffsprung ist dann erlaubt, wenn die bindende Wechselwirkung des wandernden Wasserstoffatomorbitals mit dem Ligandengerüstorbital erhalten bleibt. Wie das Schema 14 zeigt, ist dieser Prozess im Grundzustand symmetrie-



HMO-Berechnungen von K. Müller

Schema 14

verboten (= thermische Anregung), doch im ersten angeregten Zustand symmetrieerlaubt (umgekehrtes Vorzeichen des  $\pi_{10}$  am Zentrum 1). Der zweite Teilschritt, die 1,15-Cycloisomerisierung, ist gemäss dem höchstbesetzten, nichtbindenden Orbital  $\pi_8$  des 15-Zentren-16-Elektronen- $\pi$ -Systems 25a im Grundzustand symmetrieerlaubt.

Bilanz der Grenzorbital-Analyse:

Sollte die unter 1,16-Wasserstoffverschiebung verlaufende, antarafaciale Cycloisomerisierung von 24 nach 26 über die beiden hier diskutierten, synchronen Prozesse erfolgen, dann ist eine photochemische Anregung des seco-corrinoiden  $\pi$ -Chromophorsystems notwendig.

a) Rac.-1,2,2,7,7,12,12-Heptamethyl-15-cyan-trans-corrinkomplexe von Palladium(II) und Platin(II)

Die in Kapitel 3 synthetisierten A/D-seco-corrinoiden Metallkomplexe (Nickel(II), Palladium(II), Platin(II)), wurden auf eine mögliche photochemische Cycloisomerisierung untersucht. Beim Uebergang vom seco-corrinoiden  $\pi$ -Chromophorsystem zum bereits bekannten 13-Zentren-14-Elektronen- $\pi$ -System des Corrinchromophors

erfährt der erstere eine Verkürzung um eine Doppelbindung. Infolgedessen erwartet man im Elektronenspektrum eine hypsochrome Verschiebung der Lage der Absorptionsbandenmaxima. Abbildung 1 zeigt die Veränderung des UV/VIS-Spektrum von Palladium(II)-seco-corrin 23a in Methylenchlorid bei der Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Reaktion in UV-Messzelle). Das Auftreten von scharfen, isosbestischen Schnittpunkten weist auf eine sehr saubere und einheitliche A/D-Cycloisomerisierung hin (keine Nebenprodukte beobachtbar). Ferner stellt man im Elektronenspektrum fest, das die Reaktion mit und ohne Sauerstoff

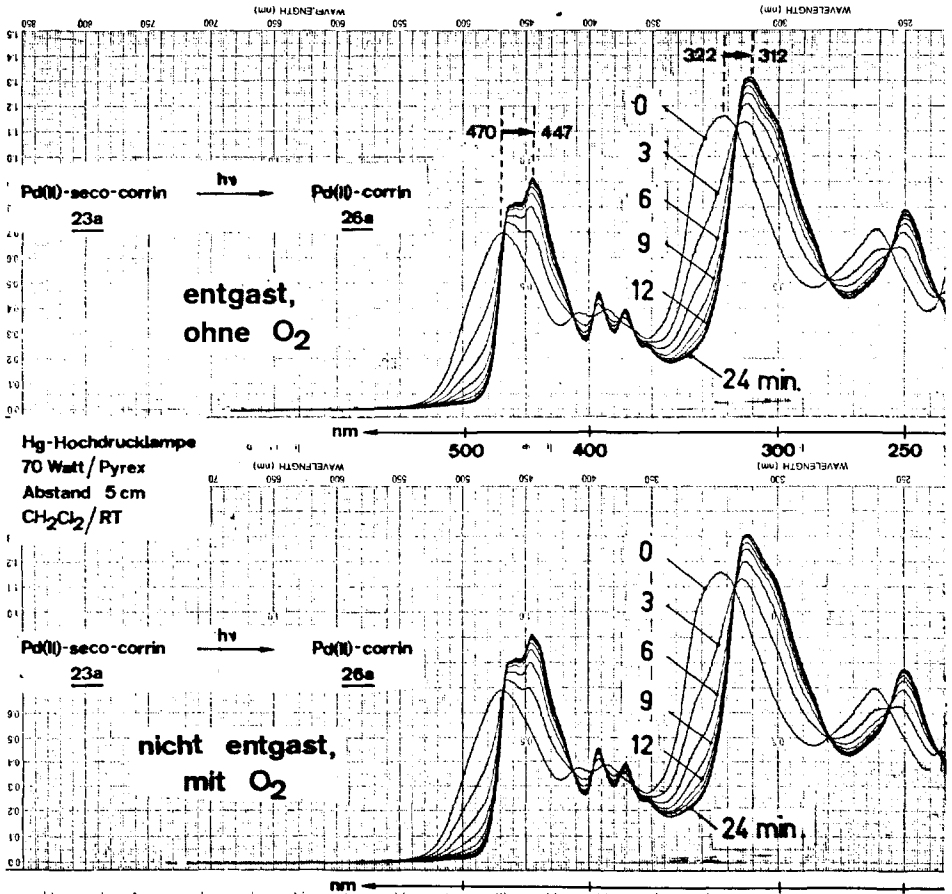
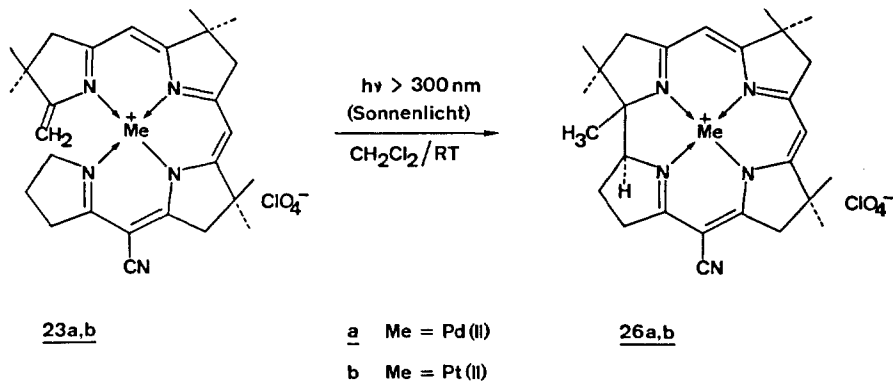


Abb. 1 Änderung des UV/VIS-Spektrums bei der photochemischen A/D-Cycloisomerisierung von 23a

gleichrasch abläuft, mit einer spektroskopischen Ausbeute von >95 %.

Bei präparativen Ansätzen wurden luftsauerstofffreie Lösungen von Palladium(II)-seco-corrin 23a in Methylenchlorid (Konzentration ca.  $10^{-3}$  Mol/l) vier Stunden ins direkte Sonnenlicht gestellt (Versuch von Y. Yamada). Durch direkte Kristallisation des Bestrahlungsproduktes konnte das Palladium(II)-corrin 26a in 90% Ausbeute gewonnen werden (vgl. Schema 15).



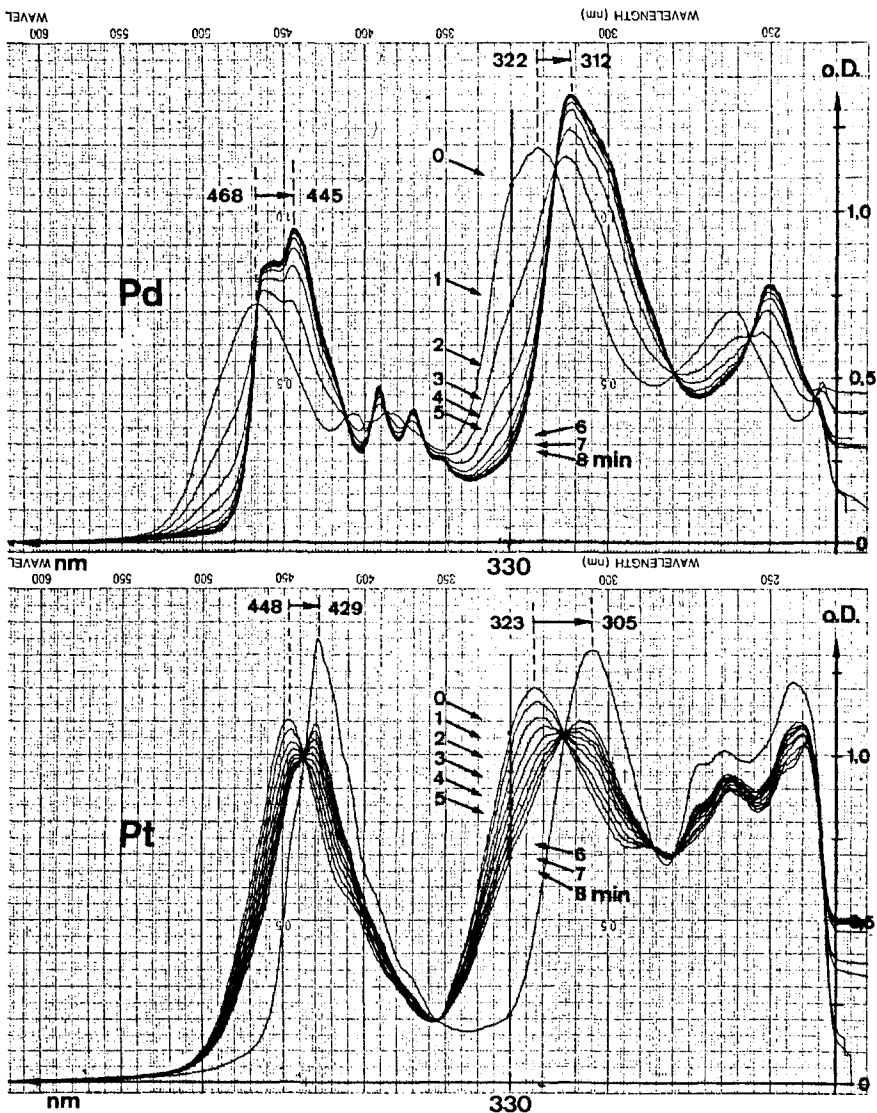
Schema 15

Die Konstitution und Konfiguration des photochemisch erhaltenen 26a ist eindeutig festgelegt durch die Synthese des Palladium(II)-trans-corrins 26a nach klassischer Methode (vgl. Kapitel 5).

Unter analogen Bestrahlungsbedingungen gelang die photochemische A/D-Cycloisomerisierung des Platin(II)-seco-corrins 23b zum Platin(II)-corrin 26b wiederum in hoher Ausbeute (92%).

#### b) Vergleich der Cyclisierungsgeschwindigkeiten

Das relative Geschwindigkeitsverhältnis der A/D-Cycloisomerisierung von Palladium(II)-Komplex 23a und Platin(II)-Komplex 23b wurde UV-spektroskopisch bestimmt. Die beiden seco-corrinoiden Metallkomplexe wurden gleichzeitig bei gleichem Abstand von der Lichtquelle in Quarz-UV-Messzellen (Lösungsmittel: Me-



Hg-Hochdrucklampe  
70 Watt/Pyrex  
Abstand 2 cm

Belichtungszeit  
8 x 1 min

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{RT}$

Abb. 2

thylenchlorid) bestrahlt (vgl. Abb. 2). Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit verfolgte man die Abnahme der optischen Dichte  $D$  der UV-Absorptionsbande des Eduktes bei 330 nm.

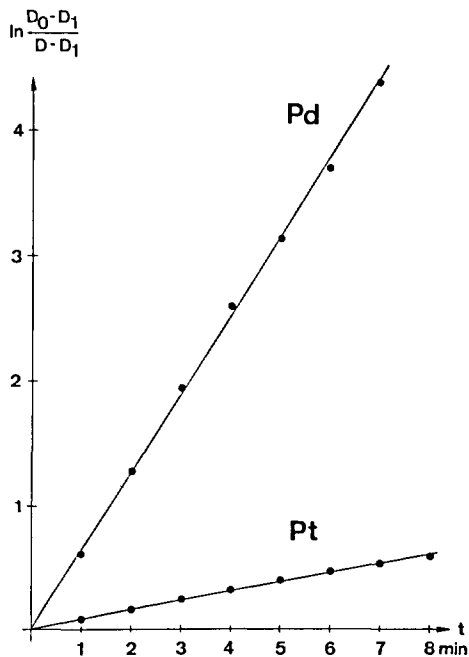
Währenddem der Palladiumkomplex 23a in 8 min. vollständig cyclisierte, hatte die Cyclisierung des Platinkomplexes 23b nach dieser Zeit den halben Umsatz noch nicht erreicht. Die beiden Experimente wurden gemäss dem folgenden Zeitgesetz 1. Ordnung graphisch ausgewertet (vgl. Schema 16).

$$\ln \frac{D_0 - D_1}{D - D_1} = k \cdot t$$

$D$  = optische Dichte

$t$  = Zeit (sec)

$k$  = Geschwindigkeitskonstante



Schema 16

Aus dieser graphischen Darstellung lässt sich das relative Geschwindigkeitsverhältnis bestimmen, dem nur präparative und keine mechanistische Bedeutung zukommt, da Unterschiede in integrierten  $\epsilon$ -Differenzen nicht berücksichtigt wurden (keine monochromatische Lichtquelle).

$$k^{\text{Pd}}/k^{\text{Pt}} \approx 8,3$$

Ausführliche kinetische Untersuchungen zur photochemischen A/D-Cycloisomerisierung wurden in unserem Laboratorium zur Zeit von N. Bühler<sup>45)</sup> ausgeführt. Nebst der Verwendung von monochromatischen Lichtquellen (Laser, Xenonlampe mit Monochromator) wird auch der bei der Cycloisomerisierung von C-19 dideuterierten, seco-corrinoiden Metallkomplexen experimentell beobachtete Isotopeneffekt kinetisch untersucht und mechanistisch gedeutet.

Bei orientierenden Versuchen zur photochemischen A/D-Cycloisomerisierung des Nickel(II)-seco-corrins 20 konnte spektroskopisch kein Nickel(II)-corrin festgestellt werden (vgl. Seite 92). Selbst Bestrahlungen bei erhöhter Temperatur (150°C), sowie mit einer leistungsstarken 1600 Watt Xenonlampe zeigten UV-spektroskopisch nur unverändertes Edukt 20 an.

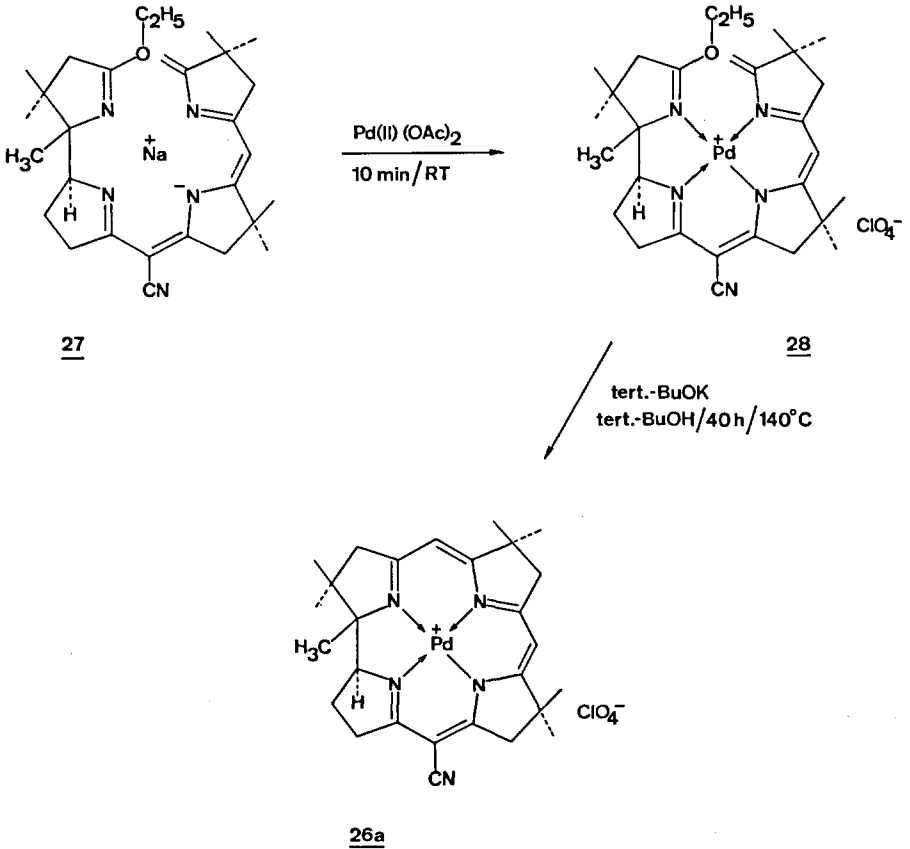
Einen wichtigen Beitrag zur Abklärung des Reaktionsmechanismus der A/D-Cycloisomerisierung lieferten Experimente mit alleiniger thermischer Anregung. Weder Palladium(II)-seco-corrin 23a noch Nickel(II)-seco-corrin 20 konnten thermisch induziert in die Corrinkomplexe überführt werden. Diese Tatsache stimmt mit der postulierten Prognose der Grenzorbital-Analyse überein, wonach der 1,16-Wasserstoffsprung nur photochemisch erlaubt ist.

##### 5) Synthese von Palladium(II)-trans-corrin durch A/B-Iminoester-Enamin-Kondensation

Die unter 1,16-Wasserstoffverschiebung verlaufende, photochemische Cycloisomerisierung 23a  $\rightarrow$  26a könnte formal auch ein A/D-cis-konfiguriertes Corrinderivat liefern. Dazu müsste der zweite Teilprozess, die elektrocyclische 1,15( $\pi \rightarrow \sigma$ )-Isomerisierung suprafacial erfolgen (gemäss Grenzorbital-Analyse

photochemisch symmetrierlaubt). Da überdies die Ringe A und D im seco-corrinoiden Palladium(II)-Komplex 23a übereinander liegen (vgl. Abb. 5, Seite 43), ist eine solche A/D-Cycloisomerisierung äusserst unwahrscheinlich.

Der exakte Beweis für die A/D-trans-Verknüpfung der photochemisch synthetisierten Corrin Komplexe erbrachte die Darstellung des Palladium(II)-trans-corrin 26a nach klassischem Syntheseweg (Versuche von Y. Yamada, vgl. Schema 17).



Schema 17



Das tetracyclische, A/D-trans-konfigurierte Natriumsalz 27<sup>14)</sup> konnte durch Komplexierung mit Palladium(II)-acetat in das Palladium(II)-präcorrin 28 überführt werden. Der in 51% Ausbeute kristallin erhaltene, zwischen den Ringen A und B offene Palladiumkomplex 28 wurde einer Iminoester-Enamin-Kondensation unterworfen. Unter den Reaktionsbedingungen, bei denen die Cyclisierung des analogen Nickel(II)-präcorrins glatt abläuft (Kalium-tert.-butanolat, 2 Std. 80°C)<sup>40)</sup>, verhielt sich 28 stabil. Erst vierzigstündiges Erhitzen auf 140°C bewirkte die baseninduzierte Kondensation zu Palladium(II)-trans-corrin 26a, in 83% Ausbeute. Seine Konstitution, sowie vor allem seine A/D-trans-Konfiguration ist durch die Röntgenstrukturanalyse von M. Bartlett und J.D. Dunitz<sup>46)</sup> bestätigt. Da die spektroskopischen Daten (UV/VIS, IR, NMR und MS) dieses klassisch synthetisierten Palladium(II)-corrins identisch sind mit denen des photochemisch synthetisierten, ist im letzteren die trans-Verknüpfung zwischen den Ringen A und D bewiesen.

#### 6) Photochemische Cycloisomerisierung der A/D-seco-corrinoiden Komplexe von Zink(II), Cadmium(II) und Magnesium(II)

Im Hinblick auf die Totalsynthese des Vitamins B<sub>12</sub> ist die Cycloisomerisierung eines A/D-seco-corrinoiden Kobalt(III)-Komplexes von besonderem Interesse. Wie zu befürchten war, scheiterten orientierende Versuche von L. Ellis<sup>30)</sup>. Die neue A/D-Cyclisierungsmethode liess sich nicht auf Kobaltkomplexe anwenden.

Die in Kapitel 4) photochemisch synthetisierten Corrin-Komplexe der Uebergangsmetalle Palladium(II) und Platin(II) erwiesen sich als derart stabil, dass das Zentralatom ohne Zerstörung des Ligandensystems nicht entfernt werden konnte. Am Beispiel von Palladium(II)-corrin 26a führten weder reduktive noch acidolytische Reaktionsbedingungen zu metallfreiem Corrin<sup>40)</sup>. Diese Robustheit der Uebergangsmetallcorrins steht im Einklang mit der, bei den strukturell ähnlichen Metallporphyrinen experimentell gefundenen Stabilitätssequenz<sup>47)</sup>.

Pt(II) > Pd(II) > Ni(II) > Co(II) > Cu(II) > Fe(II) > Zn(II) > Mg(II) >  
Cd(II) > Li<sub>2</sub> > Na<sub>2</sub> > Ba(II) > K<sub>2</sub>.



Im Unterschied zu den ionischen, tetrakoordinierten, planoiden Uebergangsmetallkomplexen (Nickel(II), Palladium(II), Platin(II)) mit Perchloratanionen handelt es sich hier um neutrale, pentakoordinierte, tetragonal-pyramidale Metallkomplexe 29a,b,c, verursacht durch die axiale Koordination des Chloro-Liganden.

Diese Feststellung folgt aus den Massenspektren (Molekülionen sichtbar) sowie aus den Kernresonanzspektren. Währenddem der Cadmiumkomplex 29b als eine einheitliche Verbindung vorliegt (gemäss NMR-Spektrum ein Racemat, vgl. Fig. 36), treten im Zinkkomplex 29a sowie im Magnesiumkomplex 29c bei Raumtemperatur in Lösung Diastereomerengleichgewichte auf, herrührend von einem Durchschwingen der Ligandhelix (vgl. experimenteller Teil, Fig. 33a-c resp. Fig. 39a,b).

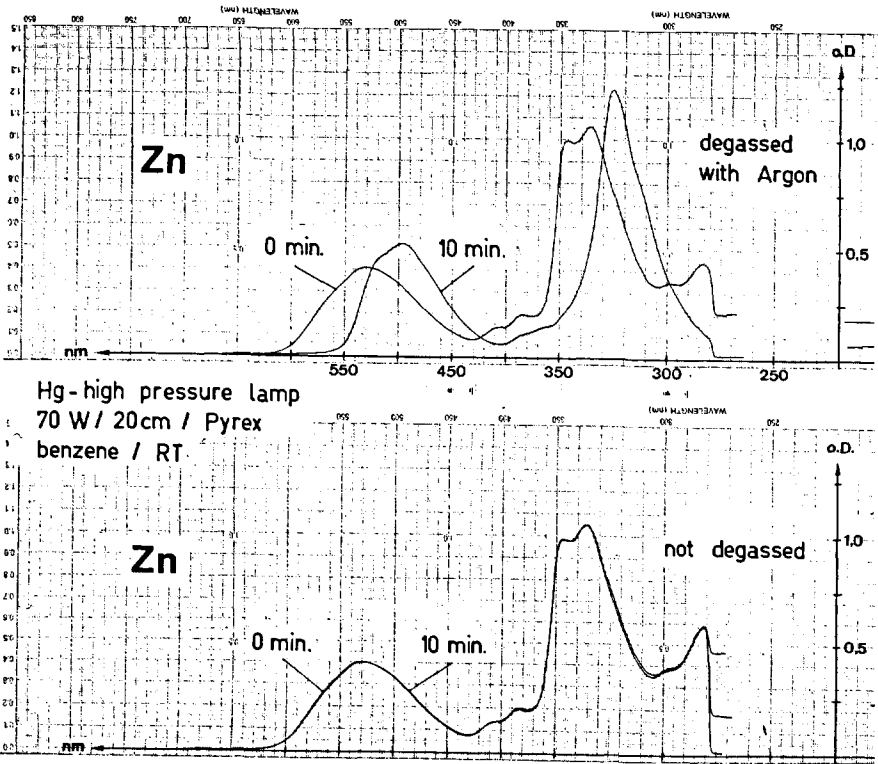
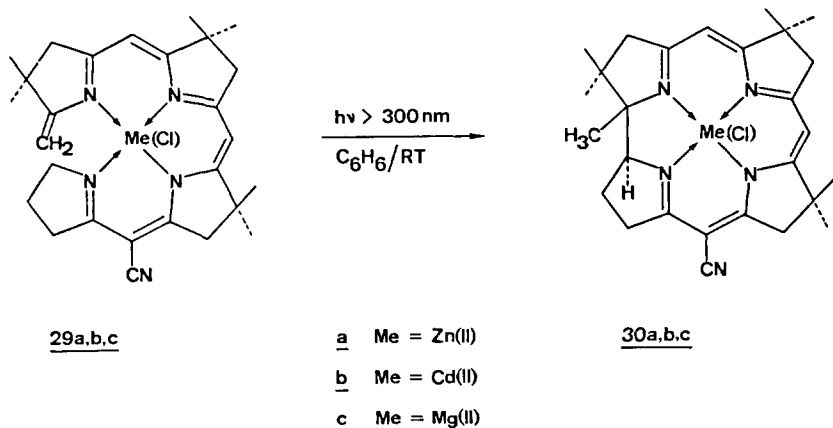


Abb. 3

Orientierende Versuche in Quarz-UV-Messzellen zur photochemischen Cycloisomerisierung von Chloro-Zink(II)-seco-corrin 29a zeigten eine extreme Empfindlichkeit auf den im Lösungsmittel anwesenden Luftsauerstoff (vgl. Abb. 3). Währenddem eine mit Argon gespülte, luftsauerstofffreie Lösung von 29a in Benzol unter den angegebenen Bedingungen photochemisch quantitativ in das Chloro-Zink(II)-corrin 30a übergeht (UV/VIS-spektroskopische Ausbeute > 97%), wird die lichtinduzierte Cycloisomerisierung bei der nicht entgasten Lösung vollständig unterbunden (UV/VIS-Spektrum zeigt unverändertes Edukt 29a an).

Bei präparativen Ansätzen wurden luftsauerstofffreie Lösungen von Chloro-Zink(II)-seco-corrin 29a in Benzol (Konzentration ca.  $10^{-3}$  Mol/l) zwei Stunden mit zwei Wolframglühlampen (je 200 Watt) bestrahlt. Durch direkte Kristallisation des Bestrahlungsproduktes konnte das Chloro-Zink(II)-corrin 30a in 90% Ausbeute gewonnen werden (vgl. Schema 19).



Schema 19

Unter analogen Bestrahlungsbedingungen gelang die photochemische A/D-Cycloisomerisierung von 29b in 92% Ausbeute zu Chloro-Cadmium(II)-corrin 30b, sowie von 29c in 96% Ausbeute zu Chloro-Magnesium(II)-corrin 30c.

Die Konstitution und Konfiguration (A/D-trans-Verknüpfung der photochemischen Cycloisomerisierungsprodukte (Zink(II), Cadmium(II), Magnesium(II))), konnte ein-

Hg - Hochdrucklampe  
Pyrex / 70 Watt  
C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> / unter Argon / RT

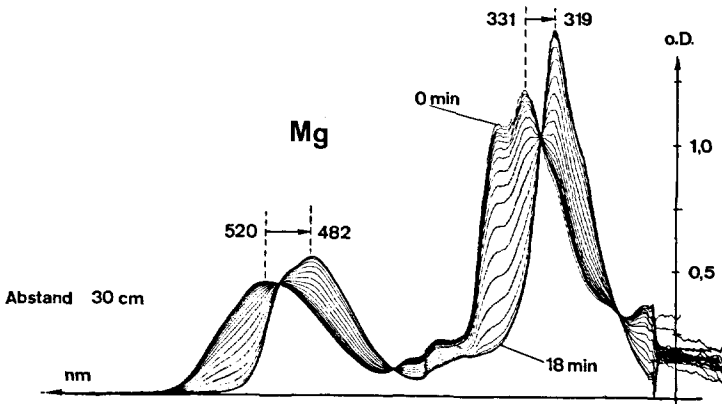
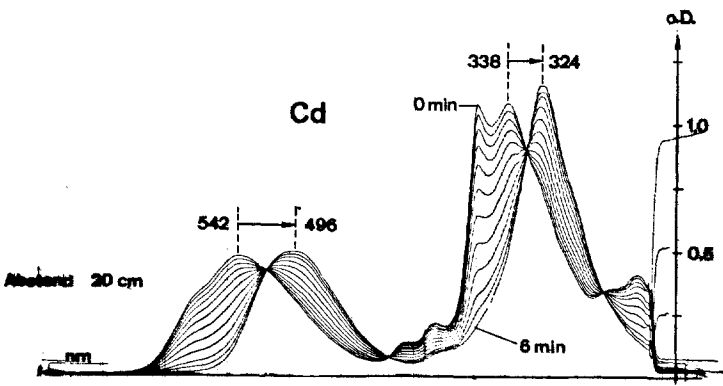
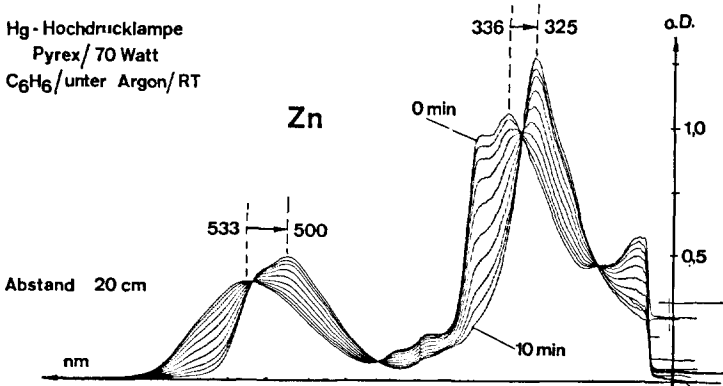


Abb. 4

deutig festgelegt werden. Zinkcorrin 30a und Magnesiumcorrin 30c einerseits wurden durch Dekomplexierung in das metallfreie Corrin-hydrobromid überführt und mit klassisch synthetisiertem <sup>15)</sup> identifiziert.

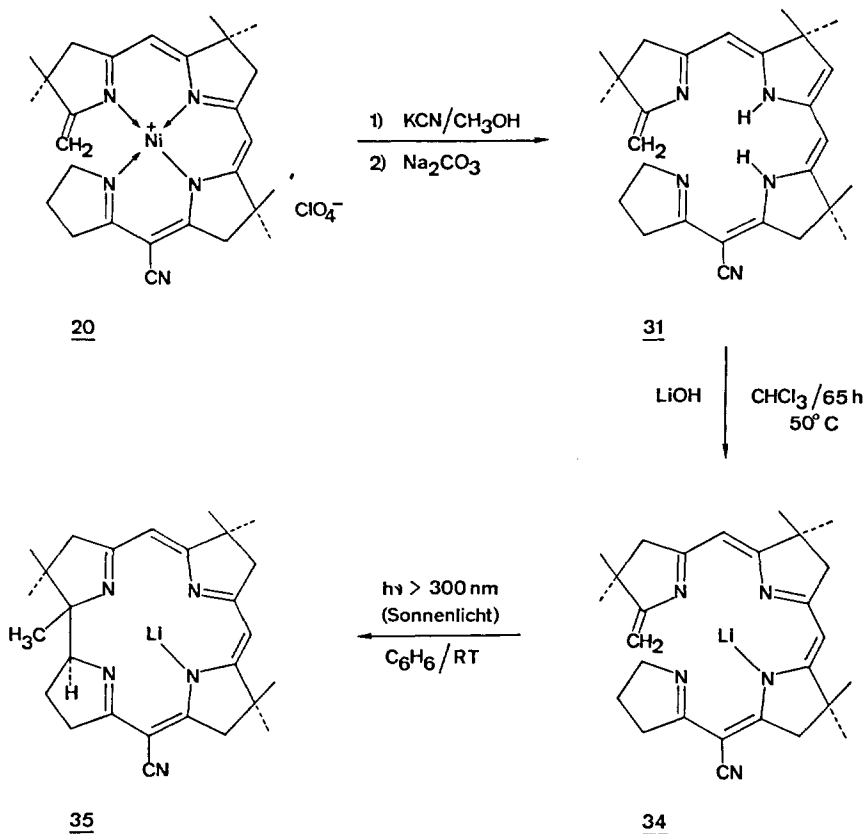
Cadmiumcorrin 30b andererseits wurde von B. Hardegger <sup>48)</sup> nach klassischem Syntheseweg dargestellt und auf Identität mit dem photochemisch synthetisierten geprüft.

Die Abbildung 4 zeigt die UV/VIS-Spektrenreihen der Cycloisomerisierungen. Alle drei A/D-seco-corrinoiden Metallkomplexe (Zink(II), Cadmium(II), Magnesium(II)) cyclisieren vergleichbar rasch. Ein genauer kinetischer Vergleich ist deshalb schwierig, weil unterschiedliche Spuren von Luftsauerstoff in der Reaktionslösung die Cyclisierungsgeschwindigkeit stark beeinflussen und im Extremfall (Reaktionslösung nicht entgast) sogar verschwindend klein werden lässt (vgl. Abb. 3).

#### 7) Photochemische Cycloisomerisierung des A/D-seco-corrinoiden Lithium(I)-Komplexes

Die doch erstaunliche Tatsache, dass die Cycloisomerisierung der stereochemisch nicht idealen, pentakoordinierten Chloro-Metallkomplexe ebenfalls mit grosser Leichtigkeit abläuft, gab den Anstoss zur Darstellung eines seco-corrinoiden Metallkomplexes mit maximaler Konformationslabilität. Als geeignetes Zentralatom mit minimalem Template-Effekt wurde das Lithium(I)-Ion gewählt, das wohl kaum alle vier Ligand-Stickstoffatome gleichzeitig koordinieren kann und als Folge davon dem tetracyclischen Liganden keine starre Geometrie aufzwingt.

Die Reaktionsfolge zur photochemischen Synthese von Lithium(I)-corrin 35 zeigt das Schema 20. Ausgehend von Nickel(II)-seco-corrin 20 wurde die Darstellung und Isolierung eines seco-corrinoiden, freien Liganden angestrebt. Die Dekomplexierung von 20 geschah in analoger Weise wie bei der Herstellung des Zink(II)-seco-corrins 29a. Die Behandlung von 20 mit Kaliumcyanid in Methanol, gefolgt vom Aufarbeiten mit wässriger Natriumcarbonatlösung, ermöglichte die kristalline Isolierung des freien seco-corrinoiden Liganden 31 in 85% Ausbeute (vgl. Schema 20).



Schema 20

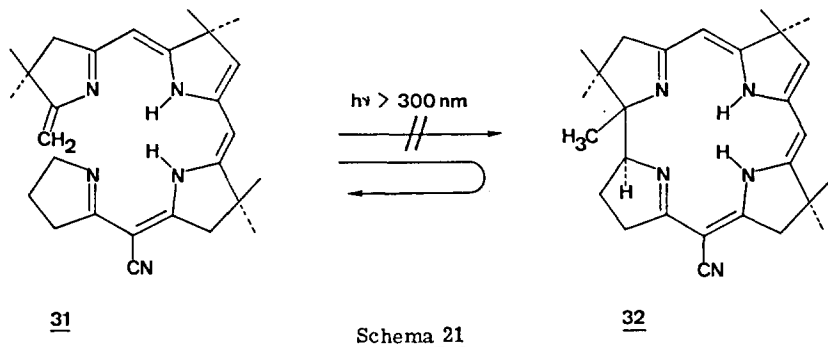
Auf Grund von NMR-spektroskopischer Evidenz liegt der unkomplexierte Ligand **31** im kristallinen Zustand in einer "enaminisierten" Form vor. Das NMR-Spektrum der bei  $-50^\circ\text{C}$  gelösten Kristalle zeigt 5 Vinylprotonen (vgl. Fig. 49a). Die Instabilität des linear konjugierten Chromophorsystems im freien, seco-corrinoiden Liganden entspricht dem Verhalten des neutralen, metallfreien Corrins **32**, das ebenfalls nur in tautomerer Form existiert<sup>15)</sup>. Bei Raumtemperatur deutet das NMR-Spektrum von **31** auf das Vorliegen eines Strukturisomerenengemisches hin (vgl. Diskussion, experimenteller Teil, Seite 122).

Der Einbau von Lithium in **31** erfolgte mit Lithiumhydroxid in Chloroform. Die lange Komplexierungsdauer selbst bei  $50^\circ\text{C}$  dürfte von der Rückenolisierung im

Ring B herrühren (vgl. Einbaubedingungen beim geschlossenen, metallfreien Corrin: LiOH/CHCl<sub>3</sub>/RT/2 Std.<sup>15)</sup>). Die Kristallisation des extrem feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionsproduktes lieferte das Lithium(I)-seco-corrin 34 in 59% Ausbeute.

Starkes Sonnenlicht wandelte luftsauerstofffreie Lösungen des Lithium(I)-seco-corrins 34 in Benzol (Konzentration ca. 10<sup>-3</sup> Mol/l) in das Lithium(I)-corrin 35 um. Durch direkte Kristallisation des Bestrahlungsproduktes erreichte man eine vergleichbar hohe Ausbeute von 88% wie bei der Cycloisomerisierung des stereochemisch optimalen, seco-corrinoiden Palladium(II)-Komplexes 23a. Das auf photochemischem Wege erhaltene Lithiumcorrin 35 wurde mit dem auf klassischem Wege<sup>15)</sup> dargestellten identifiziert.

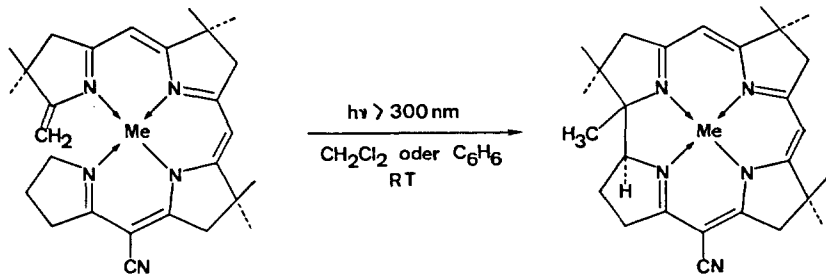
Bei orientierenden Versuchen zur photochemischen A/D-Cycloisomerisierung des seco-corrinoiden Liganden 31 (Schema 21) konnte UV/VIS-spektroskopisch kein cyclisiertes Produkt 32 (respektive H-Corrin-hydrobromid 33) festgestellt werden (zusätzliche Identifikation des Bestrahlungsproduktes durch Ueberführung in das Nickel(II)-seco-corrin 20).



## 8) Zusammenstellung der untersuchten Cycloisomerisierungen

Das Schema 22 zeigt das photochemische Verhalten der A/D-seco-corrinoiden Metallkomplexe in Abhängigkeit der Metallionen.





Hauptabsorptionsmaxima  
im Elektronenspektrum (nm)

Hauptabsorptionsmaxima  
im Elektronenspektrum (nm)

UV	VIS	Metall-Ion		UV	VIS	Lsm.	
328	470	d <sup>8</sup> { Ni(II)	←	304	443	EtOH	
320	468		→	308	445	EtOH	
322	449		→	303	432	EtOH	
324	483	d <sup>9</sup> { Cu(II)	←	314	459	EtOH	
328	514	d <sup>10</sup> { Zn(II) [Cl]	→	317	482	EtOH	
330	525		Cd(II) [Cl]	→	318	483	EtOH
330	522	d <sup>0</sup> { Mg(II) [Cl]	→	314	474	EtOH	
331	520		Ca(II)	→	314	475	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
330	533		Li(I)	→	317	493	Benzol
346	538		Na(I)	→	314	486	Benzol

Schema 22

Wie aus dem Schema 22 ersichtlich ist, bleibt die photochemische Cycloisomerisierung bei den A/D-seco-corrinoiden Uebergangsmetallkomplexen von Nickel(II) und Kupfer(II) aus. Dieser krasse Reaktivitätsunterschied könnte sowohl geometrischer als auch elektronischer Natur sein.

Bekanntlich hat das Palladium(II)-Ion und das Platin(II)-Ion im Vergleich zum Nickel(II)-Ion eine stärkere Tendenz zu planoiden Komplexen. Dasselbe unterschiedliche Reaktivitätsverhalten von Nickel- und Palladiumkomplexen wurde bei der Corphinsynthese beobachtet<sup>49)</sup>.

Die Röntgenstrukturanalysen der seco-corrinoiden Ni(II)-, Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe<sup>38)</sup>, sowie des Chloro-Cadmium(II)-seco-corrins<sup>46)</sup> ermöglichen die Bestimmung des für den 1,16-Wasserstoffsprung kritischen, interatomaren Abstandes zwischen dem C-19 im Ring D und dem C-24 im Ring A (vgl. Abb. 5 und 6).

	C <sub>19</sub> ---- C <sub>24</sub>
Nickel(II)	3,46 Å
Palladium(II)	3,33 Å
Platin(II)	3,30 Å
Cadmium(II)	3,60 Å

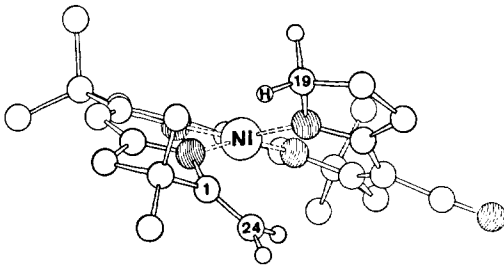
Aus dem Vergleich dieser Abstände geht hervor, dass nicht allein nur geometrische Unterschiede verantwortlich sind für die experimentell beobachtete, langsamere Cyclisierung des Platin(II)-Komplexes gegenüber dem entsprechenden Palladium(II)-Komplex.

( $k^{\text{Pd}}/k^{\text{Pt}}$  ca. 8,3, vgl. Seite 30).

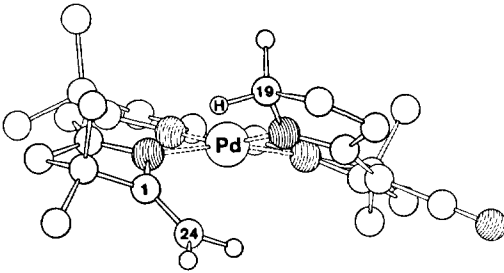
Vielmehr müssen auch elektronische Einflüsse des Metallions berücksichtigt werden (Wechselwirkungen zwischen den Elektronen des Metallions und des  $\pi$ -Chromophorsystems). Die Lebenszeit des reagierenden, photochemisch angeregten Zustandes vom  $\pi$ -Chromophor kann derart beeinflusst werden durch die Elektronenstruktur des Metallions, dass die Cyclisierung bei gewissen Metallkomplexen nicht mehr eintritt. G. Quinkert<sup>50)</sup> fand eine sehr kleine Quantenausbeute (0,008) für die Cyclisierung des Palladium(II)-Komplexes bei Raumtemperatur, die bei tiefen Temperaturen gleich Null ist.

Im Falle des Nickel(II)-Komplexes könnte der angeregte Zustand des  $\pi$ -Chromophors durch die partiell gefüllten "d-Schalen" des Nickel(II)-Ions vollständig "gequencht" werden und somit die Cyclisierung verhindern. Von hohem Interesse sind in diesem Zusammenhang die von A. J. Thomson ausgeführten Lumineszenzmessungen an natürlichen<sup>51)</sup> und synthetischen<sup>52)</sup> Corrinderivaten.

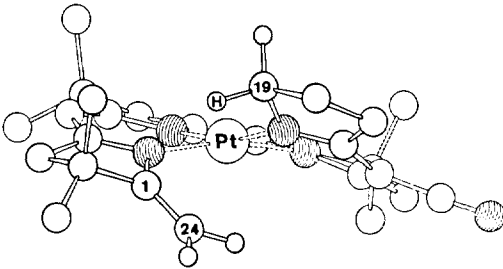
(vgl. Zusammenstellung Seite 45)



①-----⑱	$3.223 \pm 0.012 \text{ \AA}$
⑳-----⑱	$3.461 \pm 0.014 \text{ \AA}$
①-----H	2.48 \text{ \AA}
⑳-----H	2.97 \text{ \AA}



①-----⑱	$3.222 \pm 0.011 \text{ \AA}$
⑳-----⑱	$3.330 \pm 0.013 \text{ \AA}$
①-----H	2.39 \text{ \AA}
⑳-----H	2.70 \text{ \AA}



①-----⑱	$3.180 \pm 0.014 \text{ \AA}$
⑳-----⑱	$3.303 \pm 0.016 \text{ \AA}$
①-----H	2.36 \text{ \AA}
⑳-----H	2.70 \text{ \AA}

Abb. 5 Röntgenstrukturanalyse der A/D-seco-corrinoiden Metallkomplexe von 20, 23a und 23b

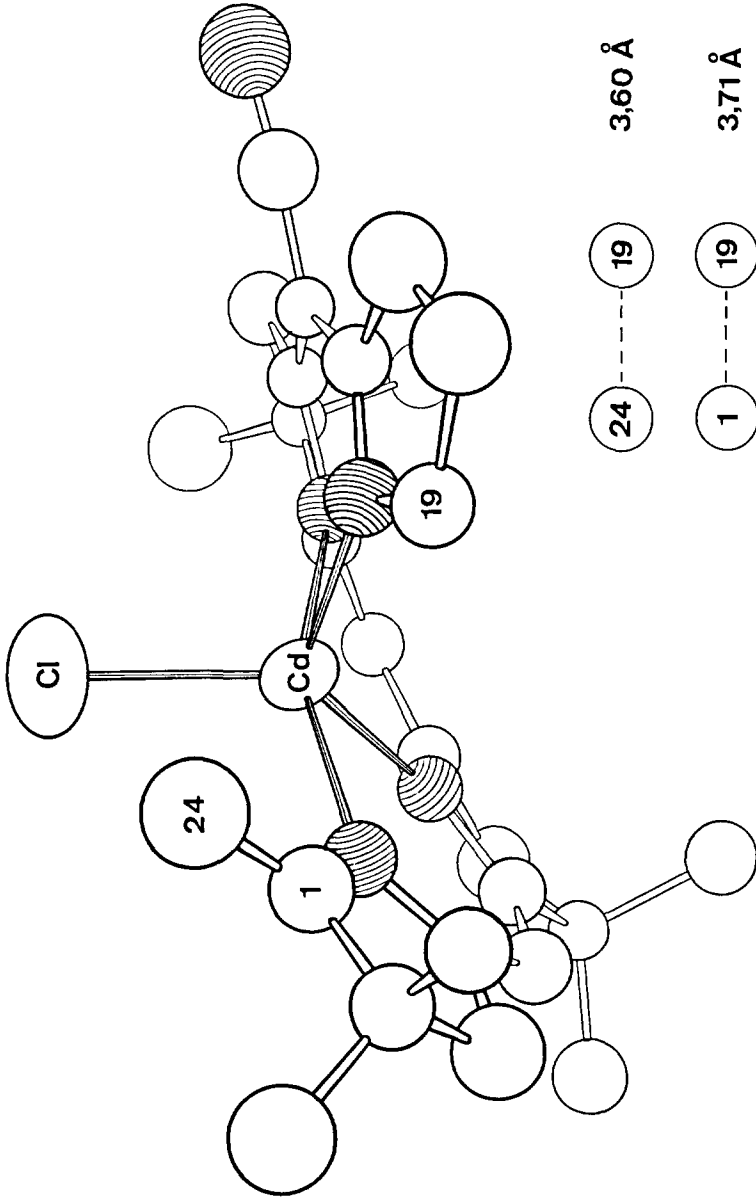
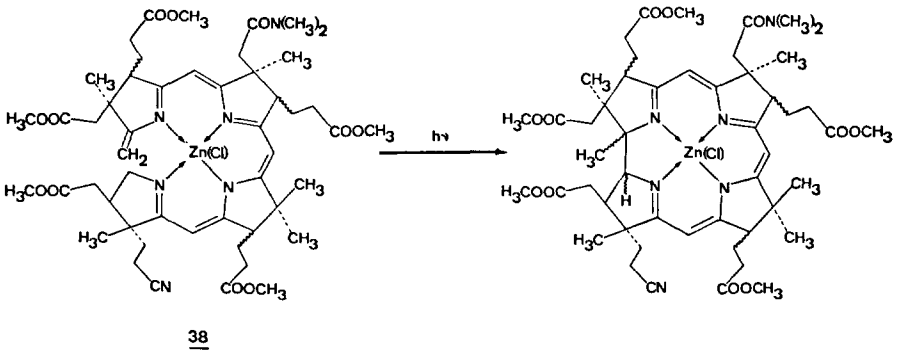


Abb. 6 Röntgenstrukturanalyse des Chloro-Cadmium(II)-A/D-seco-corrins 29b

Nickel(II)	}	corrin	zeigen keine Emission,		A/D-seco-corrine
Kupfer(II)					cyclisieren nicht
Kobalt(III)					
Palladium(II)	}	corrin	zeigen schwache Emission,		cyclisieren langsam
Platin(II)					
Zink(II)	}	corrin	zeigen eine Fluoreszenz,		cyclisieren rasch
Cadmium(II)					
Magnesium(II)					

Auf Grund dieses unterschiedlichen Lumineszenzverhaltens der Uebergangsmetallkomplexe einerseits und der A- und B-Metallkomplexe andererseits lässt sich auch erklären, warum der stereochemisch weniger ideale seco-corrinoide Cadmiumkomplex (Abstand C<sub>19</sub> -- C<sub>24</sub> grösser als im entsprechenden Nickelkomplex !) mindestens zehnmal schneller cyclisiert als der Palladium(II)-Komplex.

Kürzlich wurde die in dieser Arbeit diskutierte A/D-Cycloisomerisierung bei der Totalsynthese des Vitamins B<sub>12</sub> an dem seco-corrinoiden Zinkkomplex 38 erfolgreich angewendet<sup>53)</sup> (Schema 23).



Schema 23

Den Herren

Dr. D. Miljkovic

Dr. Y. Yamada

Dr. L. Ellis

danke ich für die Ueberlassung wichtiger  
experimenteller Unterlagen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

---

Für die Bestimmung der analytischen Daten danke ich den folgenden Herren und ihren Mitarbeitern:

Herrn W. Manser für Mikroanalysen und  $pK_{MCS}^*$ -Werte.

Herrn PD Dr. J. Seibl für die Massenspektren.

Herrn Prof. Dr. W. Simon für UV/VIS-, IR- und NMR-Spektren.

---

UV/VIS-Spektren : aufgenommen auf Cary Spektrophotometer Modell 14.  
Für die Bestimmung der Extinktionen  $\epsilon$  wurde der Kristall-Lösungsmittelgehalt berücksichtigt. Für Routine-Spektren wurden die Modelle Perkin-Elmer PE 137 und PE 402 verwendet. S bedeutet Schulter.

IR-Spektren : aufgenommen auf Perkin-Elmer Gitterspektrograph PE 125.  
Die relativen Bandenintensitäten sind qualitativ charakterisiert mit den Symbolen s (stark), m (mittel), w (schwach) und vw (sehr schwach). S bedeutet Schulter. Routine-Spektren aufgenommen auf Modell PE 257.

NMR-Spektren : aufgenommen auf Varian Spektrometer HA-100 (100 MHz).  
Bei Aufnahmen auf Modell Varian A-60 (60 MHz), spezieller Vermerk im Text. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan als interne Referenz, die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Es bedeuten s Singlett, d Dublett, t Triplett und m Multiplet. Das verwendete Deuteriochloroform wurde unmittelbar vor Aufnahme durch basisches Alox filtriert.

Massenspektren : aufgenommen auf den Massenspektrographen Hitachi RMU-6A (einfach fokussierend) und RMU-6D (doppelt fo-

kussierend), Ionisationsenergie 70 eV. Angabe der ungefähren Zuführungstemperaturen.

pK<sup>\*</sup><sub>MCS</sub>-Werte : Definition und Bestimmung vgl. W. Simon et al. 54)

Schmelzpunkte : im offenen Röhrchen mit einer Apparatur nach Dr. Tottoli bestimmt; ihre Werte sind nicht korrigiert.

Für die Chromatographie wurden folgende Adsorptionsmittel verwendet:

- Schichtchromatographie: -Kieselgel F<sub>254</sub>, DC-Fertigplatten 0,25 mm (Merck).  
-Kieselgel G nach Stahl, für die Dünnschichtchromatographie (Merck), aktiviert bei 120°C.  
-Alox neutral PF<sub>254</sub>, DC-Fertigplatten (Merck).  
-Alox basisch, DC-Fertigplatten (Merck).
- Säulenchromatographie: -Kieselgel 0,05-0,2 mm (Merck).  
-Alox neutral und basisch (Woelm).

Trocknen der organischen Phase: Bei der Herstellung von Metallkomplexen wurde beim Aufarbeiten die organische Phase nicht wie üblich über Natrium- oder Magnesiumsulfat getrocknet, sondern durch vorgetrocknete Watte (über Nacht im Trockenschrank bei 120°C) filtriert.

Abkürzungen: RV = Rotationsverdampfer, HV = Hochvakuum  
RT = Raumtemperatur, DC = Dünnschichtchromatogramm

#### Qualität der verwendeten Lösungsmittel und Reagentien

- Methanol : absolut, puriss., FLUKA AG.
- Aethanol : absolut, puriss. Ph. Helv. V, ~99,8 Vol%, FLUKA AG.
- Benzol : zur Analyse, kristallisierbar, MERCK.
- Chloroform : zur Analyse, MERCK, mit 1% Aethanol stabilisiert, vor Gebrauch durch bas. Alox filtriert.
- Diaethylaether : puriss., über Natrium, FLUKA AG.
- Diisopropylaether : puriss., FLUKA AG., vor Gebrauch durch bas. Alox filtriert.
- Methylenechlorid und Methylacetat : vor Gebrauch durch bas. Alox filtriert.



- [1] Phosphorpentasulfid : purum, FLUKA AG.
- [2] Tetrahydrofuran : über Lithiumaluminiumhydrid destilliert.
- [3] Enamid 4<sup>20)</sup> : frisch sublimiert am HV (0,001 mm) bei 65°C.
- [4] Benzol : zur Analyse, MERCK, über Natriumhydrid destilliert.
- [5] Kaliumcarbonat : zur Analyse, MERCK.
- [6] Triäthylphosphit : pract., FLUKA AG, bei Normaldruck destilliert.
- [7] Triphenylphosphin : puriss., FLUKA AG.
- [8] Silberoxid : purum, FLUKA AG.
- [9] Butyrolactam : purum, FLUKA AG, destilliert bei 11 mm Wasserstrahlvakuum.
- [10] Cyanessigsäuremethylester : pract., FLUKA AG, destilliert bei 11 mm Wasserstrahlvakuum.
- [11] Methylenchlorid : frisch destilliert über Phosphorpentoxid und durch bas. Alox filtriert.
- [12] N-Aethyl-diisopropylamin : purum, FLUKA AG, bei Normaldruck unter Stickstoff über Natrium destilliert.
- [13] Nickel(II)-perchlorat-hexahydrat : purum, FLUKA AG.
- [14] Acetonitril : einmal über Phosphorpentoxid und einmal über wasserfreiem Kaliumcarbonat dest.
- [15] Kaliumcyanid : zur Analyse, MERCK.
- [16] Palladium(II)-nitrat-dihydrat : purum, FLUKA AG.
- [17] Ammoniumtetrachloroplatinat(II) : puriss., FLUKA AG.
- [18] Methylenchlorid : über Phosphorpentoxid frisch destilliert.
- [19] Entgasungsprozess : 1) Reaktionskolben mit geschlossenem, leicht gefettetem Schliffhahn an Vakuumlinie anschliessen.

- 2) Reaktionslösung mit flüssigem Stickstoff ausfrieren.
- 3) Bei gleicher Temperatur Schliffhahn öffnen und Reaktionskolben 10 min mit HV (0,001 mm) evakuieren.
- 4) Schliffhahn schliessen und Reaktionskolben auf RT erwärmen lassen.
- 5) Diesen Vorgang zweimal wiederholen.

- [ 20 ] Zink(II)-perchlorat-hexahydrat : purum, FLUKA AG.
- [ 21 ] Cadmium(II)-perchlorat : hergestellt aus Cadmium(II)-carbonat und Perchlorsäure, Präparat von B. Hardegger<sup>48</sup>).
- [ 22 ] Magnesium(II)-perchlorat-dihydrat : puriss. p.A., FLUKA AG.
- [ 23 ] Trifluoressigsäure : zur Analyse, MERCK, bei Normaldruck unter Stickstoff destilliert.
- [ 24 ] Kaliumbromid : zur Analyse, RIEDEL DE HAEN AG.
- [ 25 ] Acetonitril : puriss., FLUKA AG.
- [ 26 ] Nickel(II)-acetat : puriss., wasserfrei, BENDER-HOBEIN.
- [ 27 ] Lithiumhydroxid : wasserfrei, BENDER-HOBEIN.
- [ 28 ] Kupfer(II)-perchlorat-hexahydrat : purum, FLUKA AG.
- [ 29 ] Calcium(II)-perchlorat-tetrahydrat : purum, FLUKA AG.
- [ 30 ] Natrium-bis-trimethylsilyl-amid : hergestellt aus Hexamethyldisilazan und Natriumamid in Benzol<sup>55</sup>).



500 mg (3,29 mMol) Cyanaddukt 7<sup>20</sup>) und 732 mg (3,29 mMol) fein pulverisiertes Phosphorpentasulfid [1] wurden während 2 Std. unter Stickstoffatmosphäre in 25 ml Tetrahydrofuran [2] am Rückfluss gekocht. Nach dem Filtrieren des Reaktionsgemisches durch Celite, Waschen mit Methylenchlorid und Einengen am RV löste man den farblosen Rückstand wieder in Methylenchlorid und filtrierte durch 5g Kieselgel mit Essigester als Eluiermittel. Das Filtrat kristallisierte beim Absaugen des Lösungsmittels aus. Trocknen am HV ergab 517 mg farbloses Rohprodukt, das man aus Essigester und Cyclohexan kristallisierte. Die erste Kristallisation ergab 420 mg vom Smp. 124°C, aus der Mutterlauge kristallisierten 70 mg vom Smp. 122-123°C. Beide Kristallfraktionen waren im DC einheitlich. Ihre IR-Spektren waren mit jenem der Analysenprobe identisch. Ausbeute 490 mg Thiolactam 8 (89%).

Zur Analyse und Charakterisierung gelangte in einem andern Ansatz eine zweimal aus Essigester/Cyclohexan umkristallisierte und zweimal am HV (0,001 mm) bei 103°C sublimierte Probe vom Smp. 125-126°C.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$	ber.	C 57,13	H 7,19	N 16,66	S 19,06
	gef.	C 57,07	H 7,23	N 16,55	S 19,09

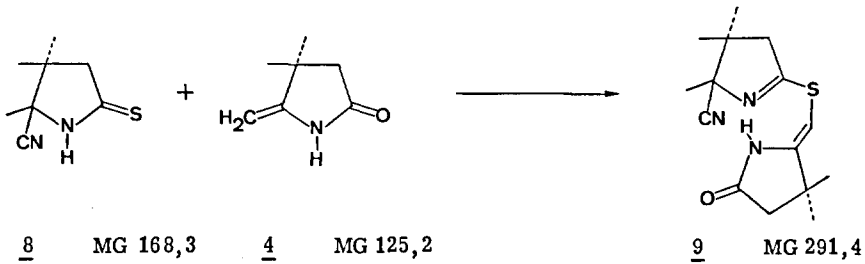
UV nm( $\epsilon$ )  
EtOH 269 (16 800)

IR  $\text{cm}^{-1}$   
CHCl<sub>3</sub> u.a. 3400<sup>m</sup>, 3140<sup>m</sup> (breit), 2230<sup>vW</sup>, 1500<sup>m</sup>, 1475<sup>S(S)</sup>, 1462<sup>S</sup>, 1440<sup>m</sup>, 1420<sup>w</sup>, 1392<sup>m</sup>, 1380<sup>m</sup>, 1373<sup>w</sup>, 1290<sup>w</sup>, 1165<sup>w</sup>, 1140<sup>S</sup>, 1120<sup>m</sup>, 1082<sup>m</sup>.

NMR ppm  
CDCl<sub>3</sub> 2,11(s/3H), 1,37(s/3H), 1,60(s/3H),  
(60 MHz) 2,56/2,85/2,89/3,17 (beinahe zum Singlett degeneriertes AB-System/J=17 Hz/2H), 9,0(s,breit/1H).

MS m/e  
200°C 169(12%), 168(100%/M<sup>+</sup>), 153(40%/M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 141(34%/M<sup>+</sup>-HCN), 135(11%), 128(14%), 126(30%/M<sup>+</sup>-HCN-CH<sub>3</sub>), 111(10%), 100(11%), 99(13%), 94(13%), 85(58%/C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>S), 67(15%), 58(14%/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S), 55(11%), 42(15%), 41(37%/C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N), 39(22%), 27(20%/HCN).

DC Kieselgel/Essigester  $R_f$  0,55



3,000 g (17,8 mMol) Thiolactam **8** und 3,000 g (24,0 mMol) frisch sublimiertes Enamid [**3**] **4** wurden unter Stickstoffatmosphäre in 90 ml Benzol [**4**] gelöst. Dann kühlte man im Eisbad auf 0°C, gab 4,800 g (19,8 mMol) festes Dibenzoylperoxid\* zu, entfernte das Eisbad und liess die homogene Lösung während 24 Stunden im Dunkeln bei Raumtemperatur stehen. Nun entfernte man das Benzol am Rotationsverdampfer bei 40°C, löste das Reaktionsprodukt in 90 ml Methylenchlorid, addierte 15 g (109 mMol) pulverisiertes, wasserfreies Kaliumcarbonat [**5**] und rührte 30 min. zur Neutralisation der entstandenen Benzoesäure. Darauf filtrierte man durch Celite, wusch mit cirka 150 ml Methylenchlorid und engte am Rotationsverdampfer ein. Die Kristallisation aus Methylenchlorid/Hexan ergab 4,356 g (84%) Kristalle vom Smp. 128-132°C (IR und NMR identisch mit Spektren der Analysenprobe). Die Mutterlauge (1,878 g) chromatographierte man an 95 g Kieselgel (Säulendimension: 2 x 60 cm, Laufmittel: Benzol/Essigester 1:1). Aus 548 mg eluiertem Produkt konnten nochmals 305 mg Kristalle vom Smp. 128-131°C gewonnen werden (IR identisch mit jenem der Analysenprobe). Ausbeute: 4,661 g entspricht 90% an DC-einheitlichem, bicyclischem Sulfid **9**.

Zur Analyse gelangte eine dreimal aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisierte und drei Tage am HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe vom Smp. 134-136°C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON}_3\text{S}$	ber.	C 61,84	H 7,27	N 14,42	S 11,00
	gef.	C 61,73	H 7,32	N 14,36	S 10,85

UV nm(ε) 255(15300), mit Schulter bei ca. 225(ca. 10'000)  
EtOH

IR  $\text{cm}^{-1}$  u.a. 3410<sup>w</sup>, 3200<sup>w</sup>, 2240/35<sup>vw</sup>(Doppelbande), 1725<sup>s</sup>, 1655<sup>s</sup>,  
1635<sup>m(s)</sup>, 1580<sup>s</sup>, 1463<sup>w</sup>,  
CHCl<sub>3</sub> 1428<sup>w</sup>, 1390<sup>w</sup>, 1380<sup>m</sup>, 1370<sup>m</sup>, 1348<sup>m</sup>, 1295<sup>s</sup>, 1150<sup>w</sup>, 1115<sup>m</sup>,  
1062<sup>m</sup>.

NMR ppm 1,08(s/3H), 1,33(s/3H), 1,36(s/6H), 1,50(s/3H), 2,43(s/2H),  
CDCl<sub>3</sub> 2,63/2,65(2"s"), degeneriertes AB-System/2H), 5,33(s/1H),  
(60 MHz) 8,6(s,breit/1H).

MS m/e 292(14%), 291(62%/M<sup>+</sup>), 276(23%/M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 259(21%),  
105°C 258(100%/M<sup>+</sup>-SH), 249(17%/M<sup>+</sup>-HCN-CH<sub>3</sub>), 235(13%), 217(14%),  
216(76%), 208(25%), 207(49%), 196(34%), 177(14%), 156(11%),  
128(14%), 113(14%), 112(10%), 95(18%), 94(11%), 81(12%).

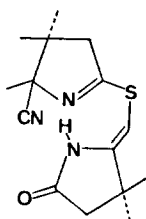
\*) Bei grösseren Ansätzen hat die Zugabe des Benzoylperoxids portionenweise zu erfolgen, da die Reaktion exotherm abläuft.

DC

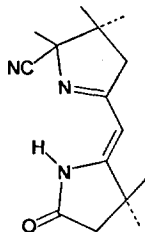
Kieselgel/Essigester

R<sub>F</sub> 0,4

Ein scharfes Vinylsinglett bei 5,33 ppm und scharfe Methylsinglette im Kernresonanzspektrum schliessen ein Diastereomerengemisch aus. Die angenommene Stereochemie ist willkürlich, doch scheint die hier gewählte aus sterischen Gründen die plausiblere zu sein.



9 MG 291,4



10 MG 259,4

5,247 g (18 mmol) bicyclisches Sulfid **9** wurden in 130 ml destilliertem Xylol gelöst, mit 13,1 ml (12,4 g, 75 mmol) Triäthylphosphit [6] versetzt und unter Stickstoffatmosphäre während 22 Std. am Rückfluss erhitzt (Oelbadtemp. 170°C). Dann kühlte man ab und entfernte das Xylol am Rotationsverdampfer, sowie das überschüssige Triäthylphosphit über Nacht am Hochvakuum (0,01 mm) bei 50°C. Das auskristallisierte Rohprodukt (5,230 g) wurde aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert. Man erhielt 3,819 g (82%) farblose Kristalle vom Smp. 126-127°C. Aus der Mutterlauge konnten nochmals 277 mg Kristalle vom Smp. 125-126°C gewonnen werden. Die IR-Spektren beider Kristallfraktionen waren identisch mit jenem der Analysenprobe. Ausbeute an DC-einheitlichem bicyclischem Cyanenamid **10**: 4,096 g entspricht 88%. Zur Analyse gelangte eine dreimal aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisierte und 3 Tage am HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe vom Smp. 127-128°C.

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O

ber.

C 69,46

H 8,16

N 16,21

gef.

C 69,37

H 8,16

N 16,16

UV nm(ε)

288(18100), mit Plateaubereich bei 330-350 nm (ε = 500)

EtOH

IR cm<sup>-1</sup>

CHCl<sub>3</sub>

u.a. 3200<sup>w</sup>(breit), 2240/30<sup>vw</sup>(Doppelbande), 1740<sup>s</sup>, 1720<sup>s</sup>, 1645<sup>s</sup>, 1560<sup>s</sup>, 1428<sup>m</sup>, 1392<sup>w</sup>, 1377<sup>w</sup>, 1370<sup>w</sup>, 1355<sup>m</sup>, 1315<sup>s</sup>, 1290<sup>m</sup>, 1262<sup>w</sup>, 1132<sup>s</sup>.

NMR ppm

CDCl<sub>3</sub>

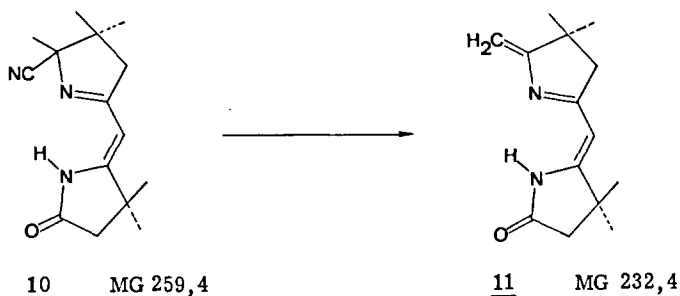
(60 MHz)

1,05(s/3H), 1,32(s/3H), 1,35(s/6H), 1,52(s/3H), 2,40(s/2H), 2,30/2,58/2,62/2,90(benahne zum Singlett degeneriertes AB-System/J=17 Hz/2H), 5,04(s/1H), 10,8(s,breit).

MS m/e 260(8%), 259(40%/M<sup>+</sup>), 245(17%), 244(100/M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>),  
120°C 232(5%/M<sup>+</sup>-HCN), 218(11%), 217(14%/M<sup>+</sup>-HCN-CH<sub>3</sub>),  
203(34%), 189(15%), 188(20%), 175(11%), 161(12%),  
150(12%), 135(14%/C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub> [ Ring B]), 120(10%).

DC Neutrales Alox / Benzol/Essigester/4:1 R<sub>f</sub> 0,55

Die Verbindung 10 ist auf Grund des Vergleichs des Smp., der UV-, IR- und NMR-Spektren mit dem von P. Wehrli<sup>20)</sup> beschriebenen, durch Addition von HCN an 11 gewonnenen Produkt identisch. Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei m/e 259 zu 40% (bei P. Wehrli M<sup>+</sup> nicht sichtbar). Basispeak ist das Fragment M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub> bei m/e 244.



1,000 g (3,86 mMol) Cyan-enamid 10 wurden unter Stickstoffatmosphäre mit 23 ml (11,6 mMol) einer 0,505 molaren Lösung von Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol versetzt und während 90 min. am Rückfluss erhitzt. Dann verdünnte man das abgekühlte Reaktionsprodukt mit 200 ml Benzol und schüttelte 4x gegen 200 ml gesättigte, wässrige Kochsalzlösung, trocknete über Magnesiumsulfat und engte am Rotationsverdampfer (50°C) ein. Das spontan auskristallisierte Rohprodukt wurde aus warmem Benzol/Hexan umkristallisiert. Das erste Kristallisat lieferte 772 mg (86%) vom Smp. 156-158°C (IR und NMR identisch mit Spektren der Analysenprobe). Das zweite Kristallisat ergab 78 mg vom Smp. 156-157°C (IR identisch mit jenem der Analysenprobe). Ausbeute an DC-einheitlichem, bicyclischem Enamid 11: 850 mg (95%).

Zur Analyse gelangte eine zweimal aus Benzol/Hexan umkristallisierte und 3 Tage am HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe vom Smp. 157-158°C.

C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	ber.	C 72,38	H 8,68	N 12,06
	gef.	C 72,33	H 8,67	N 11,96

UV nm(ε)	223(8700), 252(5900), 262(6300), 273(6100), <u>320(14500)</u> ,
EtOH	340(11400/S), 357(8000/S), 375(5100/S).

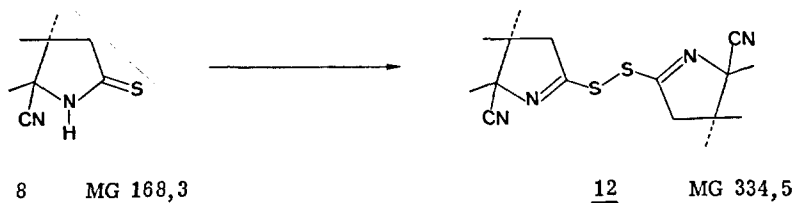
IR cm <sup>-1</sup>	3200 <sup>w</sup> (breit), 1740 <sup>s</sup> (s), 1720 <sup>s</sup> , 1650 <sup>s</sup> , 1632 <sup>s</sup> , 1597 <sup>w</sup> , 1528 <sup>s</sup> ,
CHCl <sub>3</sub>	1462 <sup>w</sup> , 1446 <sup>w</sup> , 1428 <sup>m</sup> , 1390 <sup>w</sup> , 1365 <sup>w</sup> , 1355 <sup>w</sup> , 1313 <sup>s</sup> , 1290 <sup>s</sup> , 1275 <sup>m</sup> , 1149 <sup>m</sup> , 1130 <sup>m</sup> , 860 <sup>w</sup> .

NMR ppm	1,19(s/6H), 1,33(s/6H), 2,40(s/2H), 2,61(s/2H),
CDCl <sub>3</sub>	4,53(s/1H), 5,09(d/J=3 Hz/2H), 10,5(s breit/1H).
(60 MHz)	
MS m/e	233(11%), 232(67%/M <sup>+</sup> ), 218(16%), 217(100%/M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> ),
65°C	202(3%/M <sup>+</sup> -2CH <sub>3</sub> ), 189(4%), 148(10%), 133(13%).
DC	Neutrales Alox / Benzol/Essigester/4:1 R <sub>f</sub> 0,6

Der direkte Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren dieses Reaktionsprodukts mit dem von R. Scheffold<sup>19)</sup> erstmals beschriebenen Enamid 11 zeigt die Identität des Materials.

Wie von W. Huber<sup>29)</sup> festgehalten wurde, induzieren Spuren von Säure (Tri-fluoressigsäure) eine Aequilibration des exocyclischen Enamids 11 zum endocyclischen Isomeren, wobei das Gleichgewicht bei RT ungefähr bei 1:1 liegt. Es ist möglich, dass diese Tautomerisierung Beobachtungen zu erklären vermag, wonach es schwierig ist, aus Mutterlaugenmaterial durch Kristallisation reines Lactam 11 zu gewinnen.

R. Scheffold<sup>19)</sup> hat mit einer Verdünnungsreihe im IR-Spektrum gezeigt, dass 11 eine cis-Konfiguration aufweist.

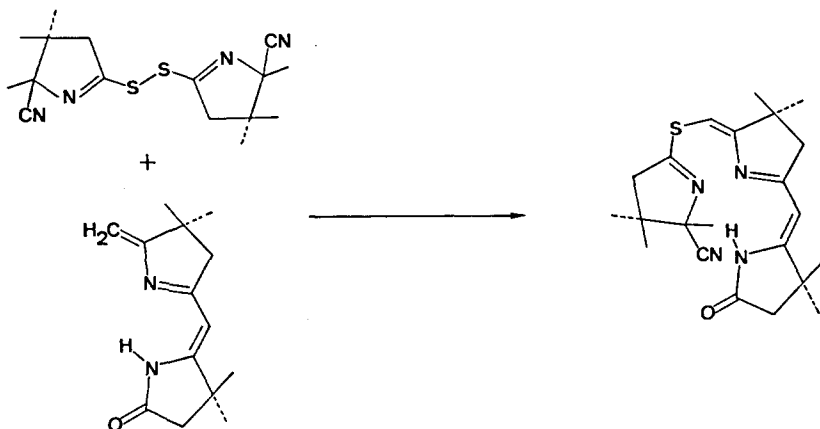


23,3 g (138,5 mMol) Thiolactam 8 und 78 g (565 mMol) fein pulverisiertes, wasserfreies Kaliumcarbonat [5] versetzte man mit 100 ml tert.-Butanol und 50 Benzol. Eine Lösung von 16,8 g (69,3 mMol) Benzoylperoxid in 100 ml Benzol liess man innerhalb einer Stunde in den unter Stickstoff stehenden, mit Eiswasser gekühlten Reaktionskolben tropfen und rührte anschliessend bei RT über Nacht. Dann filtrierte man durch Celite und wusch gut nach mit Benzol. Einengen am RV ergab 23,2 g Rohprodukt, das man in wenig Methylenchlorid löste und aus Hexan kristallisierte. Das erste Kristallisat ergab 18,76 g vom Smp. 120°C. Aus der Mutterlauge kristallisierten nochmals 2,50 g vom Smp. 119-120°C. Ausbeute: 21,26 g entspricht 92% Disulfid 12 \*). Das IR-Spektrum des ersten Kristallisates ist identisch mit jenem der Analysenprobe von P. Wehrli<sup>20)</sup>.

\*) Experiment von Y. Yamada, der die Vorschrift von P. Wehrli<sup>20)</sup>, welcher die Charakterisierung durchgeführt hatte, verbesserte.

IR  $\text{cm}^{-1}$  u.a. 2240<sup>W</sup>, 1585<sup>S</sup>, 1470<sup>W</sup>, 1452<sup>W</sup>, 1395<sup>W</sup>, 1380<sup>m</sup>, 1290<sup>m</sup>,  
 CHCl<sub>3</sub> 1150<sup>W</sup>, 1113<sup>m</sup>, 1100<sup>W</sup>, 1080<sup>W</sup>, 1068<sup>W</sup>, 1050<sup>S</sup>.

DC Kieselgel/Benzol/Essigester/4:1  $R_f$  0,4



12 MG 334,5      11 MG 232,4

13 MG 398,6

5,783 g (24,8 mMol) bicyclisches Enamid 11 wurden unter Argon in 70 ml Benzol und 45 ml tert.-Butanol gelöst. Dann addierte man 30,6 ml (24,8 mMol) einer 0,81 molaren Lösung von Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol. Die gelbe Lösung wurde nun mit 8,30 g (24,8 mMol) Disulfid 12 versetzt und 5 1/2 Stunden bei RT gerührt, wobei eine Verfärbung nach orange stattfand. Nun verdünnte man die Reaktionslösung mit 400 ml Benzol, schüttelte 3x gegen 250 ml Eiswasser (Farbe der organischen Phase wechselte wieder nach gelb) und 2x gegen gesättigte, eisgekühlte Kochsalzlösung. Die Benzolphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und am RV eingedampft. Das über Nacht am HV getrocknete, gelbe Öl (12 g) chromatographierte man an 600 g basischem Alox (Aktivität II, Säulendimensionen: 4,2 x 50 cm). Mit Chloroform eluierte man hellgelbes Material (DC, bas. Alox/CHCl<sub>3</sub>/gelber Fleck bei  $R_f$  0,55), das beim Absaugen des Lösungsmittels am RV durchkristallisierte (6,20 g) (das dunkler gefärbte Nebenprodukt 20), im DC mit  $R_f$  0,3, blieb auf der Säule). Kristallisation aus Methylenchlorid/Cyclohexan lieferte 4,392 g (45%) gelbe, DC-einheitliche Kristalle von 13, Smp. 157-158°C. Diese zeigen folgende Eigenschaften:

DC bas. Alox / Chloroform / Essigester / 20:1  $R_f$  0,55

UV (rel. Int.) 275(1,04), 294(0,59/S), 358(1,01).

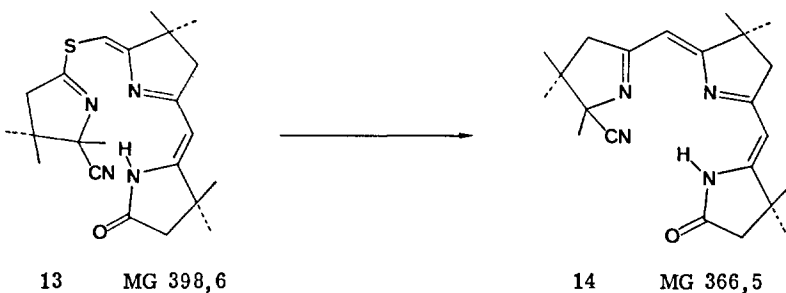
EtOH



IR $\text{cm}^{-1}$	u.a. 3220 <sup>W</sup> (breit), 3060 <sup>W</sup> , 2230 <sup>VW</sup> , 1735 <sup>S</sup> , 1720 <sup>S</sup> , 1638 <sup>S</sup> , 1570 <sup>S</sup> , 1517 <sup>S</sup> , 1320 <sup>m</sup> , 1290 <sup>S</sup> , 1150 <sup>m</sup> , 1135 <sup>S</sup> , 1067 <sup>S</sup> .
NMR ppm	1,08(s/3H), 1,23(s/6H), 1,33(s/9H), 1,48(s/3H), 2,37(s/2H),
CDC1 <sub>3</sub>	2,62(s, verbreitert/4H), 5,08(s/1H), 6,17(s/1H), 10,7(breit,1H),
(60 MHz)	(Cyclohexan-Singlett bei 1,41 ppm).

Die oben aufgeführten spektroskopischen Daten von 13 stimmen mit den von P. Wehrli<sup>20)</sup> beschriebenen überein.

In zwei analog durchgeführten Ansätzen erhielt L. Ellis<sup>30)</sup> nach dem hier beschriebenen Vorgehen 40% kristallines Produkt vom Smp. 156-158°C. Die Chromatographie der aus diesen Ansätzen stammenden Mutterlaugen und anschließende Kristallisation sowie Wiederholung dieser beiden Operationen ergaben insgesamt weitere 11% des gewünschten Produktes. Die Gesamtausbeute nach diesem Vorgehen betrug 51% (Identifikation der einzelnen Kristallisate durch IR-Spektren).



2,526 g (6,34 mMol) tricyclisches Sulfid 13, 3,144 g (12 mMol) Triphenylphosphin [7] und 2,50 g (7,57 mMol) Triphenylphosphin-bortrifluorid-addukt (Herstellung siehe unten) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 50 ml Benzol 3 Std. am Rückfluss erhitzt (ein Teil des Reagensgemisches bleibt dabei in ölgiger Form ungelöst). Nach dem Abkühlen des nunmehr orangen Reaktionsgemisches wurden 5 g (36 mMol) Kaliumcarbonat und 15 ml Wasser zugegeben und 30 min bei RT gerührt. Nun wurde die Benzolphase 3x mit Wasser gewaschen und über Nacht über Natriumsulfat getrocknet. Zur Abtrennung des überschüssigen Triphenylphosphins und des Triphenylphosphinsulfids schickte man die benzolische Lösung (ca. 100 ml) durch eine Säule von 50 g Kieselgel (Säulendimensionen: 3 x 14 cm, mit Benzol aufgeschlämmt) und eluierte solange mit Benzol, bis diese beiden Verbindungen vollständig entfernt waren. Die dabei sehr langsam wandernde gelbe Zone des Reaktionsproduktes eluierte man anschließend mit Benzol/Essigester 1:1. 2,286 g oranges Rohprodukt lieferte nach Kristallisation aus Aether/Cyclohexan (1:10) 1,420 g gelbe Kristalle vom Smp. 170-172°C. Aus der Mutterlauge erhielt man weitere 300 mg vom Smp. 170-171°C. Ausbeute: 1,720 g (74%) tricyclisches Cyan-enamid 14 \*).

\*) Versuch von Y. Yamada nach einer leicht abgeänderten Vorschrift von P. Wehrli<sup>20)</sup>, welcher die Charakterisierung durchführte.

Das IR-Spektrum der ersten Kristallisation ist identisch mit jenem der Analysenprobe von P. Wehrli<sup>20)</sup>.

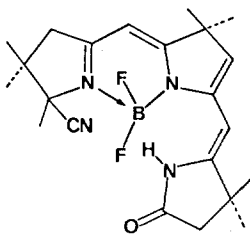
IR  $\text{cm}^{-1}$  u.a. 3200<sup>w</sup> (breit), 2230<sup>w</sup>, 1740<sup>s</sup>, 1720<sup>s</sup> (s), 1640<sup>s</sup>, 1620<sup>s</sup>,  
 CHCl<sub>3</sub> 1560<sup>m</sup>, 1500<sup>s</sup>, 1450<sup>m</sup>, 1327<sup>m</sup>, 1300<sup>s</sup>, 1130<sup>s</sup>.

L. Ellis<sup>30)</sup> erreichte nach dem oben beschriebenen Entschwefelungsverfahren eine Ausbeute von 80% (Identifikation durch IR-Spektren).

Darstellung von Triphenylphosphin-bortrifluorid-addukt<sup>30)</sup>:

64,0 g (0,244 Mol) Triphenylphosphin [7] löste man in 100 ml Diäthyläther (puriss., absolut, über Natrium, FLUKA AG). Diese Lösung addierte man zu einer Lösung von 33,4 g (0,235 Mol) frisch destilliertem Bortrifluorid-äthylätherat in 100 ml Diäthyläther (puriss., absolut, über Natrium, FLUKA AG). Den während den ersten 10 min. gebildeten Niederschlag filtrierte man ab (Nutsche) und wusch gut mit Aether nach. Nach dem Trocknen am HV erhielt man 4,6 g (6%) weisses Pulver.

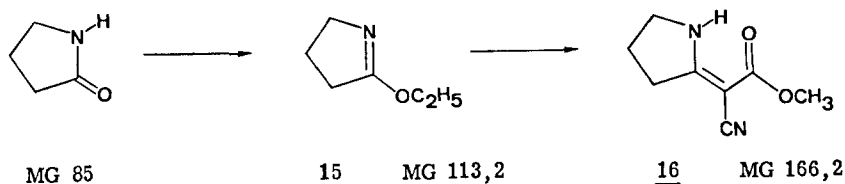
Anmerkung: Bei analog durchgeführten Ansätzen nach obiger Vorschrift machte L. Ellis<sup>30)</sup> die entscheidende Beobachtung, dass die Herstellungsweise des zur Entschwefelung von 13 notwendigen Triphenylphosphin-bortrifluorid-addukts von grösster Bedeutung ist. Es hatte sich nämlich gezeigt, dass man beim weiteren Einengen des Filtrates bei der Darstellung dieses Adduktes viel mehr weisses kristallines Material erhalten kann (im oben beschriebenen Ansatz 49 g). Wurde nun dieses Material als Reagens für die Entschwefelung von 13 eingesetzt, so sank die Ausbeute an entschwefeltem Produkt 14 auf ca. 20%. Als Konkurrenzprodukt entstand ein Difluorborkomplex, der wegen seines DC-ähnlichen Verhaltens nur durch fraktionierte Kristallisation aus Aether/Cyclohexan von 14 getrennt werden konnte. Diese neue Verbindung lässt sich UV-spektroskopisch durch eine breite Bande bei 300nm erkennen (14 hat dort keine Absorptionsbande). Das IR-Spektrum des Difluorborkomplexes unterscheidet sich vom tricyclischen Cyan-enamid 14 durch neue Banden bei 3410<sup>m</sup>, 1670<sup>s</sup>, 1420<sup>s</sup>, 1395<sup>s</sup> und 962<sup>m</sup>  $\text{cm}^{-1}$ . Dieser Komplex zeigte folgende Eigenschaften:



C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> ON <sub>4</sub> BF <sub>2</sub>	ber.	C 63,77	H 7,06	N 13,52	F 9,17
	gef.	C 63,68	H 7,08	N 13,47	F 8,92

MG	ber.	414	gef.	455
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$				
UV	nm( $\epsilon$ )	231(11300), 300(14000), 345(11400/S), 364(15200), EtOH 420(2500/S).		
IR	$\text{cm}^{-1}$	u.a. $3410^{\text{W}}$ , $1720^{\text{S}}$ , $1670^{\text{S}}$ , $1610^{\text{W}}$ , $1570^{\text{S}}$ (S), $1558^{\text{S}}$ , $1510^{\text{W}}$ , $\text{CHCl}_3$ $1460^{\text{W}}$ (S), $1420^{\text{S}}$ , $1395^{\text{S}}$ , $1358^{\text{m}}$ , $1280^{\text{m}}$ , $1172^{\text{m}}$ , $962^{\text{m}}$ .		
NMR	ppm	1,06(s/3H), 1,30(s/6H), 1,39(s/9H), 1,79 (s verbreitert/3H), $\text{CDCl}_3$ 2,39(s/2H), 2,5-3,7(m/2H), 5,2-5,7(m/3H), 8,04(s breit/0,7H).		
MS	m/e	414(15%/M <sup>+</sup> ), 200°C 399(13%/M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> ), 394(4%/M <sup>+</sup> -HF), 379(100%/M <sup>+</sup> -HF-CH <sub>3</sub> ), 359(1,3%/M <sup>+</sup> -2HF-CH <sub>3</sub> ), 329(2,6%/M <sup>+</sup> -2HF-3CH <sub>3</sub> ).		

Der "enaminierte"  $\text{BF}_2$ -Komplex konnte durch zweitägiges Kochen in einer 1-N Lösung von Trifluoressigsäure in Methanol in das gewünschte Cyan-enamid 14 überführt werden.



135 g (0,71 Mol) Triäthylxoniumtetrafluorborat<sup>32)</sup> wurden unter  $\text{N}_2$  in 700 ml Methylenchlorid [11] gelöst und in einem unter  $\text{N}_2$  stehenden 2-Liter-Dreihalskolben vorgelegt. Dann kühlte man im Eisbad auf  $0^\circ\text{C}$  und addierte 100 ml einer Lösung von 45 g (0,53 Mol) frisch destilliertem Butyrolactam [9] in Methylenchlorid [11] tropfenweise unter starkem Rühren mit mechanischem Motor. Es wurde 4 Std. bei RT gerührt und über Nacht im Kühlschrank bei  $-20^\circ\text{C}$  stehen gelassen. Anderntags fügte man 300 ml einer 5 molaren, eisgekühlten, wässrigen Kaliumcarbonatlösung (ca. 2 Moläquivalente bez.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OBF}_4$ ) zu und schüttelte schnell aus. Dabei fiel farbloses Kaliumtetrafluorborat aus. Das Reaktionsgemisch filtrierte man durch Celite und wusch die Methylenchloridphase einmal mit Eiswasser. Einengen am RV ergab ein gelbes Öl (93 g). Durch Vakuumdestillation bei 11 mm ( $T = 35-36^\circ\text{C}$ ) gewann man 41,5 g (70%) farblosen flüssigen Lactimäther 15.

Das IR-Spektrum von 15 zeigte eine starke Bande bei  $1645 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ), dafür keine Banden des Eduktes ( $3440^{\text{m}}$ ,  $1690^{\text{S}}$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Ein Gemisch von 39,5 g (0,35 Mol) frisch destilliertem Lactimäther 15 und 138 g (1,4 Mol) Cyanessigsäuremethylester [10] erhitzte man 24 Std. bei  $100^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$ . Beim Abkühlen im Ölbad kristallisierte das Produkt aus. Nach der



stand (746 mg) bei 50°C am HV (0,001 mm) und erhielt 726 mg Cyan-enamin 5 vom Smp. 69-75°C. Ausbeute: 93% (DC-einheitlich)\*).

C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	ber.	C 66,64	H 7,46	N 25,91
	gef.	C 66,38	H 7,46	N 25,69

UV nm(ε) 265(20300).  
EtOH

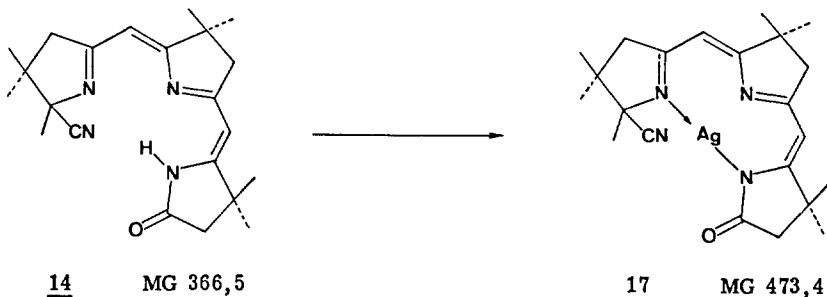
IR cm<sup>-1</sup> u.a. 3450<sup>m</sup>(s), 3435<sup>m</sup>, 2190<sup>s</sup>, 1620<sup>s</sup>, 1458<sup>w</sup>, 1440<sup>w</sup>, 1430<sup>w</sup>,  
CHCl<sub>3</sub> 1362<sup>w</sup>, 1310<sup>m</sup>, 1294<sup>m</sup>, 1060<sup>w</sup>.

NMR ppm 1,7-2,3(m/2H), 2,4-3,0(m/2H), 3,3-3,65(m/2H),  
CDCl<sub>3</sub> 3,70 und 4,00(2 triplettoid verbreiterte s/J < 1 Hz/je ca. 0,5H),  
(60 MHz) 5,7(s breit/1H).

MS m/e 109(8%), 108(89%/M<sup>+</sup>), 107(100%), 80(46%), 67(12%), 66(12%),  
200°C 54(12%), 53(24%), 52(17%), 42(34%), 41(23%), 39(17%).

DC bas. Alox/Essigester R<sub>f</sub> 0,55

Das Cyan-enamin 5 liegt in Lösung als 1:1 cis/trans Gemisch vor, was aus den zwei verschiedenen Vinylprotonensignalen des Kernresonanzspektrums (3,70 und 4,00 ppm, je 0,5 H) hervorgeht (vgl. H. Gschwend<sup>33</sup>).



400 mg (1,09 mMol) tricyclisches Cyan-enamid 14 wurden in 10 ml Benzol unter Stickstoffatmosphäre gelöst und mit 464 mg (2 mMol) Silberoxid [8] versetzt. Man rührte eine Stunde bei RT. Das DC (bas. Alox, Benzol/AcOEt/9:1) des heterogenen Reaktionsgemisches zeigte einen orangen Fleck bei R<sub>f</sub> ~ 0,4. Man filtrierte durch Celite, wusch gut nach mit Benzol und engte am RV ein. Die Kristallisation des orangen Rohproduktes (619 mg) aus Benzol/Hexan lieferte 450 mg orange Kristalle. Aus der Mutterlauge gewann man noch weitere 57 mg.

\*) Verbesserung der Vorschrift von D. Miljkovic<sup>34</sup>).

Ausbeute: 507 mg (98%) tricyclischer Silber(I)-Komplex 17. Die UV- und IR-Spektren beider Kristallisate waren praktisch identisch mit den Spektren der nochmals umkristallisierten Probe. Letztere zeigte folgende spektroskopische Daten:

UV	nm(ε)	274(23000/S), 284(32100), 307(7000/S), 322(4700),
EtOH		414(14200/S), <u>440(19200)</u> , 467(13200/S).
IR	cm <sup>-1</sup>	u. a. 2225 <sup>VW</sup> , 1710 <sup>m</sup> , 1600 <sup>m</sup> , 1535 <sup>S</sup> , 1510 <sup>S</sup> , 1487 <sup>S</sup> , 1460 <sup>W</sup> ,
CCl <sub>4</sub>		1425 <sup>W</sup> , 1390 <sup>W</sup> , 1384 <sup>W</sup> , 1370 <sup>m</sup> , 1350 <sup>S</sup> , 1297 <sup>m</sup> , 1273 <sup>m</sup> , 1220 <sup>S</sup> , 1197 <sup>S</sup> , 1150 <sup>m</sup> , 1125 <sup>S</sup> .

Zur Analyse, NMR- und MS-Aufnahme gelangte eine zweimal aus Benzol/Hexan (1:20) umkristallisierte und 12 Std. am HV (0,001 mm) bei RT und 12 Std. am HV (0,001 mm) bei 80°C getrocknete Probe (D. Miljkovic<sup>34</sup>).

MG (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ber. 473 gef. 486

C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> OAg	ber.	C 56,42	H 6,39	N 11,58	Ag 22,30
+0,12 MolHexan	gef.	C 56,43	H 6,38	N 11,61	Ag 22,28

NMR ppm  
CDCl<sub>3</sub> 1,06(s/3H), 1,29/1,31(2s/6H), 1,37/1,39(2s/6H),  
1,44(s/3H), 1,82(s/3H), 2,28(s/2H), 2,70(s/2H),  
2,58 und 3,10(AB-System/J=16 Hz/2H), 5,00(s/1H),  
5,10(s/1H) (vgl. Fig. 1)

MS m/e  
200°C 475(7%), 474(25%/M<sup>+</sup>/Ag<sup>109</sup>), 473(7%), 472(25%/M<sup>+</sup>/Ag<sup>107</sup>),  
459(17%), 457(17%/M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>/Ag<sup>107</sup>),  
447(17%), 445(18%/M<sup>+</sup>-HCN/Ag<sup>107</sup>),  
432(15%), 430(18%/M<sup>+</sup>-HCN-CH<sub>3</sub>/Ag<sup>107</sup>),  
401(30%),  
366(29%/M<sup>+</sup>-Ag+H), 351(32%/M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>-Ag+H), 339(40%/M<sup>+</sup>-HCN-  
Ag+H), 325(25%), 324(100%/M<sup>+</sup>-HCN-CH<sub>3</sub>-Ag+H),  
309(10%/M<sup>+</sup>-HCN-2CH<sub>3</sub>-Ag+H),  
294(8%/M<sup>+</sup>-HCN-3CH<sub>3</sub>-Ag+H),  
257(10%), 215(10%), 149(26%).

Das Elektronenspektrum des Silberkomplexes weist gegenüber dem freien tricyclischen Liganden 14 zwei stark bathochrom verschobene Absorptionsmaxima bei 284 nm und bei 440 nm auf. Das Infrarotspektrum in Tetrachlorkohlenstoff ist durch eine intensive, nach kleineren Wellenzahlen verschobene Amidbande bei 1710 cm<sup>-1</sup>, sowie durch die Streckschwingungen der Doppelbindungen des Chromophors bei 1600, 1535, 1510 und 1487 cm<sup>-1</sup> charakterisiert. Im Kernresonanzspektrum (Fig. 1) befinden sich die beiden Vinylprotonen am C-5 und am C-10 im Vergleich zum freien Liganden 14 bei höherem Felde (zwei scharfe Signale bei 5,00 und 5,10 ppm). Die Methylenprotonen am C-3 erscheinen als AB-System (J = 16 Hz) bei 2,58 und 3,10 ppm. Das Massenspektrum zeigt die zwei erwarteten gleichstarken Molekülionenpeaks M<sup>+</sup> der beiden natürlichen Silberisotopen Ag<sup>107</sup> und Ag<sup>109</sup> bei m/e 472 und 474(25%). Der Basispeak bei m/e 324 stammt vom Fragment (M<sup>+</sup>-HCN-CH<sub>3</sub>-Ag+H).

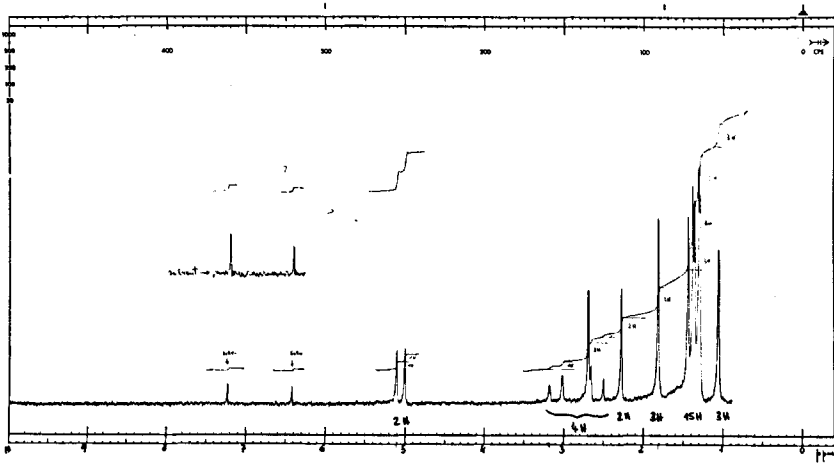
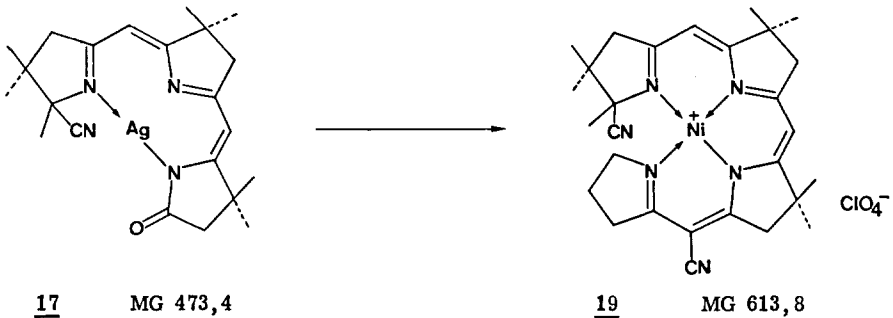


Fig. 1



1,000 g (2,11 mMol) tricyclischer Silber(I)-Komplex **17** wurden unter Stickstoffatmosphäre in 11 ml (1,1 mMol) einer 0,1 molaren Lösung von N-Aethyl-diisopropylamin **12** in Methylchlorid **11** gelöst. Dann versetzt man die rote Lösung mit 4 ml (4 mMol, 25% Ueberschuss bezüglich **17** und Base) einer 1 molaren Lösung von Triäthylxoniumtetrafluorborat **32** in Methylchlorid **11** und rührte 3 Std. im Dunkeln bei RT. Dem nun gelbbraunen Reaktionsgemisch entnahm man eine IR-Probe. Das Spektrum zeigte keine Amid-Bande des Silberkomplexes **17** bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  mehr, dafür starke Banden des entstandenen Iminoesters bei  $1490$  und  $1550\text{ cm}^{-1}$ , sowie eine mittelstarke Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Nun addierte man 865 mg (8 mMol, 100% Ueberschuss bezüglich Triäthylxoniumtetrafluorborat) festes, frisch sublimiertes Cyan-enamin **5** und rührte unter  $\text{N}_2$  im Dunkeln 68 Std. bei RT, wobei ein Farbwechsel nach orange stattfand. Das

Kondensationsgemisch versetzte man mit 1,5 g (11 mMol) fein pulverisiertem, wasserfreiem Kaliumcarbonat [5] und 1,5 g (26 mMol) Natriumchlorid und rührte 30 min. bei RT. Dann addierte man 10 ml Wasser und rührte nochmals 10 min. Nun verdünnte man das Reaktionsgemisch mit Methylenchlorid, filtrierte durch Watte in einen Scheidetrichter und wusch mit Methylenchlorid gut nach. Nach dreimaligem Schütteln gegen 30 ml gesättigte, wässrige Natriumchloridlösung wurde die organische Phase durch getrocknete Watte filtriert und am RV vollständig eingengt. Das UV/VIS-Spektrum dieses Rohproduktes zeigte folgende charakteristische Absorptionsbandenmaxima des freien tetracyclischen Liganden 21:

UV nm 310(0,95), 420(1,00)  
 EtOH nach Zugabe von 1 Tropfen CF<sub>3</sub>COOH pro 3 ml Messlösung  
 500(1,51), 544(1,17) (rel. Int. bezogen auf ε<sub>420 nm</sub>)

Nun wurde dieser orange Rückstand mit 3,66 g (10,0 mMol) Nickel(II)-perchlorat-hexahydrat [13], gelöst in 50 ml Acetonitril [14], versetzt und 10 min. unter N<sub>2</sub> bei RT gerührt. Der nach braun umgeschlagenen Lösung gab man 645 mg (5 mMol) N-Aethyldiisopropylamin [12] zu und rührte weitere 10 min. Zur Aufarbeitung wurde das Acetonitril am RV abgesaugt, der Rückstand in ca. 100 ml Methylenchlorid gelöst und 3x gegen 50 ml 0,1 molare wässrige Perchlorsäurelösung geschüttelt. Filtration der organischen Phase durch getrocknete Watte und Entfernen des Lösungsmittels am RV ergab 1,960 rotbraunes Rohprodukt. Die Lage der Absorptionsmaxima (270, 323 und 468 nm) im UV/VIS-Spektrum stimmte mit jener im Spektrum des kristallinen Nickel(II)-Komplexes 19 überein (Maxima bei 270 nm ist jedoch intensiver, vermutlich infolge der Beimengung von Ring D - Cyan-enamin 5). Nun wurde an 150 g Kieselgel (3% Kaliumperchlorat enthaltend\*), Säulendurchmesser 27 mm, Säulenhöhe 520 mm, aufgezogen mit Methylenchlorid/Methanol 20:1 chromatographiert. Die Substanz wurde mit Methylenchlorid aufgetragen und die rotbraune Hauptfraktion mit Methylenchlorid/Methanol 20:1 eluiert. Filtration durch G4-Nutsche, Absaugen der Lösungsmittel am RV und Kristallisation des in einigen Tropfen Methylenchlorid gelösten Materials aus 70 ml Methylacetat lieferte 845 mg DC-einheitliche, rotbraune Kristalle, deren IR- und UV/VIS-Spektren identisch waren mit den Spektren der Analysenprobe. Die Mutterlauge wurde wie oben an 50 g Kieselgel (Säulendimensionen: 22x310 mm) chromatographiert. Die Kristallisation ergab weitere 35 mg Kristalle.

Ausbeute: 880 mg (68%) tetracyclischer Nickel(II)-Komplex 19.

Zur Analyse gelangte eine dreimal aus Methylenchlorid/Methylacetat umkristallisierte und 15 Tage am HV (0,001 mm) bei 110°C getrocknete Probe (aus Ansatz von Y. Yamada 35)).

C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>ClNi ber. C 54,72 H 5,78 N 13,52  
 + 0,1 Mol C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> gef. C 54,91 H 5,86 N 13,32

UV nm(ε) 270(16000), 310(13700/S), 323(17100), 467(15600).  
 EtOH (vgl. Fig. 2).

IR cm<sup>-1</sup> u.a. 2220<sup>m</sup>, 1630<sup>w</sup>, 1614<sup>w</sup>, 1588<sup>s</sup>, 1549<sup>m</sup>, 1515<sup>s</sup>, 1492<sup>s</sup>,  
 CHCl<sub>3</sub> 1460<sup>w</sup>, 1450<sup>w</sup>, 1420<sup>w</sup>, 1393<sup>w</sup>, 1388<sup>w</sup>, 1370<sup>m</sup>, 1310<sup>m</sup>,  
 1290<sup>m</sup>, 1162<sup>w</sup>, 1125<sup>s</sup>, 1090<sup>s</sup> (breit) (vgl. Fig. 3).

\*) Man vermischte das Kieselgel (150 g) mit 4,5 g fein pulverisiertem Kaliumperchlorat. Spätere Ansätze zeigten, dass dieser Perchlorat-Zusatz nicht notwendig ist.



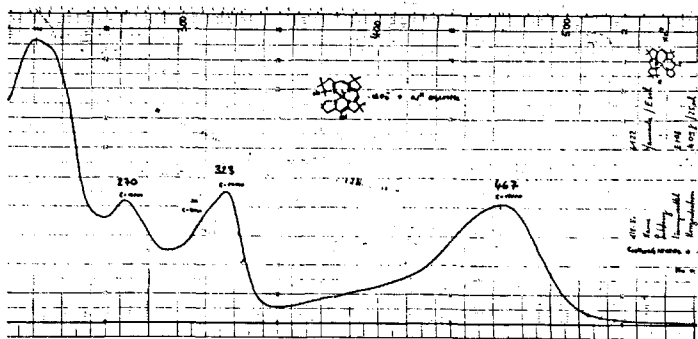


Fig. 2

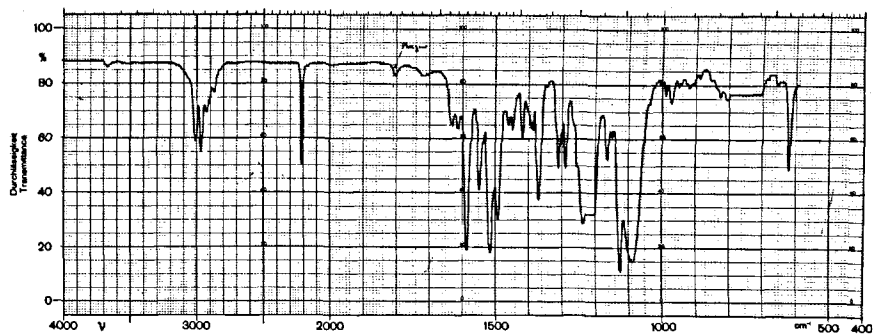


Fig. 3

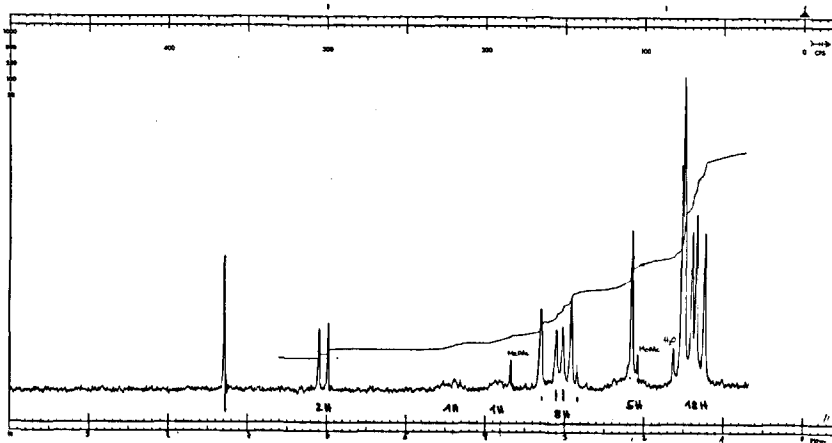


Fig. 4

NMR ppm  $1,23(s/3H)$ ,  $1,33(s/3H)$ ,  $1,39(s/3H)$ ,  $1,49/1,52(2s/9H)$ ,  
 $CDCl_3$   $1,9-2,5(m)$ , überlagert von  $CH_3-s$  bei  $2,14$ / insgesamt  $5H$ ,  
 $2,7-3,5(CH_2-s$  bei  $2,91$ ;  $CH_2-s$  bei  $3,29$ ;  $CH_2-AB$ -System  
bei  $2,93$  und  $3,19(J=18Hz)$ ;  $m$  im Untergrund/ insgesamt  $8H$ ,  
 $3,7-4,0(m/1H)$ ,  $4,3-4,6(m/1H)$ ,  
 $5,97(s/1H)$ ,  $6,09(s/1H)$ .  
 $MeOAc$ -Singlette bei  $2,07$  und  $3,67$  ppm (je ca.  $0,3H$ ).  
Schwaches  $H_2O$ -Signal bei  $1,63$  ppm (vgl. Fig. 4).

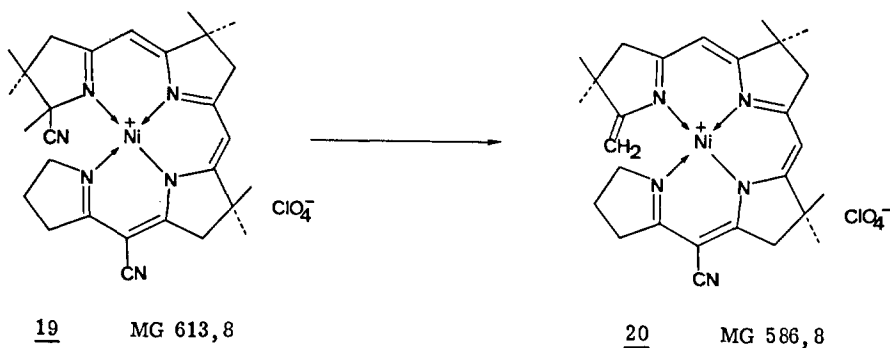
MS m/e  $512(2\%/M^+-HClO_4)$ ,  
 $497(7\%/M^+-HClO_4-CH_3)$ ,  
 $488(6\%)$ ,  $487(10\%)$ ,  $486(12\%)$ ,  $485(16\%/M^+-HClO_4-HCN)$ ,  
 $475(5\%)$ ,  $474(10\%)$ ,  $473(20\%)$ ,  $472(45\%)$ ,  $471(42\%)$ ,  
 $470(100\%/M^+-HClO_4-HCN-CH_3)$ ,  
 $457(8\%)$ ,  $455(6\%/M^+-HClO_4-HCN-2CH_3)$ ,  
 $443(5\%)$ ,  $442(11\%)$ ,  $441(12\%)$ ,  $440(32\%/M^+-HClO_4-HCN-3CH_3)$ ,  
 $425(6\%/M^+-HClO_4-HCN-4CH_3)$ ,  
 $410(10\%/M^+-HClO_4-HCN-5CH_3)$ ,  
 $395(4\%/M^+-HClO_4-HCN-6CH_3)$ .

DC Kieselgel/Methylenchlorid/Methanol 10:1  $R_f$  0,4

Der gegenüber dem tricyclischen Silberkomplex 17 um eine Doppelbindung erweiterte Chromophor weist langwelligere Absorptionsbandenmaxima ( $323$  und  $467$  nm) im Elektronenspektrum (Fig. 2) auf. Das Infrarotspektrum (Fig. 3) zeigt die Anwesenheit des konjugierten Nitrils am C-15 durch eine neue scharfe Bande bei  $2200\text{ cm}^{-1}$ . Vier intensive Banden bei  $1588$ ,  $1549$ ,  $1515$  und  $1492\text{ cm}^{-1}$  charakterisieren die C=C und C=N Doppelbindungen des Nickelkomplexes. Das Perchloratanion gibt eine breite, starke Bande bei  $1090\text{ cm}^{-1}$ . Das Kernresonanzspektrum (Fig. 4) ist anschaulich interpretierbar. Bei  $5,97$  und  $6,09$  ppm sind 2 Singlette der Vinylprotonen am C-5 und C-10 sichtbar. Die starre, helical um das Nickelion angeordnete Konformation des Liganden ist verantwortlich für das Auftreten von zwei Multipletten bei  $3,8$  und  $4,4$  ppm der Methylengruppe am C-19 im Ring D. Die 8 allylischen Wasserstoffatome am C-3, C-8, C-13 und C-17 absorbieren im Bereich von  $2,7 - 3,5$  ppm. Bei  $1,9 - 2,5$  ppm befindet sich das breite Multiplett der Methylengruppe am C-18. Aus diesem Multiplett ragt ein scharfes Signal heraus, das der Methylgruppe am C-1 zugeordnet werden darf. Zwischen  $1,2$  und  $1,6$  ppm erscheinen die 6 restlichen Methylgruppen des Nickelkomplexes. Das Massenspektrum zeigt bei  $m/e$   $512$  (2%) das Molekülion -  $HClO_4$ . Zudem sieht man die übliche Fragmentierung von methylierten Corrinderivaten, die Abspaltung von Methylgruppen. Basispeak ist das Fragment  $M^+-HClO_4-HCN-CH_3$  ( $m/e = 470$ ).

Bemerkung: Es erwies sich zur Erreichung einer guten Ausbeute als notwendig, die Alkylierung und Kondensation in Gegenwart von Diisopropyläthylamin ablaufen zu lassen. Ohne den Basenzusatz wird der Silberkomplex während der Alkylierung teilweise protoniert (erkennbar durch IR-Bande bei  $1750\text{ cm}^{-1}$ ) und die Ausbeute der folgenden Kondensation drastisch heruntergesetzt. Die Protonen stammen mit hoher Wahrscheinlichkeit aus dem Triäthylloxoniumtetrafluoroborat, das (durch Hydrolyse)  $HBF_4$  enthalten kann.

Der beschriebene tetracyclische Nickelkomplex 19 ist in kristalliner Form weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich. Er kann bei RT ohne Zersetzung gut aufbewahrt werden.



500 mg (0,815 mMol) tetracyclischer Nickel(II)-komplex 19 wurden unter Stickstoffatmosphäre in 45 ml (7,2 mMol) einer 0,16 molaren Lösung von Kaliumtert.-butanolat in tert.-Butanol gelöst und 14 Std. am Rückfluss (Oelbad 90°C) erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit 100 ml Methylenchlorid und schüttelte 3x gegen 100 ml 0,1 molare wässrige Perchlorsäurelösung. Dann wurde durch Watte filtriert, am RV eingedampft und über Nacht am HV getrocknet zur Entfernung des tert.-Butanols. Das rotbraune Rohprodukt (553 mg) löste man in Methylenchlorid, filtrierte unter N<sub>2</sub> durch G4-Nutsche, engte am RV wieder ein und kristallisierte aus 40 ml Methylacetat. Es resultierten 447 mg (93%) dunkelrotbraune, DC einheitliche Kristalle (im Licht grün "fluoreszierend"). Die Mutterlauge (41 mg) chromatographierte man an 13 g Kieselgel (Säulendurchmesser 10 mm, Höhe 25 cm, Säule aufgezogen und eluiert mit Methylenchlorid/Methanol 20:1) und erhielt nach Kristallisation weitere 11 mg. Die IR-Spektren beider Kristallisate waren identisch mit den Spektren der Analysenprobe. Ausbeute: 458 mg (96%) Nickel(II)-seco-corrin 20 (ohne Berücksichtigung des Kristall-Lsm.).

Zur Analyse gelangte eine zweimal aus Methylenchlorid/Methylacetat umkristallisierte und 2 Wochen am HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe (aus Ansatz von Y. Yamada<sup>35</sup>).

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}_4\text{ClNi}$	ber.	C 55,27	H 5,84	N 11,94
	gef.	C 55,26	H 5,84	N 11,90

UV	nm(ε)	278(15000), 328(20600), 470(12900).
EtOH		(vgl. Fig. 5)

IR	cm <sup>-1</sup>	u.a. 2220 <sup>m</sup> , 1630 <sup>w</sup> , 1612 <sup>w</sup> , 1585 <sup>s</sup> , 1540 <sup>m</sup> , 1517 <sup>s</sup> , 1493 <sup>m</sup> ,
CHCl <sub>3</sub>		1463 <sup>w</sup> , 1448 <sup>w</sup> , 1422 <sup>w</sup> , 1395 <sup>w</sup> , 1388 <sup>w</sup> , 1369 <sup>m</sup> , 1313 <sup>w</sup> ,
		1298 <sup>w</sup> , 1170 <sup>w</sup> , 1155 <sup>w</sup> , 1125 <sup>s</sup> , 1090 <sup>s</sup> (breit), 868 <sup>w</sup> .
		(vgl. Fig. 6)

NMR	ppm	Probe aus einem analogen Ansatz, 24 Std. am HV (0,001 mm) getrocknet. 1,23(s/3H), 1,28(s/3H), 1,35(s/3H), 1,41(s/3H), 1,49(s/6H), 1,7-2,3(CH <sub>2</sub> -m, überlagert von MeOAc-s bei 2,06), 2,6-3,3(CH <sub>2</sub> -s bei 3,09; CH <sub>2</sub> -s bei 3,28; m im Untergrund/insgesamt 8H), 3,4-3,7(m, überlagert von MeOAc-s
CDCl <sub>3</sub>		

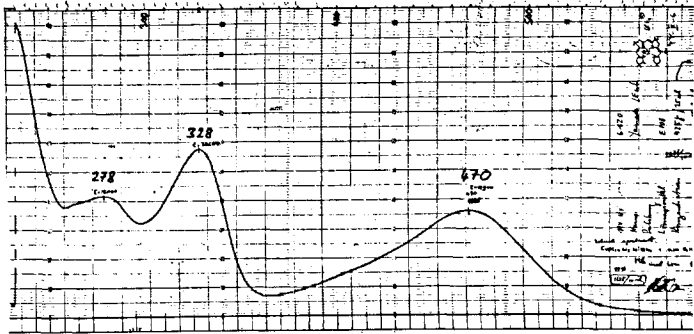


Fig. 5

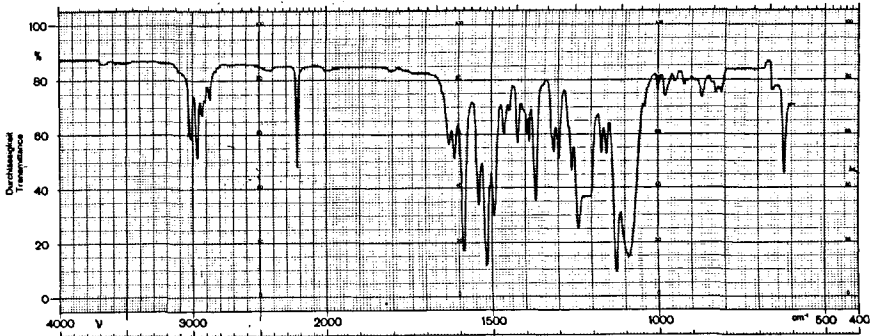


Fig. 6

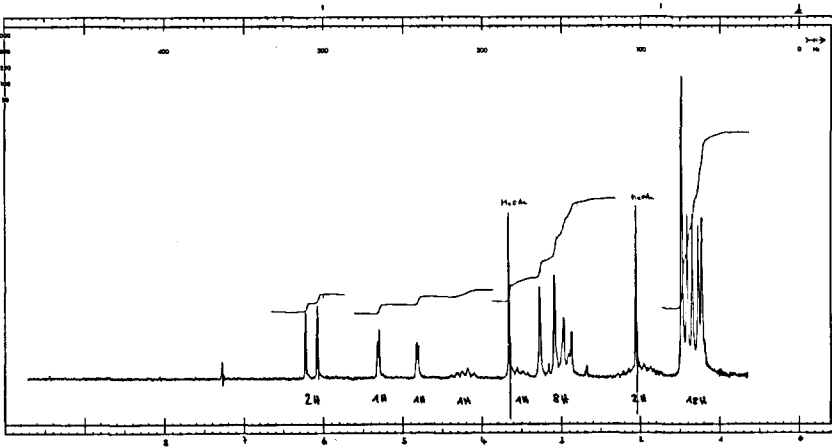


Fig. 7

bei 3,67/insgesamt 2,5H), 4,0-4,5(m/1H),  
4,81(d/J=2Hz/1H), 5,31(d/J=2Hz/1H),  
6,07(s/1H), 6,22(s/1H).

Kristalle enthalten 0,5 Mol MeOAc.

(vgl. Fig. 7)

MS	m/e	488(5%), 487(10%), 486(8%), 485(20%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> ),
400°C		474(9%), 473(15%), 472(45%), 471(33%), 470(100%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> ), 455(4%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -2CH <sub>3</sub> ),
		442(8%), 441(5%), 440(16%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -3CH <sub>3</sub> ),
		425(5%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -4CH <sub>3</sub> ),
		410(9%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -5CH <sub>3</sub> ),
		395(4%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -6CH <sub>3</sub> ).

Isotopensequenz des M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-Peaks:

(Ni<sup>58,60,61,62,64</sup>, C<sup>12,13</sup>):

m/e	470	471	472	473	474	475	476	477
ber.	100	29	39	13	6	-	2	-
gef.	100	33	45	15	9	3	5	1

DC

Kieselgel/Methylenchlorid/Methanol/ 10:1

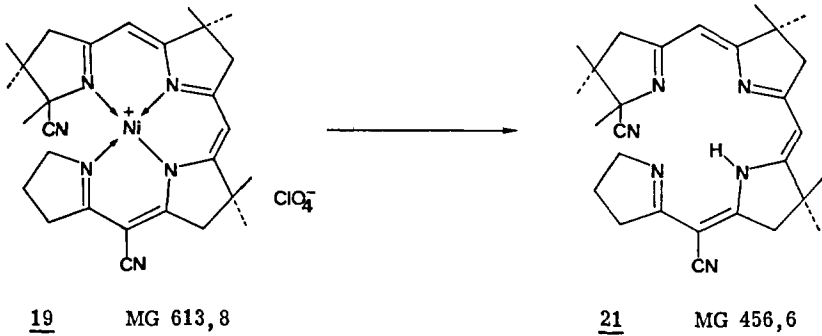
R<sub>f</sub> 0,5

Der Gewinn einer Doppelbindung des Ligandchromophors von 20 gegenüber dem Edukt 19 drückt sich in einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden im Elektronenspektrum aus (UV-Bande um 5 nm, VIS-Bande um 3 nm). Auffallend ist die Abschwächung der VIS-Bande von  $\epsilon = 15600$  auf  $\epsilon = 12900$  (Fig. 5). Im Infrarotspektrum weisen die vier charakteristischen C=C und C=N Streckschwingungsbanden praktisch eine unveränderte Position auf gegenüber 19 (Fig. 6). Das Kernresonanzspektrum (Fig. 7) zeigt zwei Doublette (J=2Hz) bei 4,81 und 5,31 ppm, die den beiden Vinylprotonen der exocyclischen Doppelbindung im Ring A zuzuordnen sind. Dafür verschwand das Singlett der Methylgruppe am C-1 bei 2,14 ppm. Die Methylenwasserstoffe am C-19 erscheinen wieder als zwei Multiplette bei 3,6 und 4,3 ppm. Die zwei Vinylprotonen am C-5 und am C-10 sind als scharfe Signale bei 6,07 und 6,18 ppm ersichtlich.

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülion m/e 485 (20%) der neutralen Verbindung (M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>) den Basispeak m/e 470 vom Fragment M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>. Die berechnete Isotopensequenz dieses Basispeaks stimmt mit der experimentell gefundenen gut überein.

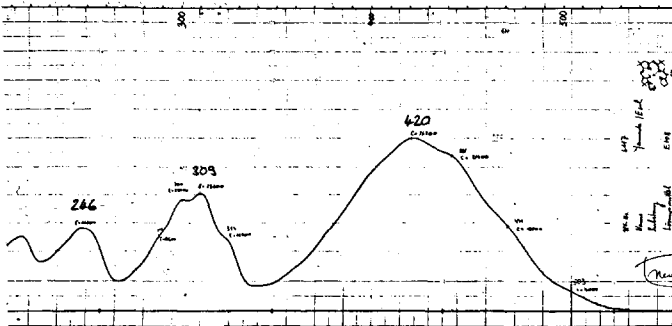
Die helicale Geometrie von Nickel(II)-seco-corrin 20 ist durch die Röntgenstrukturanalyse von M. Currie und J. D. Dunitz<sup>38)</sup> bestätigt (siehe theoretischer Teil, Seite 43).

20 ist lichtstabil und kann bei RT unter N<sub>2</sub> aufbewahrt werden.



90 mg (0,146 mMol) tetracyclischer Nickel(II)-Komplex **19** wurden unter N<sub>2</sub> in 8 ml Methanol gelöst (löst sich langsam) und mit 78 mg (1,2 mMol; entspricht 0,15-N Lösung in Methanol) Kaliumcyanid [15] versetzt. Sofort verdunkelte sich die anfangs orange Lösung, wechselte aber bald nach gelborange. Man rührte 10 min bei RT unter N<sub>2</sub>, verdünnte mit 40 ml säurefreiem Methylenchlorid (3x mit Wasser gewaschen) und schüttelte 3x gegen Wasser. Die gelbe organische Phase filtrierte man durch getrocknete Watte (100°C). Nach dem Absaugen des Lösungsmittels am RV verblieben 83,2 mg, die aus Aceton/Hexan (1:4) kristallisiert wurden. Man erhielt 65,7 mg (98%) orangen, tetracyclischen freien Liganden **21** vom Smp. (Zers.) 227°C.\*

Zur Analyse wurde dieses Material nochmals aus Aceton/Hexan umkristallisiert und 16 Std. am HV (0,001 mm) bei 55°C getrocknet; Smp. (Zers.) 227°C. Ausbeute: 63 mg (94%).



**Fig. 8**

\*) Experiment von Y. Yamada.

$C_{28}H_{36}N_6$	ber.	C 73,51	H 7,98	N 18,17
+ 0,1 Mol $C_3H_6O$	gef.	C 73,53	H 8,06	N 18,26

MG( $CH_2Cl_2$ )/25°C	ber.	456	gef.	475
-----------------------	------	-----	------	-----

UV nm(ε)	246(16200), 287(14500/S), 300(22000/S), 309(23400),
EtOH	323(13900/S), 420(34700), 441(31200/S), 471(16800/S), 503(4000/S) (vgl. Fig. 8).

UV nach Zugabe von 1 Tropfen  $CF_3COOH$  in 3 ml Messlösung:  
256(19400/S), 262(23100), 300(14000), 310(13000/S),  
328(7000), 342(7000), 475(37000/S), 497(49500),  
542(37700) (vgl. Fig. 9).

IR $cm^{-1}$	u. a. 2205 <sup>m</sup> , 1640 <sup>w</sup> , 1610 <sup>s</sup> (S), 1600 <sup>s</sup> , 1555 <sup>w</sup> , 1488 <sup>s</sup> , 1424 <sup>w</sup> , 1385 <sup>w</sup> , 1355 <sup>m</sup> , 1315 <sup>s</sup> , 1300 <sup>s</sup> , 1290 <sup>s</sup> , 1262 <sup>w</sup> , 1147 <sup>w</sup> , 1090 <sup>w</sup> , 1080 <sup>w</sup> , 977 <sup>w</sup> , 950 <sup>w</sup> , 850 <sup>w</sup> (vgl. Fig. 10).
$CHCl_3$	

NMR ppm	Kristall-Lsm. (Aceton) in $CHCl_3$ mit $N_2$ abgeblasen.
$CDCl_3$	1,14(s/3H), 1,28(s/6H), 1,32(s/6H), 1,37(s/3H), 1,54(s/3H), 2,24(m/2H), 2,83(s/2H), 2,95(s/2H), 3,04(Triplett-Teil/J=8Hz/2H), 3,16(s/2H), 3,85(t/J=7Hz/2H), 5,79(s/1H), 5,86(s/1H), 11,30(m breit/1H) (vgl. Fig. 11).

Im NMR-Spektrum der nicht in  $CHCl_3$  mit  $N_2$  abgeblasenen Probe ist das Aceton-Singlett bei 2,14 ppm (ca. 0,6H) sichtbar.

MS m/e	457(8%), 456(23%/M <sup>+</sup> ), 442(17%), 441(53%/M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> ), 436(5%), 430(10%), 429(30%/M <sup>+</sup> -HCN), 428(6%), 416(6%), 415(33%), 414(100%/M <sup>+</sup> -HCN-CH <sub>3</sub> ), 399(8%/M <sup>+</sup> -HCN-2CH <sub>3</sub> ), 384(10%/M <sup>+</sup> -HCN-3CH <sub>3</sub> ), 361(2%/M <sup>+</sup> -HCN-Ring D), 346(4%/M <sup>+</sup> -HCN-CH <sub>3</sub> -Ring D), 321(8%/M <sup>+</sup> -Ring A), 212(13%), 200(11%), 108(5%/Ring A-HCN), 27(19%/HCN).
320°C	

Ferner traten schwache Signale bei folgenden Massenzahlen auf:

m/e	(vermutlich durch Spurenkomplexieren in MS-Apparatur) 491(2%/M <sup>+</sup> -HCN-H+Cu <sup>63</sup> ), 477(4%/M <sup>+</sup> -HCN-CH <sub>3</sub> -2H+Cu <sup>65</sup> ), 475(6%/M <sup>+</sup> -HCN-CH <sub>3</sub> -2H+Cu <sup>63</sup> ), 468(4%/M <sup>+</sup> -HCN-CH <sub>3</sub> -2H+ Fe <sup>56</sup> ).
-----	---

$pK_{MCS}^*$	5,28 (titriert mit 0,1-N HCl)
(MCS/H <sub>2</sub> O 8:2)	Äquivalentgewicht: ber. $(456,6 + 5,8 C_3H_6O) = 462,4$ gef. 482

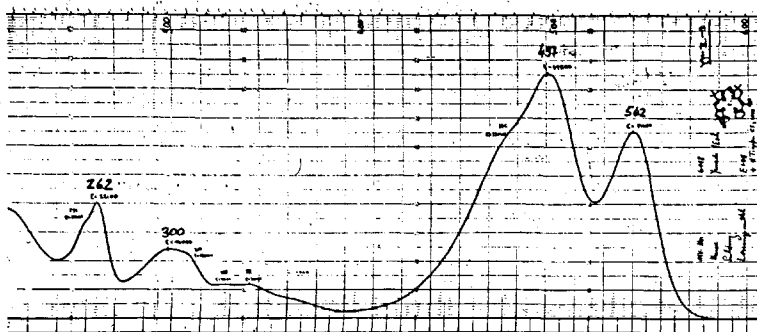


Fig. 9

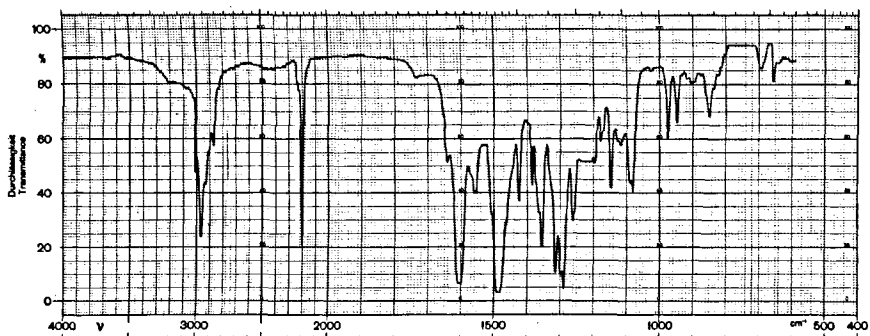


Fig. 10

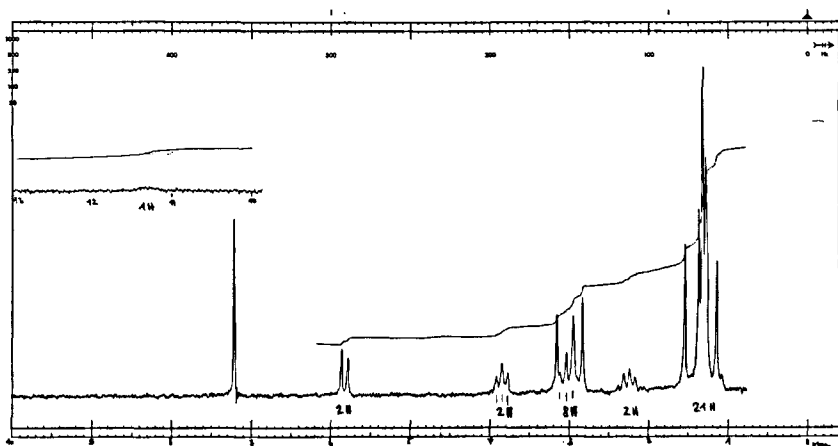
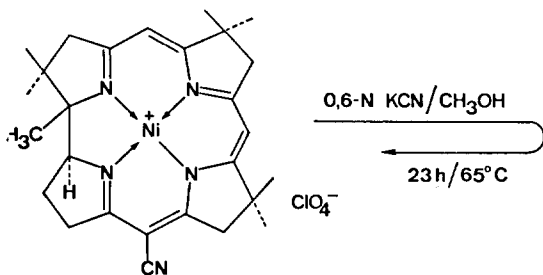


Fig. 11



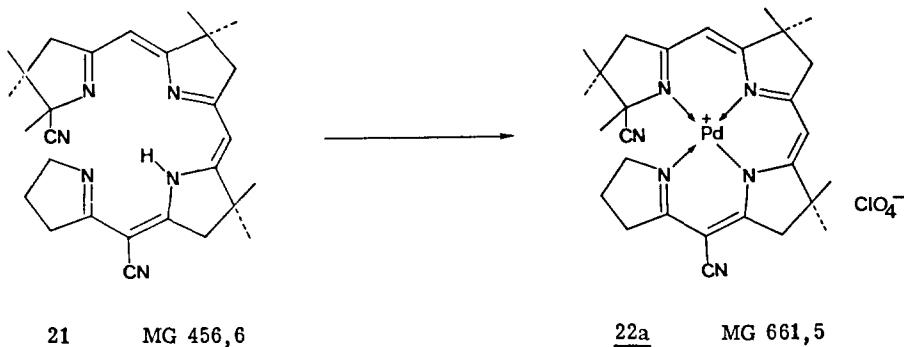
Das Elektronenspektrum des freien tetracyclischen Liganden 21 (Fig. 8) weist gegenüber dem Nickelkomplex 19 kurzwelligere Absorptionsmaxima auf. Auffallende Unterschiede zeigen sich im Vergleich mit dem Corrin-Ligand, der denselben  $\pi$ -Chromophor besitzt. Der freie Ligand 21 zeigt eine stärkere VIS-Bande (420 nm,  $\epsilon = 34700$ ) als UV-Bande (309 nm,  $\epsilon = 23400$ ). Im Infrarotspektrum (Fig. 10) absorbiert die chromophorgebundene Nitrilgruppe bei  $2205\text{ cm}^{-1}$ . Zwei intensive Banden bei  $1600$  und  $1488\text{ cm}^{-1}$  charakterisieren die Doppelbindungen des Chromophors. Aus dem Kernresonanzspektrum (Fig. 11) lässt sich schließen, dass sich die Methylenwasserstoffe am C-19 in einer symmetrischen Umgebung befinden. Der Ligand 21 liegt vermutlich in einer ausgedrehten linearen Form vor. Die Wasserstoffatome der Methylengruppe am C-19 erscheinen als ein Triplet ( $J=7\text{Hz}$ ) bei  $3,85\text{ ppm}$ , und nicht wie bei den helicalen Metallkomplexen als zwei Multiplette. Die Vinylprotonen am C-5 und C-10 absorbieren wieder als scharfe Signale bei  $5,79$  und  $5,86\text{ ppm}$ . Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei  $m/e\ 456$  (23%). Basispeak ist das Fragment  $M^+-\text{HCN}-\text{CH}_3$  ( $m/e\ 414$ ).

Anmerkung: In einem analog durchgeführten Ansatz entnahm man dem Reaktionsgemisch nach 2 min. eine UV-Probe. Das UV/VIS-Spektrum zeigte bereits vollständige Dekomplexierung an (charakteristische Absorptionsbandenstruktur des dekomplexierten Liganden 21). Diese rasche Dekomplexierung von 19 steht in krassem Gegensatz zum inerten Verhalten von Nickel(II)-corrin 26c (39).



keine Dekomplexierung beobachtet, 85% des Nickelcorrins 26c in kristalliner Form zurückgewonnen.

26c



40 mg (0,087 mMol) kristallisierter tetracyclischer freier Ligand 21 wurden unter Stickstoffatmosphäre in 3 ml Aethanol gelöst. Nun addierte man 19,3 mg (0,086 mMol) Palladium(II)-acetat (Darstellung siehe unten), gelöst in 1 ml Methylenchlorid. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung von gelb nach rot. Die Reaktionsmischung wurde 5 min. bei RT unter  $\text{N}_2$  gerührt, dann wurde mit 1 ml (0,1 mMol) einer 0,1 normalen Natriumäthoxidlösung versetzt und weitere 10 min. unter  $\text{N}_2$  gerührt. Das UV/VIS-Spektrum dieses Reaktionsgemisches zeigte die vollständige Komplexierung an. Die Lage der Absorptionsbandenmaxima (262, 317 und 470 nm) und ihre relative Intensität stimmte mit jener im Spektrum des kristallisierten Reaktionsproduktes überein. Zur Aufarbeitung verdünnte man das Reaktionsgemisch mit 40 ml Methylenchlorid und schüttelte einmal gegen 0,1 molare wässrige Perchlorsäurelösung und zweimal gegen 0,1 molare wässrige Natriumperchloratlösung. Die Methylenchloridphase filtrierte man durch getrocknete Watte und dampfte am RV ein. 59,4 mg gelbes Rohprodukt wurden an 10 g Kieselgel (Säulendimensionen: 2 x 7 cm) chromatographiert. Mit Methylenchlorid/Methanol 20 : 1 eluierte man 56 mg gelbes Material, das durch Kristallisation aus Methylenchlorid/Methylacetat 50,1 mg gelbe, DC einheitliche Kristalle lieferte, deren IR- und UV-Spektren praktisch identisch mit Spektren der Analysenprobe waren.

Ausbeute an tetracyclischem Palladium(II)-Komplex 22a: 87%. \*)

Zur Analyse gelangte in einem andern Ansatz eine einmal aus Methylenchlorid/Methylacetat umkristallisierte und 2 Wochen am HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe.

$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{N}_6\text{O}_4\text{ClPd}$	ber.	C 50,75	H 5,46	N 12,16
+ 0,4 Mol $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	gef.	C 50,86	H 5,63	N 12,25

UV nm(ε)	262(15900), 305(16600/S), 317(22500), 350(5500/S),
EtOH	368(7000), 388(6500/S), 448(15500/S), 469(19700).
	(vgl. Fig. 12)

IR $\text{cm}^{-1}$	u.a. 2220 <sup>m</sup> , 1627 <sup>w</sup> , 1609 <sup>w</sup> , 1584 <sup>s</sup> , 1546 <sup>m</sup> , 1514 <sup>s</sup> , 1490 <sup>s</sup> ,
$\text{CHCl}_3$	1460 <sup>w</sup> , 1450 <sup>w</sup> , 1420 <sup>w</sup> , 1390 <sup>w</sup> , 1362 <sup>s</sup> , 1310 <sup>w</sup> , 1290 <sup>m</sup> ,
	1265 <sup>w</sup> , 1162 <sup>w</sup> , 1127 <sup>s</sup> , 1090 <sup>s</sup> breit (vgl. Fig. 13).

\*) Experiment von Y. Yamada.

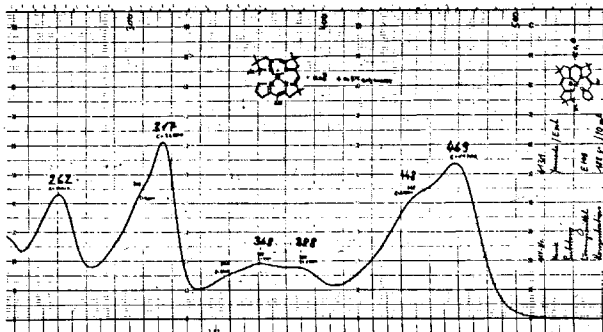


Fig. 12

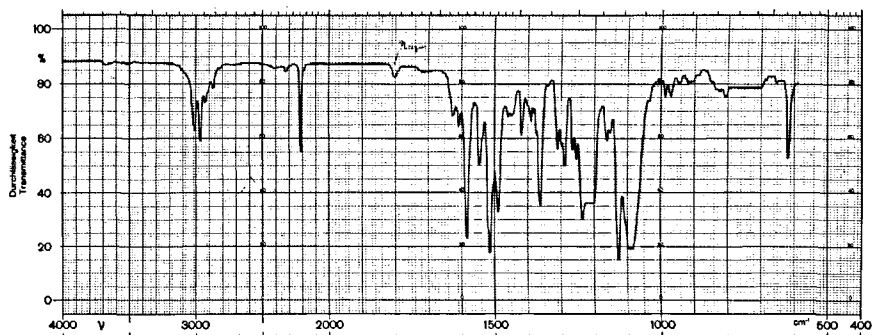


Fig. 13

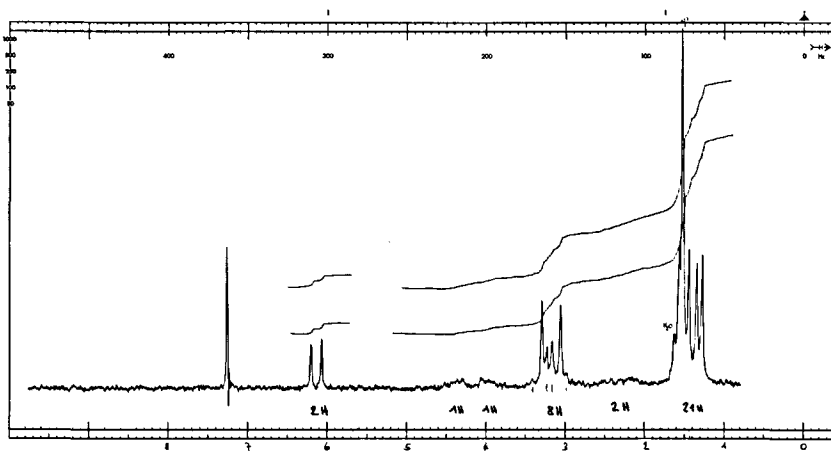


Fig. 14

NMR ppm Kristall-Lsm. (MeOAc) in  $\text{CHCl}_3$  mit  $\text{N}_2$  abgeblasen.  
 $\text{CHCl}_3$  1,27(s/3H), 1,34(s/3H), 1,43(s/3H), 1,53(s/9H), 1,56(s/3H),  
 1,9-2,6(m/2H), 2,8-3,5( $\text{CH}_2$ -s bei 3,06;  $\text{CH}_2$ -s bei 3,30;  
 $\text{CH}_2$ -AB-System bei 3,08 und 3,32 (J=18Hz); m im Untergrund/  
 insgesamt 8H), 3,8-4,2(m/1H), 4,2-4,6(m/1H),  
 6,07(s/1H), 6,20(s/1H),  
 schwaches  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal bei 1,62 ppm (vgl. Fig. 14).

Im NMR-Spektrum der nicht in  $\text{CHCl}_3$  mit  $\text{N}_2$  abgeblasenen Probe sind die MeOAc-Singlette bei 2,05 und 3,66 ppm (je ca. 1,2H) sichtbar.

MS m/e 560(4%/ $\text{M}^+$ - $\text{HClO}_4$ /Pd<sup>106</sup>), 545(11%/ $\text{M}^+$ - $\text{HClO}_4$ - $\text{CH}_3$ /Pd<sup>106</sup>),  
 400°C 535(15%), 534(13%), 533(24%/ $\text{M}^+$ - $\text{HClO}_4$ -HCN/Pd106),  
 532(20%), 531(18%),  
 524(10%), 523(22%), 522(43%), 521(44%), 520(76%), 519(55%),  
 518(100%/ $\text{M}^+$ - $\text{HClO}_4$ -HCN- $\text{CH}_3$ /Pd<sup>106</sup>), 517(66%), 516(33%),  
 503(8%/ $\text{M}^+$ - $\text{HClO}_4$ -HCN-2 $\text{CH}_3$ ),  
 491(15%), 490(20%), 489(12%), 488(26%/ $\text{M}^+$ - $\text{HClO}_4$ -HCN-3 $\text{CH}_3$ /  
 Pd<sup>106</sup>), 487(24%), 486(11%).

Dieser tetracyclische Palladium(II)-Komplex 22a weist sehr ähnliche spektroskopische Daten auf wie der entsprechende Nickelkomplex 19. Im Kernresonanzspektrum (Fig. 14) verursacht der helical um das Palladiumion angeordnete Ligand die beiden Multiplette bei 4,0 und 4,4 ppm der beiden Methylenwasserstoffe am C-19. Das Massenspektrum zeigt bei m/e 560 (4%) das Molekülion -  $\text{HClO}_4$ . Stärkstes Signal ist das Fragment  $\text{M}^+$ - $\text{HClO}_4$ -HCN- $\text{CH}_3$  bei m/e 518.

#### Darstellung von Palladium(II)-acetat

Es wurden 5 g Palladium(II)-nitrat-dihydrat [16] in 40 ml Wasser gelöst, filtriert und 200 ml Eisessig zugegeben. Die Lösung liess man bei 0°C (Eis-schrank) auskristallisieren. Man gewann 3,5 g Kristalle. Umkristallisation aus Benzol/Eisessig lieferte 2,5 g gelbe Kristalle mit folgendem IR-Spektrum:

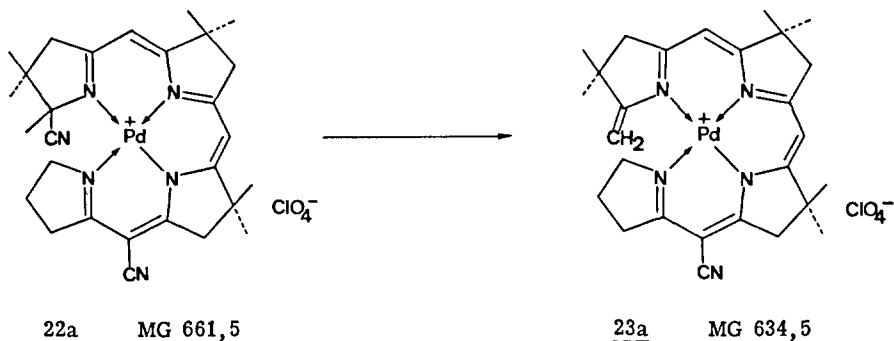
IR  $\text{cm}^{-1}$  1760<sup>w</sup>, 1710<sup>w</sup>, 1615<sup>s</sup>, 1565<sup>m</sup>, 1430<sup>s</sup>, 1355<sup>m</sup>.  
 $\text{CHCl}_3$

Bemerkung: In einem orientierenden Versuch wurde durch Cyanidionen der Palladiumkomplex 22a ähnlich rasch dekomplexiert wie der entsprechende Nickelkomplex 19.

Reaktionsbedingungen: 0,015-N Lösung von KCN in MeOH; sechsfacher Ueberschuss bez. Palladiumkomplex 22a.

Dekomplexierung nach 2 min. beendet (gemäss UV/VIS-Kontrolle).

In starkem Gegensatz dazu steht die Tatsache, dass sich Palladium(II)-corrin mit Cyanidionen nicht dekomplexieren lässt<sup>40</sup>.



105 mg (0,158 mMol) tetracyclischer Palladium(II)-komplex 22a wurden unter Stickstoffatmosphäre in 10 ml (1,37 mMol) einer 0,137 molaren Lösung von Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol gelöst und 6 Stunden im Dunkeln am Rückfluss (Oelbad 85°C) erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch verdünnte man mit Methylchlorid und schüttelte 3x gegen 0,1 molare wässrige Perchlorsäurelösung. Die organische Phase filtrierte man durch getrocknete Watte und engte am RV ein. Das orange Rohprodukt (103 mg) löste man in wenig Methylchlorid, filtrierte unter N<sub>2</sub> durch G4-Nutsche und engte am RV auf ein Oel ein. Die Kristallisation aus Methylacetat ergab 90 mg orange Kristalle, deren UV/VIS-Spektrum identisch war mit jenem der Analysenprobe.

Ausbeute an Palladium(II)-seco-corrin 23a: 90%

Zur Analyse gelangte eine einmal aus Methylchlorid/Methylacetat umkristallisierte und 1 Std. am HV (0,1 mm) bei RT getrocknete Probe (aus Ansatz von Y. Yamada<sup>35</sup>).

C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> ClPd	ber.	C 50,93	H 5,61	N 10,21
+ 0,7 Mol C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	gef.	C 50,78	H 5,69	N 10,29

UV	nm(ε)	261(14800), 320(24800), 329(22200/S), 364(6300/S),
EtOH		384(8100), 407(8100), 468(14800) (vgl. Fig. 15).

IR	cm <sup>-1</sup>	u.a. 2220 <sup>m</sup> , 1627 <sup>w</sup> , 1610 <sup>w</sup> , 1585 <sup>s</sup> , 1540 <sup>m</sup> , 1517 <sup>s</sup> , 1492 <sup>s</sup> ,
CHCl <sub>3</sub>		1463 <sup>w</sup> , 1446 <sup>w</sup> , 1420 <sup>w</sup> , 1395 <sup>w</sup> , 1387 <sup>w</sup> , 1365 <sup>s</sup> , 1315 <sup>w</sup> ,
		1300 <sup>m</sup> , 1260 <sup>m</sup> , 1170 <sup>w</sup> , 1155 <sup>w</sup> , 1130 <sup>s</sup> , 1090 <sup>s</sup> (breit), 870 <sup>w</sup>

(vgl. Fig. 16).

NMR	ppm	Kristall-Lsm. (MeOAc) aus CHCl <sub>3</sub> mit N <sub>2</sub> abgelesen.
CDCl <sub>3</sub>		1,33(s/3H), 1,44(s/6H), 1,52/1,53(2s/9H), 1,8-2,4(m/2H),
		2,8-3,4(m, überlagert von CH <sub>2</sub> -s bei 3,25 und CH <sub>2</sub> -s bei
		3,32/insgesamt 8H), 3,8-4,2(m/1H), 4,2-4,6(m/1H),
		4,84(d/J ≈ 2Hz/1H), 4,91(d/J ≈ 2Hz/1H),
		6,13(s/1H), 6,29(s/1H).
		H <sub>2</sub> O-Signal bei 1,66 ppm verschwindet nach Schütteln der
		Messlösung mit D <sub>2</sub> O (vgl. Fig. 17).

Im NMR-Spektrum der nicht mit N<sub>2</sub> abgelesenen Probe sind die MeOAc-Sing-

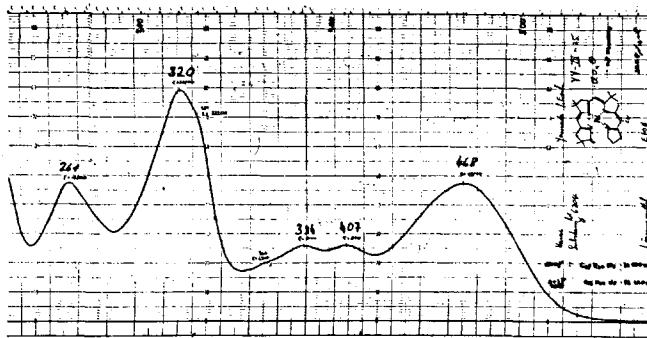


Fig. 15

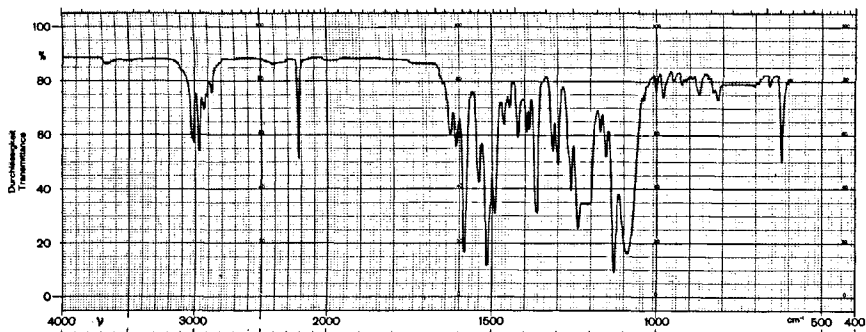


Fig. 16

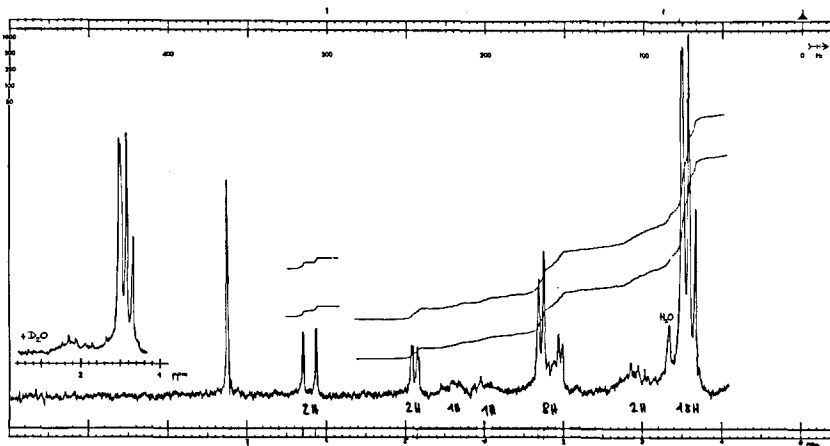


Fig. 17

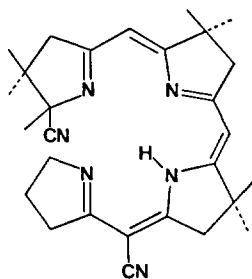
lette bei 2,07 und 3,67 ppm (je ca. 2,1H) sowie das H<sub>2</sub>O-Singlett bei 1,64 ppm (ca. 1H) sichtbar.

MS	m/e	
400°C		549(12%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> +O/Pd <sup>106</sup> )
		538(12%), 537(16%), 536(18%), 535(27%), 534(26%),
		533(40%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> /Pd <sup>106</sup> ), 532(32%), 531(20%),
		523(15%), 522(43%), 521(31%), 520(80%), 519(44%),
		518(100%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ), 517(82%), 516(44%),
		503(13%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -2CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ),
		490(20%), 489(12%), 488(21%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -3CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ),
		487(18%), 486(12%),
		473(11%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -4CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ),
		458(16%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -5CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ).

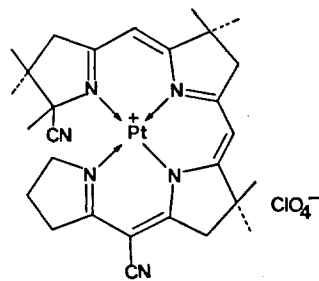
Im Elektronenspektrum (Fig. 15) wird die Descyanidierung von 22a zu 23a durch eine Intensitätsabnahme der VIS-Bande (Edukt  $\epsilon = 19700$ , Produkt  $\epsilon = 14800$ ) charakterisiert. Das Infrarotspektrum (Fig. 16) ändert sich dabei nicht wesentlich. Im Kernresonanzspektrum (Fig. 17) zeigt die neu entstandene exocyclische Doppelbindung im Ring A ihre beiden Vinylprotonen als 2 Doublette ( $J = 2\text{Hz}$ ) bei 4,84 und 4,91 ppm. Die Vinylprotonen am C-5 und C-10 absorbieren als Singlette bei 6,13 und 6,29 ppm. Das Massenspektrum besitzt neben dem Molekülion M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub> bei m/e 533(40%) den Basispeak M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub> bei m/e 518. Die helicale Geometrie von Palladium(II)-seco-corrin 23a ist durch die Röntgenstrukturanalyse von M. Currie und J. D. Dunitz <sup>38</sup>) bestätigt (siehe theoretischer Teil, Seite 43).

Anmerkung: Die Aufarbeitung von 23a kann bei normalem Tageslicht erfolgen. Laut Erfahrungen von Y. Yamada findet jedoch auf der DC-Platte (Kieselgel/Methylenchlorid/Methanol/10:1) bei Sonnenlicht Verfärbung des orangen Flecken nach gelb, das heisst Cyclisierung statt. Im kristallinen Zustand ist Palladium(II)-seco-corrin gegenüber starkem Sonnenlicht instabil. Liess man Kristalle von 23a 3 Tage lang (täglich ca. 6 Std.) im direkten Sonnenlicht stehen, so zeigte das UV/VIS-Spektrum in äthanolischer Lösung vollständige Cyclisierung zu Palladium(II)-corrin 26a an.

Kristallographische Untersuchungen von M. Bartlett (private Mitteilung) zeigen, dass bei der im festen Zustand ablaufenden Cycloisomerisierung zwar die makroskopische Kristallstruktur erhalten bleibt, die kristallographische Gitterstruktur jedoch zerstört wird.



21 MG 456,6



22b MG 750,1

100 mg (0,219 mMol) kristallisierter, tetracyclischer, freier Ligand 21 wurden unter Stickstoffatmosphäre in 200 ml Aethanol gelöst. Dann addierte man 100 mg (0,268 mMol) Ammoniumtetrachloroplatinat [17] und rührte 76 Std. bei 70°C. Die anfänglich gelbe Lösung verfärbte sich allmählich nach rot.\*) Nun liess man abkühlen, verdünnte mit 150 ml Methylenchlorid und schüttelte 3x gegen 150 ml 0,1 molare eisgekühlte, wässrige Perchlorsäurelösung, filtrierte durch getrocknete Watte und engte am RV ein. 183 mg Rohprodukt, die gemäss DC (SiO<sub>2</sub>/Methylenchlorid/Methanol/10:1) noch nicht einheitlich waren (R<sub>f</sub> ~ 0,8 gelber Fleck gefolgt von rotem Fleck; protonierter freier Ligand, R<sub>f</sub> ~ 0,6 langgezogener gelber Fleck; Produkt 22b, R<sub>f</sub> ~ 0,3-0,4 rote Flecken) wurden an 70 g Kieselgel (Säulenhöhe 54 cm, Durchmesser 18 mm) chromatographiert. Mit Methylenchlorid/Methanol 20:1 eluierte man eine noch durch den R<sub>f</sub> 0,8-Fleck verunreinigte Hauptfraktion (136 mg), die nochmals an 60 g Kieselgel aufgetrennt wurde. Filtration durch G4-Nutsche und Kristallisation aus wenig Methylenchlorid und Methylacetat lieferte 90 mg braune Kristalle, deren UV/VIS- und IR-Spektren identisch waren mit Spektren der Analysenprobe.

Ausbeute an tetracyclischem Platin(II)-Komplex 22b: 55%.

Zur Analyse gelangte in einem andern Ansatz eine dreimal aus Methylenchlorid/Methylacetat umkristallisierte und 2 Wochen am HV (0,001 mm) bei RT und eine Woche am HV (0,01 mm) bei 80°C getrocknete Probe.

C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ClPt	ber.	C 44,30	H 4,78	N 11,07
+ 0,5 Mol H <sub>2</sub> O	gef.	C 44,26	H 4,73	N 11,17

UV	nm(ε)	234(19600), 263(17100), 305(16300/S), 317(18200),
EtOH		390(7000/S), 437(19500/S), 453(24000) (vgl. Fig. 18).

IR	cm <sup>-1</sup>	u. a. 2224 <sup>m</sup> , 1633 <sup>w</sup> , 1610 <sup>w</sup> , 1587 <sup>s</sup> , 1545 <sup>m</sup> , 1518 <sup>s</sup> , 1498 <sup>s</sup> ,
CHCl <sub>3</sub>		1465 <sup>w</sup> , 1452 <sup>w</sup> , 1425 <sup>w</sup> , 1370 <sup>s</sup> , 1317 <sup>w</sup> , 1304 <sup>m</sup> , 1297 <sup>m</sup> ,
		1271 <sup>w</sup> , 1260 <sup>m</sup> , 1170 <sup>w</sup> , 1158 <sup>w</sup> , 1130 <sup>s</sup> , 1095 <sup>s</sup> .
		Methylacetatbande bei 1736 cm <sup>-1</sup> (vgl. Fig. 19).

\*) Beobachtung aus Voransätzen: Der Verlauf der Komplexbildung kann anhand des Elektronenspektrums verfolgt werden. Der ohne Base ablaufende Platineinbau erzeugt ein Äquivalent HCl. Unvollständige Komplexbildung erkennt man am Erscheinen der VIS-Absorptionsbande des protonierten freien Liganden bei ca. 500 nm.



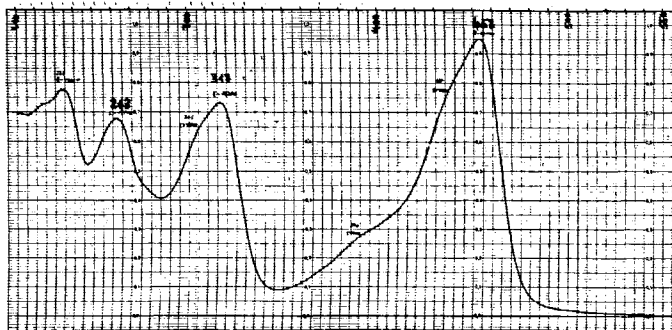


Fig. 18

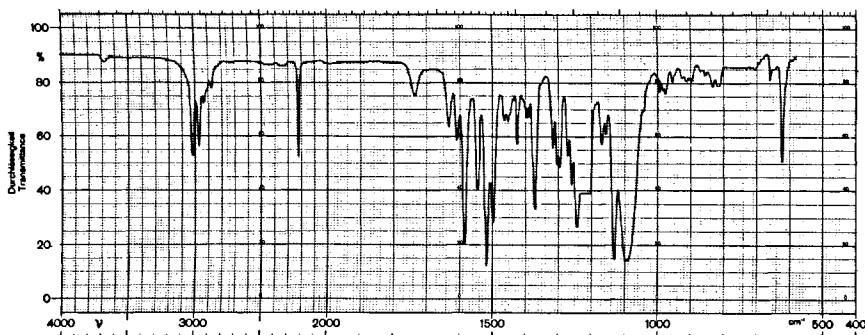


Fig. 19

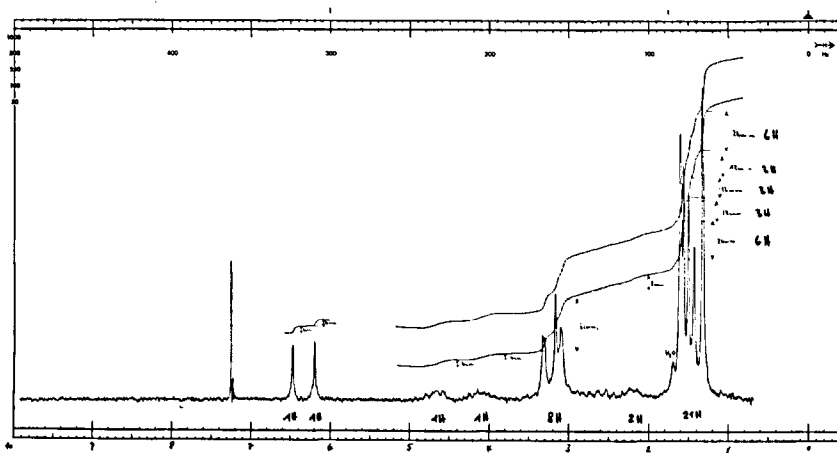


Fig. 20

NMR ppm Kristall-Lsm. (MeOAc, H<sub>2</sub>O) aus CHCl<sub>3</sub> am RV abgesaugt.  
 CDCl<sub>3</sub> 1,34(s/6H), 1,43(s/3H), 1,50(s/3H), 1,57(s/3H), 1,61(s/6H),  
 2,0-2,8(m/2H), 3,0-3,4(m/8H), 3,8-4,3(m/1H),  
 4,5-4,8(m/1H), 6,20(s/1H), 6,48(s/1H),  
 schwaches H<sub>2</sub>O-Signal bei 1,70 ppm (vgl. Fig. 20)

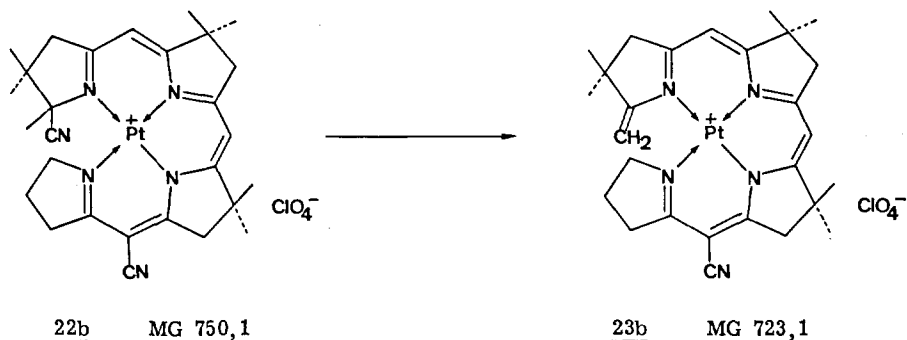
Im NMR-Spektrum der nicht am RV abgesaugten Probe sind sehr schwache MeOAc-Singlette bei 2,05 und 3,67 ppm, sowie das H<sub>2</sub>O-Singlett bei 1,74 ppm (ca. 1H) sichtbar.

MS m/e 649(5%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>/Pt<sup>195</sup>),  
 400°C 634(6%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>/Pt<sup>195</sup>),  
 624(11%), 623(24%), 622(33%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-HCN/Pt<sup>195</sup>), 621(27%),  
 610(20%), 609(22%), 608(80%), 607(100%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-HCN-  
 CH<sub>3</sub>/Pt<sup>195</sup>), 606(75%),  
 593(10%), 592(13%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-HCN-2CH<sub>3</sub>/Pt<sup>195</sup>),  
 578(28%), 577(24%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-HCN-3CH<sub>3</sub>/Pt<sup>195</sup>), 576(24%),  
 562(8%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-HCN-4CH<sub>3</sub>/Pt<sup>195</sup>), 561(10%),  
 548(12%), 547(15%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-HCN-5CH<sub>3</sub>/Pt<sup>195</sup>), 546(10%),  
 532(8%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-HCN-6CH<sub>3</sub>/Pt<sup>195</sup>),  
 517(6%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-HCN-7CH<sub>3</sub>/Pt<sup>195</sup>).

Isotopensequenz des M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-HCN-Peaks:  
 (Pt<sup>192,194,195,196,198</sup>, C<sup>12,13</sup>)

m/e	604	605	606	607	608	609	610	611
ber.	2	1	76	100	81	17	16	5
gef.	7	8	75	100	80	22	20	8

Das Elektronenspektrum (Fig. 18) weist eine gegenüber dem analogen Palladium(II)-Komplex 22a um 16 nm hypsochrom verschobene Lage der VIS-Bande auf. Praktisch keine Unterschiede zeigt das Infrarotspektrum (Fig. 19) von 22b im Vergleich zum Palladium(II)-Komplex 22a. Im Kernresonanzspektrum (Fig. 20) sind die beiden Vinylprotonen am C-5 und C-10 (2 Singlette bei 6,20 und 6,48 ppm) sowie die Methylengruppe am C-19 (2 Multiplette bei 4,1 und 4,7 ppm) gegenüber 22a nach tieferem Felde verschoben. Basispeak ist wieder das Fragment M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-HCN-CH<sub>3</sub> bei m/e 607.



78 mg (0,104 mMol) tetracyclischer Platin(II)-Komplex 22b wurden unter Stickstoffatmosphäre in 7 ml (0,96 mMol) einer 0,137 molaren Lösung von Kaliumtert.-butanolat in tert.-Butanol gelöst und 5 Std. im Dunkeln am Rückfluss (Oelbad 85°C) erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch verdünnte man mit Methylenchlorid und schüttelte dreimal gegen 0,1 molare, wässrige, eisgekühlte Perchlorsäurelösung. Die organische Phase wurde durch getrocknete Watte filtriert und am RV eingedampft. Nach dem Trocknen am HV erhielt man 72 mg (95%) gelb-oranges Rohprodukt (UV/VIS-Spektrum praktisch identisch mit Spektrum der Analysenprobe), das man in Methylenchlorid löste, durch G4-Nutsche unter N<sub>2</sub> filtrierte, am RV auf ein Oel einengte und aus Methylacetat kristallisierte. Dabei erhielt man 66 mg gelbbraune Kristalle, die DC-einheitlich waren (SiO<sub>2</sub>/Methylenchlorid/Methanol/10:1, R<sub>f</sub> ~ 0,55).

Ausbeute an Platin(II)-seco-corrin 23b: 88%.

Zur Analyse gelangte eine viermal aus Methylenchlorid/Methylacetat umkristallisierte und 24 Std. am HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe.

C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> ClPt	ber.	C 44,36	H 4,96	N 9,17
+ 0,6 Mol H <sub>2</sub> O	gef.	C 44,35	H 4,89	N 9,32
+ 0,4 Mol MeOAc				

UV	nm(ε)	232(18500), 245(15600/S), 260(14800), 285(11900/S),
EtOH		322(20200), 385(5000/S), 408(9200/S), 449(18500)
		(vgl. Fig. 21).

IR	cm <sup>-1</sup>	u.a. 2220 <sup>m</sup> , 1630 <sup>w</sup> , 1608 <sup>m</sup> , 1582 <sup>s</sup> , 1540 <sup>m</sup> , 1518 <sup>s</sup> ,
CHCl <sub>3</sub>		1498 <sup>s</sup> , 1465 <sup>w</sup> , 1445 <sup>w</sup> , 1422 <sup>w</sup> , 1370 <sup>s</sup> , 1318 <sup>m</sup> , 1305 <sup>m</sup> ,
		1262 <sup>m</sup> , 1174 <sup>w</sup> , 1152 <sup>m</sup> , 1132 <sup>s</sup> , 1090 <sup>s</sup> , 880 <sup>vw</sup> .
		Methylacetatbande bei 1737 cm <sup>-1</sup> (vgl. Fig. 22).

NMR	ppm	Kristall-Lsm. (MeOAc, H <sub>2</sub> O) aus CHCl <sub>3</sub> am RV abgesaugt.
CDCl <sub>3</sub>		1,34/1,37(2s/6H), 1,46(s/3H), 1,52/1,55(2s/9H),
		1,9-2,4(m/2H), 2,8-3,4(m/8H), 3,8-4,2(m/1H),
		4,6-4,9(m, überlagert von (=CH <sub>2</sub> )-AB-System bei
		4,84/4,88 (J ≈ 2Hz)/insgesamt 3H), 6,26(s/1H), 6,57(s/1H),
		(vgl. Fig. 23).

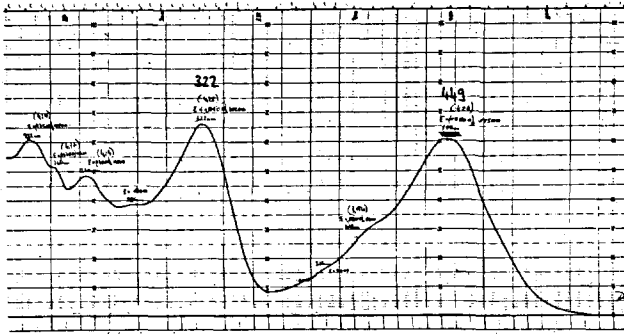


Fig. 21

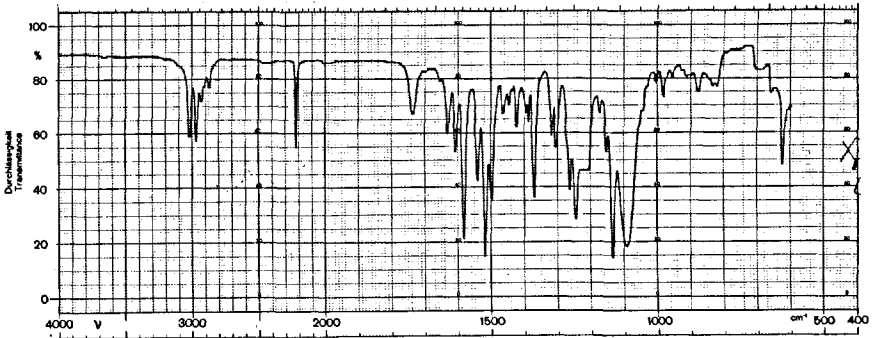


Fig. 22

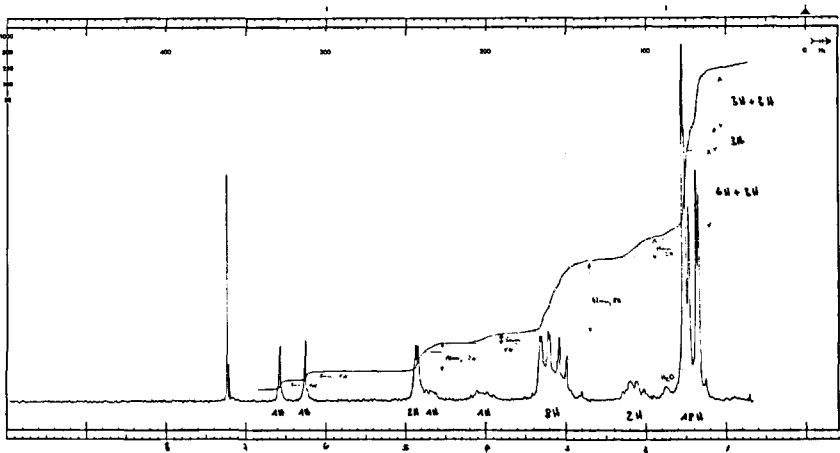


Fig. 23

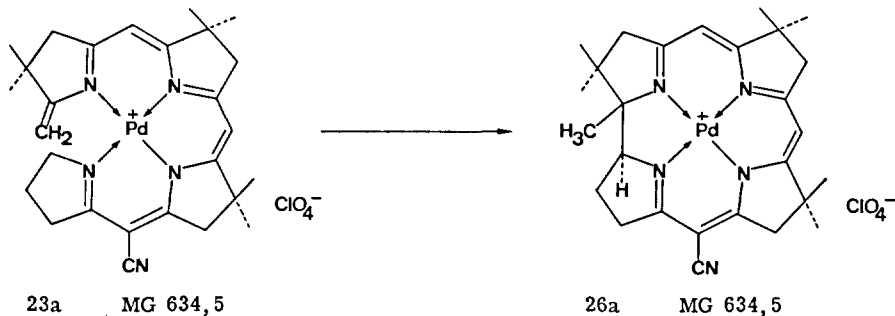
Im NMR-Spektrum der nicht am RV abgesaugten Probe sind MeOAc-Singlette bei 2,05 und 3,67 ppm (je ca. 1,2 H), sowie das H<sub>2</sub>O-Singlett bei 1,7 ppm (ca. 1,2H) sichtbar.

MS	m/e	638(8%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> +O), 624(15%), 623(36%), 622(38%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> /Pt <sup>195</sup> ), 621(30%), 620(11%), 610(27%), 609(29%), 608(91%), 607(100%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> /Pt <sup>195</sup> ), 606(83%), 605(6%), 604(11%), 592(15%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -2CH <sub>3</sub> /Pt <sup>195</sup> ), 591(13%), 579(10%), 578(28%), 577(29%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -3CH <sub>3</sub> /Pt <sup>195</sup> ), 576(22%), 562(10%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -4CH <sub>3</sub> /Pt <sup>195</sup> ), 548(11%), 547(17%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -5CH <sub>3</sub> /Pt <sup>195</sup> ), 546(14%), 532(8%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -6CH <sub>3</sub> /Pt <sup>195</sup> ), 517(4%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -7CH <sub>3</sub> /Pt <sup>195</sup> ).
400°C		

Isotopensequenz des M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-Peaks:  
(Pt<sup>192,194,195,196,198</sup>, C<sup>12,13</sup>)

m/e	604	605	606	607	608	609	610	611
ber.	2	1	76	100	81	17	16	5
gef.	11	6	83	100	91	29	27	9

Die bei der Descyanidierung von **22b** neu entstandene exocyclische Doppelbindung im Ring A zeigt im Kernresonanzspektrum (Fig. 23) ein quartettoides Signal ( $J = 2\text{Hz}$ ) ihrer beiden Vinylprotonen bei 4,86 ppm. Die beiden Singlette der Vinylprotonen am C-5 und C-10 erscheinen bei 6,26 und 6,57 ppm. Basispeak im Massenspektrum ist das Fragment M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub> bei m/e 607, dessen berechnete Isotopensequenz mit der experimentell gefundenen gut übereinstimmt. Die helicale Geometrie von Platin(II)-seco-corrin **23b** ist durch die Röntgenstrukturanalyse von M. Currie und J. D. Dunitz <sup>38</sup> bestätigt (siehe theoretischer Teil, Seite 43).



20 mg (0,0291 mMol, 0,7 Mol MeOAc Kristall-Lsm. berücksichtigt) Palladium(II)-seco-corrin **23a** wurden in ein unter Stickstoffatmosphäre stehendes, mit Alufolie verdunkeltes Pyrexreagenzglas (Inhalt 10 ml, Durchmesser 15 mm) gegeben und in 7 ml Methylchlorid [18] gelöst ( $c = 4,2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l). Die orange Lösung entgaste man dreimal mit HV (0,001 mm) und flüssigem Stickstoff [19]. Das nun luftsauerstofffreie, unter Vakuum stehende Reaktionsgefäß wurde 4 Std. ins di-

rekte Sonnenlicht (Temp. ca. 25°C) gestellt. Die Farbe änderte sich dabei nach gelb. Nun wurde das Methylenchlorid am RV vollständig abgesaugt und das gelbe Rohprodukt, das im DC (Methylenchlorid/Methanol 10:1, Kieselgel) einen gelben Fleck (gleicher R<sub>f</sub>-Wert wie das Edukt) aufwies, aus Methylacetat kristallisiert. Das erste Kristallisat lieferte 17,8 mg gelbe Kristalle vom Zers. Pt. 315-325°C, aus der Mutterlauge gewann man noch 0,6 mg. Die UV/VIS-Spektren beider Kristallisate waren identisch.

Ausbeute an Palladium(II)-corrin 26a: 18,4 mg (90%), Lösungsmittel berücksichtigt, Kristalle enthalten nach NMR ca. 0,9 Mol MeOAc. \*)

Zur Analyse wurde das obige, einmal aus Methylacetat kristallisierte Material 2 Tage am HV (0,001 mm) bei RT getrocknet.

C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> ClPd	ber.	C 50,88	H 5,66	N 9,98
+ 0,9 Mol C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	gef.	C 50,76	H 5,69	N 9,98

UV	nm(ε)	249(17300), 300(26800/S), 308(30100), 352(5200/S),
EtOH		371(8600), 392(10100), 420(11600/S), 445(20700),
		458(18500/S), 464(18200/S), (vgl. Fig. 24).

IR	cm <sup>-1</sup>	u.a. 2220 <sup>m</sup> , 1623 <sup>m</sup> , 1583 <sup>s</sup> , 1552 <sup>w</sup> , 1502 <sup>s</sup> , 1480 <sup>m</sup> ,
CHCl <sub>3</sub>		1463 <sup>w</sup> (S), 1445 <sup>w</sup> , 1425 <sup>w</sup> , 1392 <sup>w</sup> , 1378 <sup>w</sup> , 1360 <sup>s</sup> , 1340 <sup>w</sup> ,
		1316 <sup>m</sup> , 1307 <sup>m</sup> , 1285 <sup>m</sup> , 1270 <sup>m</sup> , 1257 <sup>m</sup> , 1175 <sup>w</sup> , 1138 <sup>s</sup> ,
		1090 <sup>s</sup> (breit), (vgl. Fig. 25).

NMR	ppm	Kristall-Lsm. (MeOAc) aus CHCl <sub>3</sub> mit N <sub>2</sub> abgeblasen.
CDCl <sub>3</sub>		1,25/1,26(2s/6H), 1,36(s/3H), 1,47/1,50/1,53/1,54(4s/12H),
		1,8-2,8(m/2H), 2,8-3,8(CH <sub>2</sub> -s (vermutlich 2 CH <sub>2</sub> ) bei 3,40;
		CH <sub>2</sub> -AB-System bei 2,98/3,37(J=18 Hz); m im Untergrund/
		insgesamt 8H), 4,6-4,9(m/1H), 6,12(s/1H), 6,40(s/1H),
		H <sub>2</sub> O-Signal bei 1,66 ppm (ca. 2H), (vgl. Fig. 26).

Im NMR-Spektrum der nicht aus CHCl<sub>3</sub> mit N<sub>2</sub> abgeblasenen Probe sind zusätzlich die MeOAc-Singlette bei 2,06 und 3,66 ppm (je ca. 2,7H) sichtbar.

MS	m/e	549(2%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> +O/Pd <sup>106</sup> ),
400°C		537(10%), 536(7%), 535(18%), 534(10%), 533(23%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> /
		Pd <sup>106</sup> ), 532(21%), 531(10%),
		523(13%), 522(39%), 521(25%), 520(80%), 519(32%),
		518(100%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ), 517(77%), 516(36%),
		503(6%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -2CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ),
		492(8%), 490(15%), 488(17%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -3CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ), 487(12%),
		473(6%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -4CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ),
		458(8%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -5CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ).

Die gegenüber dem offenen Palladiumkomplex 23a hypsochrom verschobenen Absorptionsbanden im Elektronenspektrum erfahren bei der Cyclisierung eine Intensitätszunahme (siehe Abb. 1, theoretischer Teil, Seite 27):

\*) Experiment von Y. Yamada.

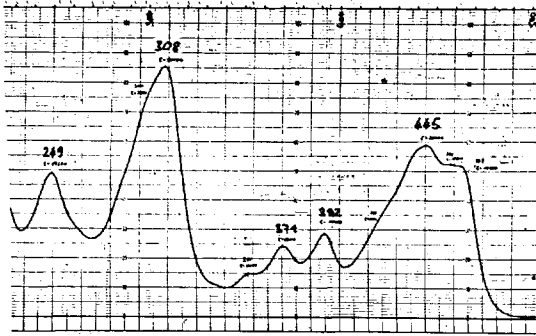


Fig. 24

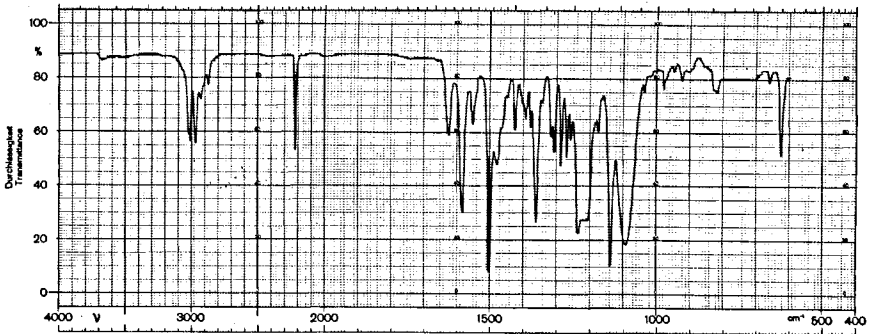


Fig. 25

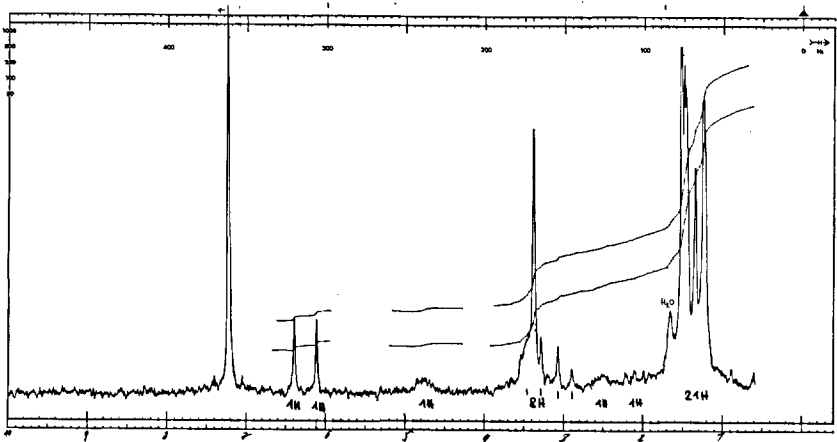


Fig. 26

	Edukt <u>23a</u>		Produkt <u>26a</u>
UV-Bande	$\epsilon = 24800$	→	$\epsilon = 30100$
VIS-Bande	$\epsilon = 14800$	→	$\epsilon = 20700$

Im Infrarotspektrum (Fig. 25) absorbiert die chromophorgebundene Nitrilgruppe am C-15 bei  $2220\text{ cm}^{-1}$  (unverändert gegenüber Edukt 23a). Intensive Streckschwingungen der C=C und C=N Doppelbindungen erscheinen bei 1583, 1502 und  $1480\text{ cm}^{-1}$ . Das Kernresonanzspektrum (Fig. 26) veranschaulicht die strukturellen Aenderungen bei der Cycloisomerisierung sehr deutlich. Nur noch 2 Singlette der beiden Vinylprotonen am C-5 und C-10 bei 6,12 und 6,40 ppm sind ersichtlich. Zwischen 1,2 und 1,6 ppm absorbieren nun insgesamt 7 Methylgruppen. Aus den beiden Multipletten der Methylengruppe am C-19 bei 4,0 und 4,4 ppm von Edukt 23a entstand nun ein Multiplett des Methinwasserstoffs am C-19 bei 4,8 ppm. Weiter ist das AB-System der diastereotopen Wasserstoffe am C-3 im Ring A bei 2,98 und 3,37 ( $J = 18\text{ Hz}$ ) zu erkennen. Das Massenspektrum von 26a zeigt eine ähnliche Fragmentierung wie der offene strukturisomere Palladiumkomplex 23a. Basispeak ist wiederum das Fragment  $M^+ - \text{HClO}_4 - \text{CH}_3$  bei  $m/e$  518.

Anmerkung: Im oben beschriebenen Experiment wurde als Lichtquelle die Sonne verwendet. Spätere Versuche zeigten, dass man sehr gut auch ohne Sonnenlicht auskommt. Für präparative Ansätze genügte auch das Licht einer normalen 200-Watt-Glühlampe (Wolfram). Der Fortschritt der Reaktion ist mit dem Elektronenspektrum leicht verfolgbar. Für spektroskopische und analytische Zwecke lässt sich die Cycloisomerisierung auch durch Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe herbeiführen.

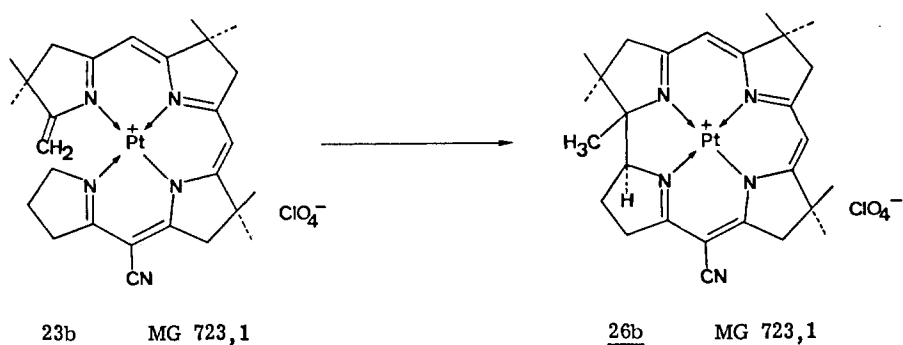
Orientierende Versuche zur Bestimmung der relativen Geschwindigkeit der Cyclisierung zeigten, dass die Reaktion mit und ohne Sauerstoff gleichrasch abläuft (vgl. Abb. 1, theor. Teil, Seite 27). Das Auftreten von isobestischen Schnittpunkten im Elektronenspektrum weist auf eine sehr saubere und einheitliche Reaktion hin. Die spektroskopische Ausbeute beträgt  $> 95\%$ .

#### Orientierende Versuche zur thermischen Cycloisomerisierung von 23a

0,670 mg Palladium(II)-seco-corrin 23a wurden in einem Schmelzpunktröhrchen unter Hochvakuum zugeschmolzen. Nun erhitzte man auf  $241^\circ\text{C}$ , bis die Kristalle schmolzen (bei  $230^\circ\text{C}$  verfärbten sich die Kristalle dunkler). Nach dem Erkalten zerbrach man das Röhrchen in einem 20 ml Masskolben und löste den Rückstand in 20 ml Aethanol. Das UV/VIS-Spektrum zeigte unverändertes, nichtcyclisiertes Ausgangsmaterial 23a an (Chromophorausbeute ca. 70%). (Experiment von Y. Yamada.)

1 mg Palladium-seco-corrin 23a wurden in einem Sublimationsrohr unter Hochvakuum (0,01 mm) zugeschmolzen (Sublimationsrohr vorher gut mit Argon gespült) und 30 min. im Dunkeln in ein Oelbad von  $250^\circ\text{C}$  gestellt. Nach dem Erkalten wurde der schwarze, amorph erstarrte Rückstand IR- und UV/VIS-spektroskopisch untersucht. Die Spektren zeigten nur Zersetzungsprodukte an (vermutlich dekomplexierter Ligand); weder Edukt 23a noch Produkt (Palladium(II)-corrin 26a) konnten festgestellt werden.





40,0 mg (0,0525 mMol, Lsm. berücksichtigt) Platin(II)-seco-corrin 23b wurden in ein unter Stickstoffatmosphäre stehendes, mit Alufolie verdunkeltes Pyrexreagenzglas (Inhalt 75 ml, Durchmesser 33 mm) gegeben und in 50 ml Methylenchlorid [11] gelöst ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l). Die gelbe Lösung entgaste man dreimal mit HV (0,001 mm) und flüssigem Stickstoff [19]. Das nun luftsauerstofffreie, unter Vakuum stehende Reaktionsgefäß wurde 5 Std. ins direkte Sonnenlicht (Temp. ca. 25°C) gestellt. Die Farbe änderte sich nur unwesentlich nach gelbgrün. Das UV/VIS-Spektrum (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) dieses Reaktionsgemisches war praktisch identisch mit jenem des kristallisierten Reaktionsproduktes (Hauptabsorptionsmaxima bei 304 und 433 nm mit praktisch gleicher Intensität); aus der Abwesenheit einer Schulterabsorption bei 325 nm kann auf das vollständige Verschwinden von Edukt 23b geschlossen werden. Nun wurde das Methylenchlorid am RV abgesaugt. Nachdem über Nacht am HV getrocknet wurde, löste man zweimal mit je 1 ml Pentan mögliche Spuren von Schliffett heraus. Darauf kristallisierte man aus wenig Methylenchlorid und Methylacetat. Das erste Kristallisat ergab 36,9 mg (92%, ohne Berücksichtigung des Kristall-Lsm.) gelbe Kristalle von 26b, deren UV/VIS-Spektrum praktisch identisch war mit jenem der Analysenprobe. Aus der Mutterlauge kristallisierten weitere 2,3 mg.

Zur Analyse gelangte eine dreimal aus Methylenchlorid/Methyl-acetat umkristallisierte und 2 Wochen am HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe.

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}_4\text{ClPt}$	ber.	C 44,75	H 5,07	N 8,79
+ 0,4 Mol $\text{H}_2\text{O}$	gef.	C 44,73	H 5,03	N 8,91
+ 0,9 Mol MeOAc				

UV	nm(ε)	234(21800), 242(22200), 262(17900), 272(16800/S),
EtOH		303(23600), 372(5500/S), 390(9600/S), 412(17300/S),
		425(23400/S), 432(25100), 447(13600/S), (vgl. Fig. 27).

IR	$\text{cm}^{-1}$	u.a. 2224 <sup>m</sup> , 1620 <sup>w</sup> , 1582 <sup>s</sup> , 1550 <sup>m</sup> , 1500 <sup>s</sup> , 1482 <sup>m</sup> ,
$\text{CHCl}_3$		1462 <sup>w</sup> , 1438 <sup>w</sup> , 1427 <sup>w</sup> , 1392 <sup>w</sup> , 1365 <sup>s</sup> , 1315 <sup>w</sup> , 1307 <sup>m</sup> ,
		1288 <sup>m</sup> , 1270 <sup>m</sup> , 1260 <sup>m</sup> , 1177 <sup>w</sup> , 1140 <sup>s</sup> , 1090 <sup>s</sup> ,
		Methylacetatbande bei 1738 $\text{cm}^{-1}$ , (vgl. Fig. 28).

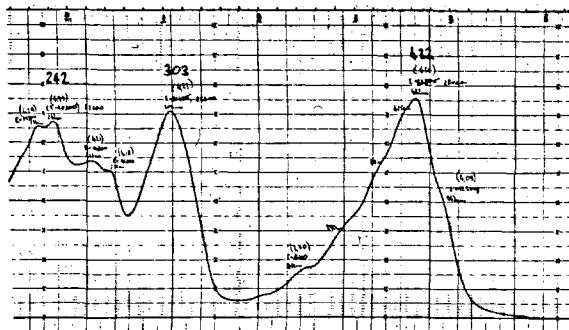


Fig. 27

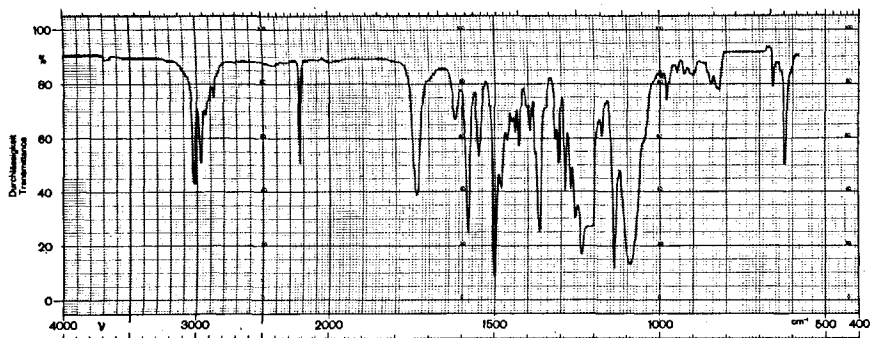


Fig. 28

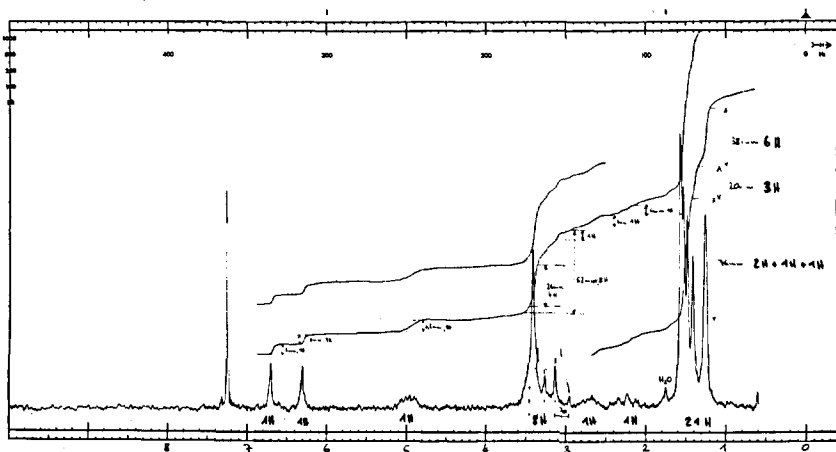


Fig. 29

NMR ppm Kristall-Lsm. (MeOAc, H<sub>2</sub>O) aus CHCl<sub>3</sub> am RV abgesaugt.  
 CDCl<sub>3</sub> 1,27(s/6H), 1,42(s/3H), 1,49/1,54/1,58(3s/12H),  
 2,0-2,5(m/1H), 2,5-2,9(m/1H), 2,9-3,6(CH<sub>2</sub>-s (vermutlich  
 2CH<sub>2</sub>) bei 3,42; CH<sub>2</sub>-AB-System bei 3,05/3,36(J=18 Hz);  
 m im Untergrund/insgesamt 8H), 4,8-5,2(m/1H), 6,31(s/1H),  
 6,71(s/1H), (vgl. Fig. 29).

Im NMR-Spektrum der nicht aus CHCl<sub>3</sub> am RV abgesaugten Probe sind die  
 MeOAc-Singlette bei 2,06 und 3,67 ppm (je ca. 2,7 H), sowie das H<sub>2</sub>O-Signal  
 bei 1,8 ppm (ca. 0,8H) sichtbar.

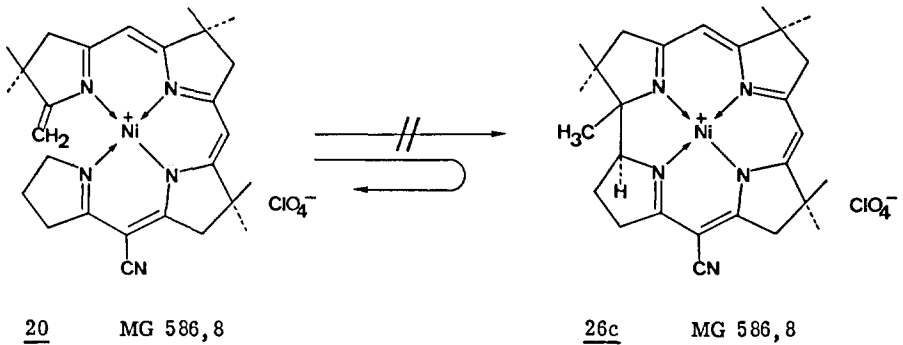
MS m/e 638(2%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>+O/Pt<sup>195</sup>),  
 400°C 623(16%), 622(22%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>/Pt<sup>195</sup>), 621(19%),  
 610(22%), 609(27%), 608(92%), 607(100%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>/Pt<sup>195</sup>).  
 606(82%), 592(8%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-2CH<sub>3</sub>/Pt<sup>195</sup>),  
 578(18%), 577(22%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-3CH<sub>3</sub>/Pt<sup>195</sup>), 576(19%),  
 562(8%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-4CH<sub>3</sub>/Pt<sup>195</sup>),  
 547(14%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-5CH<sub>3</sub>/Pt<sup>195</sup>), 546(13%),  
 532(6%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-6CH<sub>3</sub>/Pt<sup>195</sup>),  
 517(4%/M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-7CH<sub>3</sub>/Pt<sup>195</sup>).

Isotopensequenz des M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-Peaks: (Pt<sup>192,194,195,196,198</sup>, C<sup>12,13</sup>)

m/e	604	605	606	607	608	609	610	611
ber.	2	1	76	100	81	17	16	5
gef.	6	4	82	100	92	27	22	7

Die Absorptionsbanden im Elektronenspektrum des offenen Platinkomplexes 23b  
 erfahren bei der Cyclisierung zu Platincorrin 26b eine hypsochrome Verschiebung  
 (siehe Abb. 2, theor. Teil, Seite 29).

Als einziges der bisher bekannten Corrinderivate besitzt der Platinkomplex 26b  
 eine intensivere VIS-Bande ( $\epsilon = 25100$ ) als UV-Bande ( $\epsilon = 23600$ ). Das Infrarot-  
 spektrum (Fig. 28) ist demjenigen von Palladiumcorrin 26a sehr ähnlich. Im  
 Kernresonanzspektrum (Fig. 29) sind die beiden Vinylprotonen am C-5 und C-10  
 (2 Singlette bei 6,31 und 6,71 ppm), sowie der Methinwasserstoff am C-19 (Mul-  
 tiplet bei 5,0 ppm) im Vergleich zum Palladiumcorrin 26a nach tieferem Felde  
 verschoben. Auch das Massenspektrum zeigt eine analoge Fragmentierung wie  
26a. Basispeak ist M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub> bei m/e 607.



a) 1,2 mg ( $2,04 \cdot 10^{-3}$  mMol) Nickel(II)-seco-corrin 20 wurden in einem Pyrex-reagenzglas (Inhalt 10 ml, Durchmesser 15 mm) unter Stickstoff in 3 ml Methylchlorid [18] gelöst ( $c = 7 \cdot 10^{-4}$  Mol/l). Die gelbe Lösung entgaste man 3x mit HV (0,001 mm) und flüssigem Stickstoff [19]. Das nun luftsauerstofffreie, unter Vakuum stehende Reagenzglas wurde 5 Std. bei RT ins direkte Sonnenlicht gestellt. Das UV/VIS-Spektrum der bestrahlten, keinen Farbwechsel aufweisenden Lösung zeigte die Absorptionsbanden des unveränderten, nicht-cyclisierten Ausgangsmaterials 20 an\*). Weitere 90 min. bestrahlte man den mit N<sub>2</sub> gefüllten Reaktionskolben mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (70 Watt, mit Pyrexkühlmantel) bei einem Abstand von 10 cm von der Lichtquelle. Wiederum stimmten die IR- und UV/VIS-Spektren mit jenen von Nickel(II)-seco-corrin 20 überein.

Eine mögliche Cyclisierung von Nickel(II)-seco-corrin hätte eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima im UV/VIS-Spektrum zur Folge und wäre deshalb eindeutig erkennbar.

	Nickel(II)-corrin <sup>40)</sup>	Verschiebung bez. Ni(II)-seco-corrin <u>20</u>
UV-Bande:	304 nm (22900)	24 nm
VIS-Bande:	443 nm (16600)	27 nm

b) 1,2 mg ( $2,04 \cdot 10^{-3}$  mMol) Nickel(II)-seco-corrin 20 wurden in einem Pyrex-reagenzglas (Inhalt 10 ml, Durchmesser 15 mm) unter Stickstoff in 3 ml Tri-äthylenglykol (frisch dest. über Lithiumaluminiumhydrid) gelöst und wie oben entgast. Nun füllte man das evakuierte Reaktionsgefäß mit N<sub>2</sub> und bestrahlte 2 Std. bei 150°C mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (70 Watt, Abstand Reagenzglas Lichtquelle: 10 cm). Das UV/VIS-Spektrum der bestrahlten Lösung zeigte unverändertes Ausgangsmaterial 20 an.

c) 3 ml einer  $3 \cdot 10^{-5}$ -molaren Lösung (15 min. mit Argon gespült) von Nickel(II)-seco-corrin 20 in Methylchlorid wurden 30 min. mit einer Xenonlampe

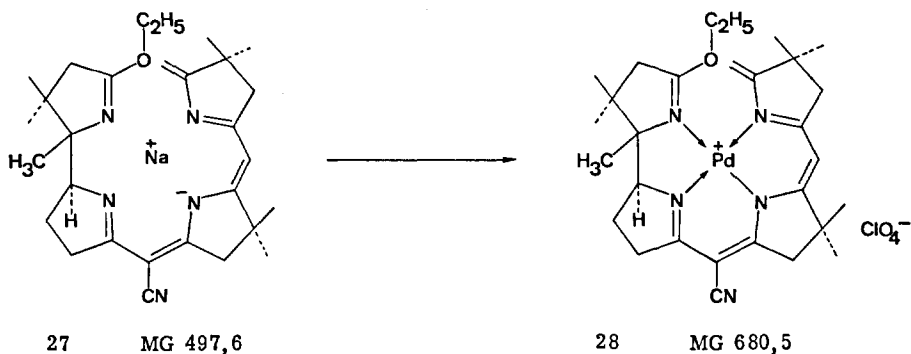
\*) Zum Vergleich: Palladium(II)-seco-corrin 23a in Methylchlorid (ca.  $10^{-4}$ -molare Lösung) im direkten Sonnenlicht ist nach 10 min. vollständig cyclisiert (gemäss UV/VIS-Kontrolle).

(1600 Watt, Abstand ca. 20 cm) bestrahlt. Das UV/VIS-Spektrum zeigte wiederum unverändertes Ausgangsmaterial 20 an.

Palladium(II)-seco-corrin 23a, unter analogen Bedingungen mit dieser sehr starken Lichtquelle bestrahlt (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Argon entgast), war nach spätestens 2 min. vollständig cyclisiert (UV/VIS-Kontrolle).

- d) 1,2 mg Nickel(II)-seco-corrin 20 wurden im Hochvakuum (0,001 mm) 3 Std. auf  $200^\circ\text{C}$  erhitzt. Die IR- und UV/VIS-Spektren von Lösungen des schwarzen, geschmolzenen Pyrolysenproduktes zeigten im wesentlichen unverändertes Edukt 20 an.

Experimente a), b) und d) von Y. Yamada.



237,4 mg (0,477 mMol) Natriumsalz 27<sup>14)</sup> wurden unter Stickstoffatmosphäre in 5 ml Aethanol gelöst. Bei der Zugabe von 112,2 mg (0,5 mMol) Palladium(II)-acetat (Herstellung siehe Seite 76), gelöst in 1 ml Methylenechlorid verfärbte sich die zu Beginn gelbe Lösung nach orangerot. Das Reaktionsgemisch wurde 10 min. bei RT gerührt (das UV/VIS-Spektrum zeigte vollständige Komplexierung an; charakteristische Hauptabsorptionsmaxima bei 289 und 421 nm, keine Schulterabsorption bei 405 nm, herrührend von Edukt 27), dann mit 30 ml Methylenechlorid verdünnt und in einen Scheidetrichter transferiert, welcher eine 9:1 Mischung von 0,1 molarer wässriger Natriumperchloratlösung und 0,1 molarer wässriger Perchlorsäurelösung enthält. Die geschüttelte Methylenechloridphase wusch man noch 2x mit 0,1 molarer Natriumperchloratlösung, filtrierte durch getrocknete Watte und entfernte das Lösungsmittel am RV. Das orange Rohprodukt (281,4 mg) wurde an 15 g neutralem Alox (Akt. I, Säulendimensionen: 15 x 70 mm, aufgezogen mit Essigester/Aethanol 10:1) chromatographiert. Man eluierte mit Essigester/Aethanol 10:1 221 mg gelbes Material, das nach Kristallisation aus Methanol 147,3 mg gelbe Kristalle lieferte, deren IR- und UV-Spektren praktisch identisch waren mit den Spektren der Analysenprobe. Das 2. und 3. Kristallisat (beide UV/VIS-spektroskopisch identisch mit 1. Kristallisat) ergab 10,7 mg und 7,2 mg.

Ausbeute: 165,2 mg entspricht 51% an Palladium(II)-präcorrin 28. \*)  
 Zur Analyse gelangte eine einmal aus Methanol umkristallisierte und 1 Woche am HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe.

$C_{29}H_{40}N_5O_5ClPd$ + 0,5 Mol $CH_4O$	ber. gef.	C 50,87 C 50,73	H 6,08 H 6,10	N 10,05 N 9,75
UV EtOH	nm ( $\epsilon$ )	246(15600), 257(11200/S), 280(12400/S), 289(12900), 304(10100/S), 325(5300), 343(4900), <u>421(16400)</u> , (vgl. Fig. 30).		
IR $CHCl_3$	$cm^{-1}$	u.a. 2218 <sup>m</sup> , 1625 <sup>s</sup> , 1614 <sup>s</sup> , 1603 <sup>s</sup> , 1550 <sup>w</sup> , 1537 <sup>s</sup> , 1480 <sup>s</sup> , 1422 <sup>m</sup> , 1400 <sup>m</sup> , 1384 <sup>s</sup> , 1315 <sup>m</sup> , 1294 <sup>m</sup> , 1278 <sup>m</sup> , 1255 <sup>s</sup> , 1155 <sup>m</sup> , 1132 <sup>s</sup> , 1090 <sup>s</sup> (breit), 863 <sup>s</sup> .		
NMR $CDCl_3$	ppm	Kristall-Lsm. (MeOH) aus $CHCl_3$ mit $N_2$ abgeblasen 1,13(s/3H), 1,24/1,28(=2 $CH_3$ )/1,31/1,39(=2 $CH_3$ )(4s/18H), 1,46(s/3H), 1,6-2,2(m/2H), 2,3-3,8( $CH_2$ -s bei 2,76; $CH_2$ -AB-System bei 2,72/3,59(J=18Hz); m/insgesamt 8H), 4,1-4,6(m, überlagert von s bei 4,57/insgesamt 4H), 5,05(s/1H), 5,61(s/1H).		

Im NMR-Spektrum der nicht mit  $N_2$  abgeblasenen Probe ist das MeOH-Singlett bei 3,46 ppm (ca. 1,5 H) sichtbar.

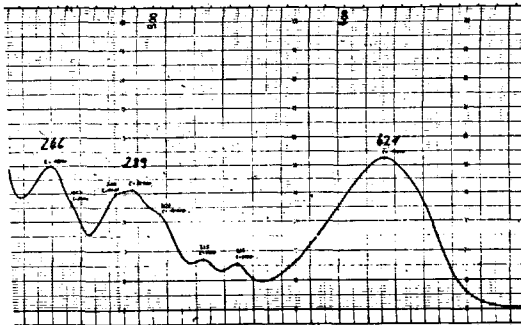
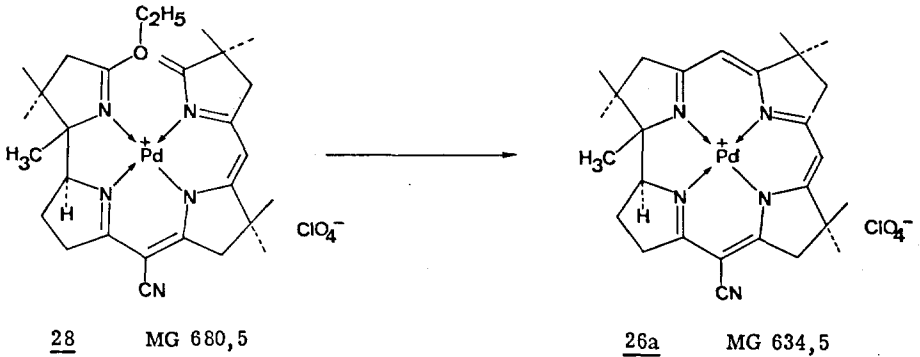


Fig. 30

\*) Experiment von Y. Yamada.

MS	m/e	551(3%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /Pd <sup>106</sup> ),
400°C		431(13%), 430(36%), 429(23%), 428(78%), 427(19%),
		426(100%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> ON[ Ring A ]/Pd <sup>106</sup> ), 425(76%),
		424(40%),
		409(13%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -Ring A-CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ),
		394(6%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -Ring A-2CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ).

Das Elektronenspektrum (Fig. 30) zeigt Absorptionsmaxima bei 246, 289 und 421 nm. Das Infrarotspektrum ist ähnlich strukturiert wie das Spektrum des von M. Roth<sup>40</sup>) synthetisierten Nickel(II)-präcorrin. Im Kernresonanzspektrum kann man die 3 scharfen Signale bei 4,57, 5,05 und 5,61 ppm den 3 Vinylprotonen am C-5 und C-10 zuordnen. Bei 2,72 und 3,59 ppm ist das AB-System (J=18Hz) der diastereotopen Wasserstoffe der Methylengruppe am C-3 im Ring A ersichtlich. Basispeak im Massenspektrum ist das durch Abspaltung von Ring A entstandene Fragment M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON bei m/e 426.



67,9 mg (0,0997 mMol) Palladium(II)-präcorrin 28 wurden unter Stickstoffatmosphäre in einem Pyrexreagenzglas (12x150 mm) mit 5 ml (1,89 mMol) einer 0,378 molaren Lösung von Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol versetzt. Man kühlte auf 0°C und evakuierte den Kolben mit HV. Der verschlossene, unter Vakuum stehende Reaktionskolben wurde 40 Std. im Ölbad von 136-145°C stehen gelassen. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter gegeben und mit 50 ml Methylchlorid und 30 ml 0,1 molarer, wässriger Perchlorsäurelösung geschüttelt. Man wusch die organische Phase noch einmal mit 0,1 molarer Perchlorsäurelösung, zweimal mit 0,1 molarer Natriumperchloratlösung, filtrierte durch getrocknete Watte und engte am RV ein. Filtration durch Celite in Methylchlorid und Absaugen des Lösungsmittels am RV lieferte 65 mg gelbes, kristallines Rohprodukt, das aus minimaler Menge Methylchlorid und Methylacetat umkristallisiert wurde. Es fielen 52,7 mg gelbe Kristalle an. Ausbeute an Palladium(II)-corrin 26a 83%. \*)

\*) Experiment von Y. Yamada.

Zur Analyse gelangte eine einmal aus Methylchlorid/Methylacetat umkristallisierte und 2 Tage am HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe (Zers. Punkt 306-320°C).

C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> ClPd		ber.	C 50,88	H 5,66	N 9,98
+ 0,9 Mol C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		gef.	C 50,81	H 5,60	N 9,94
UV	nm(ε)	249(17000), 300(26800/S), 308(30000), 352(5200/S), 371(8600), 392(10000), 420(11500/S), 445(20700), 458(18400/S), 464(18100/S).			
EtOH					
IR	cm <sup>-1</sup>	u. a. 2220 <sup>m</sup> , 1623 <sup>m</sup> , 1582 <sup>s</sup> , 1552 <sup>w</sup> , 1502 <sup>s</sup> , 1479 <sup>m</sup> , 1463 <sup>w</sup> (S), 1445 <sup>w</sup> , 1424 <sup>w</sup> , 1392 <sup>w</sup> , 1378 <sup>w</sup> , 1360 <sup>s</sup> , 1340 <sup>w</sup> , 1315 <sup>m</sup> , 1306 <sup>m</sup> , 1285 <sup>m</sup> , 1269 <sup>m</sup> , 1257 <sup>m</sup> , 1175 <sup>w</sup> , 1138 <sup>s</sup> , 1090 <sup>s</sup> (breit).			
CHCl <sub>3</sub>					
NMR	ppm	Kristall-Lsm. (MeOAc) aus CHCl <sub>3</sub> mit N <sub>2</sub> abgeblasen.			
CDCl <sub>3</sub>		1, 23/1, 25(2s/6H), 1, 34(s/3H), 1, 45/1, 48/1, 51/1, 53(4s/12H), 1, 8-2, 8(m/2H), 2, 8-3, 8(CH <sub>2</sub> -s(vermutlich 2 CH <sub>2</sub> ) bei 3, 40; CH <sub>2</sub> -AB-System bei 3, 00/3, 39(J=18Hz); m im Untergrund/ insgesamt 8H), 4, 6-4, 9(m/1H), 6, 14(s/1H), 6, 42(s/1H), schwaches H <sub>2</sub> O-Signal 1, 65 ppm.			

Im NMR-Spektrum der nicht mit N<sub>2</sub> abgeblasenen Probe sind zusätzlich die MeOAc-Singlette bei 2, 04 und 3, 65 ppm (je ca. 2, 7H) sichtbar.

MS	m/e	549(15%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> +O/Pd <sup>106</sup> ), 537(13%), 536(11%), 535(20%), 534(17%), 533(28%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> /Pd <sup>106</sup> ), 532(27%), 531(14%), 523(13%), 522(41%), 521(29%), 520(85%), 519(37%), 518(100%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ), 517(70%), 516(37%), 503(11%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -2CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ), 492(8%), 490(14%), 488(16%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -3CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ), 487(11%), 473(8%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -4CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ), 458(11%/M <sup>+</sup> -HClO <sub>4</sub> -5CH <sub>3</sub> /Pd <sup>106</sup> ).						
300°C								

Isotopensequenz des M<sup>+</sup>-HClO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-Peaks:  
(Pd<sup>104,105,106,108,110</sup>, C<sup>12,13</sup>)

	m/e	516	517	518	519	520	521	522	523
	ber.	28	75	100	24	79	23	40	12
photochem.	gef.	36	77	100	32	80	25	39	13
klassisch	gef.	37	70	100	37	85	29	41	13

Die Struktur der auf diesem klassischen Wege gewonnenen Verbindung 26a ist durch die Röntgenstrukturanalyse von M. Bartlett und J. D. Dunitz 46) bestätigt.

Die hier aufgeführten spektroskopischen Daten (UV, IR, NMR und MS) stimmen bezüglich aller signifikanten Details mit denen von Palladium(II)-corrin überein,



das aus der photochemischen A/D-Cycloisomerisierung erhalten wurde (siehe Seite 86 und Figuren 24, 25 und 26). Die Identität erübrigt eine nochmalige figurale Reproduktion dieser spektroskopischen Daten. Die Konstitution und Konfiguration des photochemisch synthetisierten Palladium(II)-corrins 26a ist hiermit genau bekannt.

**Anmerkung:** Vorversuche von Y. Yamada zeigten, dass unter folgenden Bedingungen keine oder teilweise Cyclisation eintraf (gemäss UV/VIS-Kontrolle)

- Kalium-tert.-butylat/	80°C/ 2 Std.	keine Cyclisation
- "	/110°C/ 12 Std.	" "
- "	/140°C/2,5 Std.	ca. 40-50% Cycl.



100 mg (0,170 mMol) Nickel(II)-seco-corrin 20 wurden unter Stickstoffatmosphäre in 10 ml Methanol gelöst und mit 90 mg (1,38 mMol) fein pulverisiertem Kaliumcyanid [15] versetzt. Sofort verdunkelte sich die anfangs rotbraune Lösung, wechselte aber innerhalb einer Minute nach orangerot. Nach 20 min. Rühren bei RT entnahm man dem Reaktionsgemisch eine UV-Probe. Das UV/VIS-Spektrum zeigte das Vorliegen des dekomplexierten Liganden (charakteristische Absorptionsbandenmaxima bei 312(0,75) und bei 440(1,00) nm, in Klammern opt. Dichten, rel. Int., Lsm. MeOH). Nun addierte man 335 mg (0,90 mMol) festes Zink(II)-perchlorathexahydrat [20], wobei sich nicht alles löste. Die Farbe schlug sofort nach rot um. Nach 30 min. Rühren bei RT entnahm man wieder eine UV-Probe. Das Elektronenspektrum zeigte die vollständige Komplexierung an. Die Lage der Absorptionsmaxima (268, 328 und 512 nm) und ihre relative Intensität stimmte mit jener im Spektrum des kristallisierten Reaktionsproduktes überein. Nach weiteren 15 min. goss man das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter, welcher gesättigte, eisgekühlte, wässrige Natriumchloridlösung enthielt. Es wurde mit 150 ml Methylchlorid verdünnt, ausgeschüttelt und die organische Phase noch weitere 3 x gegen 100 ml gesättigte, wässrige Natriumchloridlösung geschüttelt. Die Methylchloridphase wurde durch getrocknete Watte filtriert und am RV abgesaugt. Man gewann 85 mg (94%) rotviolett Rohprodukt, dessen UV/VIS-Spektrum im wesentlichen identisch war mit jenem des kristallinen Zink(II)-Komplexes 29a (das DC aus analogem Ansatz (SiO<sub>2</sub>/Methylchlorid/Methanol/

10:1) zeigte einen einheitlichen, langgezogenen rotvioletten Fleck mit  $R_f \sim 0,5$ . Nun löste man das Rohprodukt in Methylenchlorid, filtrierte unter  $N_2$  durch eine G4-Nutsche und engte am RV wieder ein. Dann löste man den festen Rückstand in sehr wenig Methylacetat und addierte tropfenweise Hexan, bis die Kristallisation langsam bei RT begann. Ueber Nacht liess man bei  $0^\circ C$  stehen. Auf diese Weise erhielt man 76 mg violetschwarze Kristalle, deren IR- und UV/VIS-Spektren identisch waren mit den Spektren der Analysenprobe.  
 Ausbeute: 76 mg entspricht 84% an Chloro-Zink(II)-seco-corrin 29a.  
 Zur Analyse gelangte in einem andern Ansatz eine zweimal aus Äethanol/Diisopropyläther umkristallisierte und 3 Tage am HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe.

$C_{27}H_{34}N_5ClZn$	ber.	C 61,42	H 6,61	N 12,97	Cl 6,57
+ 0,1 Mol $C_6H_{14}O$	gef.	C 61,32	H 6,74	N 12,92	Cl 6,62

UV	nm( $\epsilon$ )	268(24500),	278(17700/S),	294(14300),	315(27000/S),
EtOH		<u>328(37600)</u> ,	340(29600/S),	378(6800),	403(4200/S),
		<u>514(13600)</u> ,	(vgl. Fig. 31).		



Fig. 31

IR  $cm^{-1}$   
 $CHCl_3$

IR-Probe aus MeOAc/Hexan kristallisiert  
 u.a.  $2200^m$ ,  $1645^w$ ,  $1622^m$ ,  $1610^m$ ,  $1588^s$ ,  $1575^s$ ,  $1540^s$ ,  
 $1510^s$ ,  $1475^s$ ,  $1465^m(s)$ ,  $1422^w$ ,  $1402^w$ ,  $1390^w$ ,  $1385^w$ ,  
 $1375^w$ ,  $1365^m$ ,  $1350^s$ ,  $1315^s$ ,  $1300^s$ ,  $1158^m$ ,  $1138^s$ ,  $1122^s$ .  
 MeOAc-Bande bei  $1735\ cm^{-1}$  (vgl. Fig. 32).

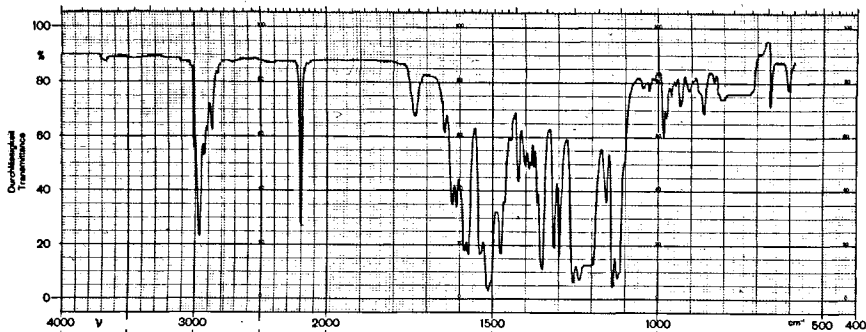


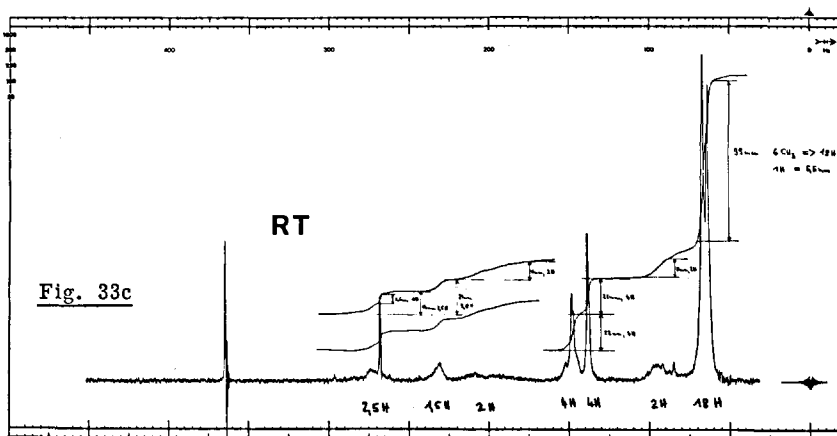
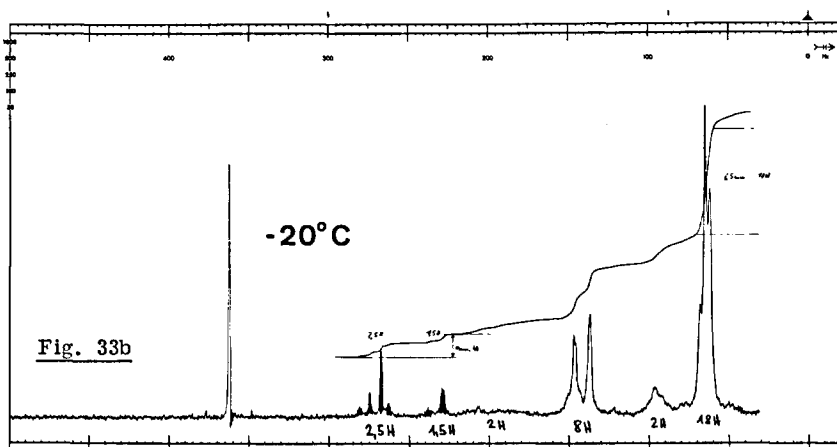
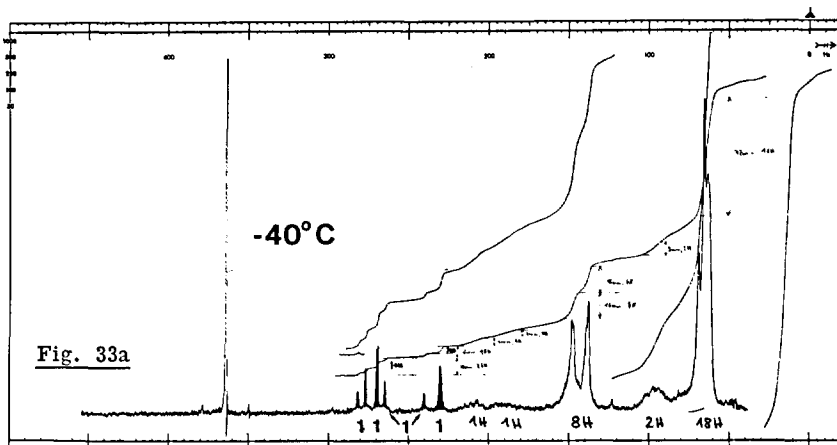
Fig. 32

NMR ppm Kristall-Lsm. aus  $\text{CHCl}_3$  am RV abgesaugt.  
 CDCl<sub>3</sub> 1,25/1,30/1,36(3s/18H), 1,7-2,2(m/2H), 2,7-3,2(m/8H),  
 Aufnahme-temp. 3,6-4,0(m breit/1H), 4,0-4,4(m breit/1H),  
 -40°C 4,60(s/1H), 5,37(s/1H),  
 4,80/5,28/5,52/5,62(4s/ =CH<sub>2</sub> / je 0,5H, insgesamt 2H),  
 (vgl. Fig. 33a).

NMR ppm 1,27/1,34(2s/18H), 1,7-2,1(m/2H), 2,77(s/4H),  
 CDCl<sub>3</sub> 2,8-3,1(m/4H), 3,5-4,05(m breit/1H), 4,05-4,4(m breit/1H),  
 RT 4,5-4,9(m/1,5H), 5,2-5,7(m, überlagert von s bei  
 5,36/insgesamt 2,5 H), (vgl. Fig. 33c).

Im NMR-Spektrum bei RT der nicht am RV abgesaugten Probe ist zusätzlich das Diisopropylätherdublett bei 1,14 ppm (ca. 1,2H) sichtbar.

MS m/e 527(0,3%/M<sup>+</sup>/Zn<sup>64</sup>, Cl<sup>35</sup>),  
 250°C 495(9%), 494(8%), 493(13%), 492(10%), 491(18%/M<sup>+</sup>-HCl/Zn<sup>64</sup>),  
 481(13%), 480(43%), 479(28%), 478(62%), 477(32%),  
 476(100%/M<sup>+</sup>-HCl-CH<sub>3</sub>/Zn<sup>64</sup>),  
 461(4%/M<sup>+</sup>-HCl-2CH<sub>3</sub>/Zn<sup>64</sup>), 448(6%), 446(9%/M<sup>+</sup>-HCl-3CH<sub>3</sub>/Zn<sup>64</sup>),  
 431(3%/M<sup>+</sup>-HCl-4CH<sub>3</sub>/Zn<sup>64</sup>), 416(4%/M<sup>+</sup>-HCl-5CH<sub>3</sub>/Zn<sup>64</sup>),  
 401(1%/M<sup>+</sup>-HCl-6CH<sub>3</sub>/Zn<sup>64</sup>),  
 245,5(6%/M<sup>++</sup>-HCl/Zn<sup>64</sup>), 238(1%/M<sup>++</sup>-HCl-CH<sub>3</sub>/Zn<sup>64</sup>),  
 230,5(6%/M<sup>++</sup>-HCl-2CH<sub>3</sub>/Zn<sup>64</sup>), 215,5(4%/M<sup>++</sup>-HCl-4CH<sub>3</sub>/Zn<sup>64</sup>).



Eine MS-Aufnahme mit hoher Empfindlichkeit zeigte folgende Isotopensequenz des  $M^+$ -Peaks ( $Zn^{64,66,67,68}$ ,  $C^{13,12,13}$ ):

m/e	527	528	529	530	531	532	533
ber.	100	30	89	35	59	20	14
gef.	100	45	95	45	58	36	30

Die Elektronenspektren der A/D-seco-corrinoiden A- und B-Metallkomplexe (Zn, Cd, Mg) weisen alle eine ähnliche Bandenstruktur auf, eine sehr intensive UV-Absorptionsbande bei ca. 330 nm ( $\epsilon > 37000$ ) und eine, gegenüber den Ubergangsmetallkomplexen bathochrom verschobene VIS-Bande oberhalb 510 nm ( $\epsilon$  13000 bis 17000).

Bei der Ueberführung des Nickelkomplexes 20 in den Zinkkomplex 29a erfahren die Hauptbanden des Elektronenspektrums folgende Aenderungen:

	UV	VIS
Nickel(II)-seco-corrin <u>20</u>	328 nm (20600)	470 nm (12900)
Zink(II) - seco-corrin <u>29a</u>	328 nm (37600)	514 nm (13600)

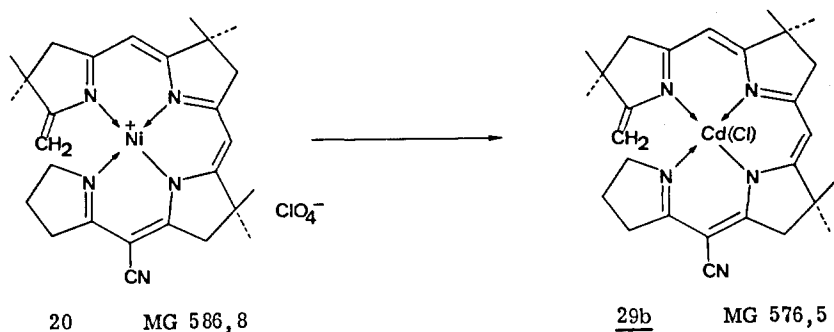
Im Infrarotspektrum (Fig. 32) absorbiert die chromophorgebundene Nitrilgruppe am C-15 bei  $2200\text{ cm}^{-1}$ . Im Massenspektrum von 29a lässt sich schwach das Molekülion bei m/e 527 erkennen. Die mit den natürlichen Isotopen von Zink, Chlor und Kohlenstoff berechnete Isotopensequenz des  $M^+$  stimmt mit der experimentell gefundenen gut überein. Auf Grund des Auftretens eines Molekülions handelt es sich bei der Verbindung 29a um einen pentakoordinierten Chloro-Zink(II)-Komplex. Basispeak im MS ist das Fragment  $M^+ - HCl - CH_3$  bei m/e 476.

Das Kernresonanzspektrum (Fig. 33a-c) von 29a zeigt eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit. Im Unterschied zu den tetrakoordinierten, planoiden Ubergangsmetallkomplexen (Ni(II), Pd(II), Pt(II)) treten hier durch die axiale Koordination des Chloro-Liganden Diastereomere auf ( $\alpha$ -Chloro- und  $\beta$ -Chloro-Zinkkomplex 29a). Dies erkennt man im Tieftemperatur-NMR-Spektrum (Fig. 33a). Die Methylenwasserstoffe der exocyclischen Doppelbindung im Ring A erscheinen als 4 scharfe Signale bei 4,80, 5,28, 5,52 und 5,62 ppm (je 0,5H), währenddem die beiden meso-Wasserstoffe am C-5 und C-10 zusammenfallen; 2 scharfe Signale bei 4,60 und 5,37 ppm (je 1H). Diese Zuordnung stützt sich auf Erfahrungen von N. Bühler 45), wonach bei successiver säurekatalysierter Deuterierung die vier Signale der Vinylprotonen an der exocyclischen Doppelbindung zuerst verschwinden. Die Annahme, dass die Wasserstoffatome der Methylidengruppe im Ring A zuerst durch Deuterium ersetzt werden, ist im Falle von Ni- und Pd-seco-corrin bewiesen worden, da diese beiden Vinylprotonen im NMR-Spektrum durch AB-Systeme identifizierbar sind (vgl. Figuren 7 und 17).

Bei tiefer Temperatur ( $-40^\circ\text{C}$ ) liegt der Chloro-Zink(II)-Komplex 29a gemäss dem Intensitätsverhältnis der Vinylprotonen als ein ca. 1:1 Diastereomeregemisch vor.

Das NMR-Spektrum bei Raumtemperatur (Fig. 33c) zeigt eine "Verschmierung" der Vinylprotonen. Ursache dieser Ausmittelung kann entweder ein intramolekulares Diastereomeren-Gleichgewicht (Durchschwingen der Helix) oder eine intermolekulare Aequilibration via Chlor-Austausch sein. Die hier wünschbare kinetische Unterscheidung zwischen den beiden möglichen Isomerisierungsmechanismen ist nicht durchgeführt worden.

Trotz verschiedenen Kristallisationsversuchen (z. Bsp. MeOAc/Hexan, Aethanol, Diisopropyläther) gelang es nicht, Kristalle von Zink(II)-seco-corrin 29a zu züchten, die nicht verzwilligt gewesen wären, so dass keine Röntgenstrukturanalyse möglich erschien.



130 mg (0,221 mMol) Nickel(II)-seco-corrin 20 wurden unter Stickstoffatmosphäre in 13 ml Methanol gelöst und mit 117 mg (1,8 mMol) pulverisiertem Kaliumcyanid [15] versetzt. Nach 20 min. Rühren bei RT addierte man 350 mg (1,12 mMol) Cadmium(II)-perchlorat [21], wobei sich nicht alles löste. Das sogleich nach rot umgeschlagene Reaktionsgemisch wurde 40 min. bei RT gerührt, mit 100 ml Benzol verdünnt und 3x gegen 100 ml gesättigte, eisgekühlte, wässrige Natriumchloridlösung geschüttelt. Filtration der organischen Phase durch getrocknete Watte und Absaugen des Benzols am RV lieferte 133 mg rotviolett Rohprodukt, dessen UV/VIS-Spektrum im wesentlichen identisch war mit jenem des kristallinen Cadmium(II)-Komplexes 29b. Nun löste man diesen festen Rückstand in wenig Benzol, filtrierte unter  $\text{N}_2$  durch eine G4-Nutsche, entfernte das Lösungsmittel am RV und kristallisierte aus wenig Aethanol und Diisopropyläther. Es fielen 89 mg dunkelviolette Kristalle an, deren IR- und UV/VIS-Spektren identisch waren mit Spektren der Analysenprobe.

Ausbeute: 89 mg entspricht 70% an Chloro-Cadmium(II)-seco-corrin 29b. Zur Analyse gelangte in einem andern Ansatz eine zweimal aus Aethanol/Diisopropyläther umkristallisierte und 3 Tage am HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe.

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{ClCd}$	ber.	C 56,63	H 6,15	N 11,84	Cl 5,99
+ 0,15 Mol $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	gef.	C 56,74	H 6,12	N 12,03	Cl 5,97

UV	nm( $\epsilon$ )	268(20400), 278(17400/S), 292(13100), 316(27500/S),
EtOH		330(40300), 342(34200), 378(7700), 402(5000),
		525(16300), 565(8800/S), (vgl. Fig. 34).

IR	$\text{cm}^{-1}$	u.a. 2200 <sup>m</sup> , 1648 <sup>w</sup> , 1620 <sup>m</sup> , 1597 <sup>m</sup> , 1578 <sup>s</sup> , 1538 <sup>s</sup> , 1502 <sup>s</sup> ,
$\text{CHCl}_3$		1480 <sup>s</sup> , 1465 <sup>m(S)</sup> , 1422 <sup>m</sup> , 1410 <sup>w</sup> , 1390 <sup>m</sup> , 1376 <sup>w</sup> , 1367 <sup>m</sup> ,
		1344 <sup>s</sup> , 1313 <sup>m</sup> , 1300 <sup>s</sup> , 1160 <sup>m</sup> , 1120 <sup>s</sup> , (vgl. Fig. 35).

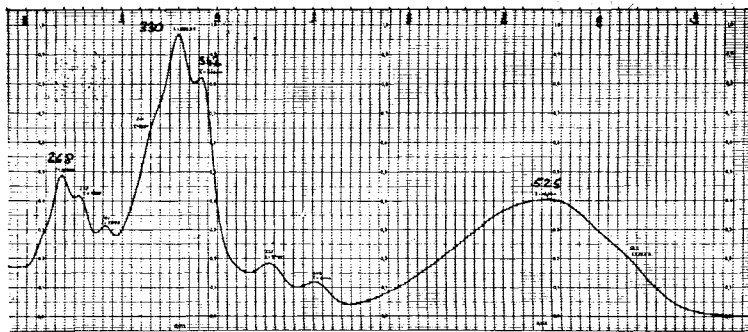


Fig. 34

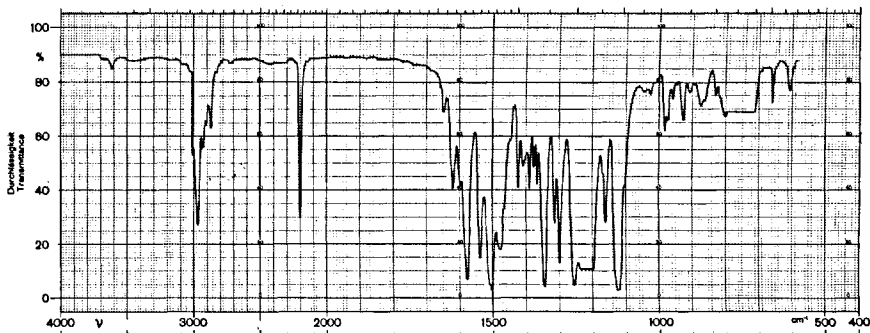


Fig. 35

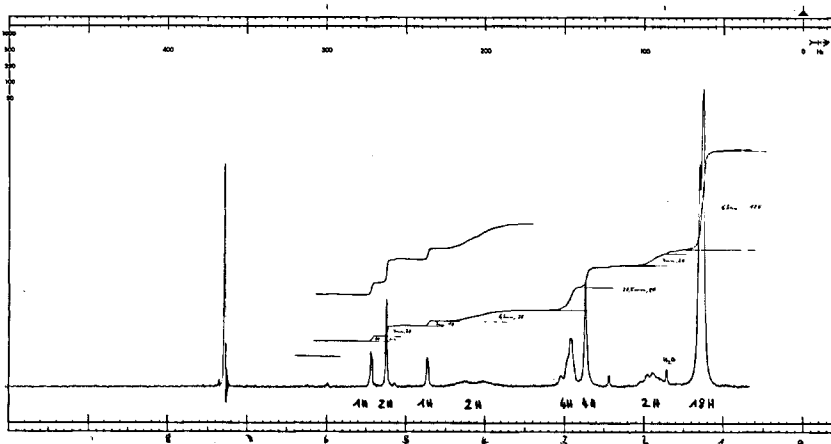


Fig. 36

NMR ppm Kristall-Lsm. (Diisopropyläther) aus  $\text{CHCl}_3$  am RV abgesaugt.  
 $\text{CDCl}_3$  1,25/1,30(2s/18H), 1,7-2,1(m/2H),  
 2,4-3,2( $\text{CH}_2$ -s bei 2,73; m/insgesamt 8H),  
 RT 3,6-4,5(breites dublettoides m/2H),  
 4,73 (verbreitertes s/1H), 5,24(s/2H), 5,42(d/J=2Hz/1H),  
 (vgl. Fig. 36).

Im NMR-Spektrum der nicht am RV abgesaugten Probe ist zusätzlich das Diisopropylmultiplett bei 3,7 ppm (ca. 0,3H) sichtbar.

Die Methylsinglette sind hier besser aufgelöst:

1,23(s/6H), 1,25(s/6H), 1,29(s/6H).

MS m/e 579(11%), 578(9%), 577(24%/M<sup>+</sup>/Cd<sup>114</sup>/Cl<sup>35</sup>), 576(15%),  
 300°C 575(17%), 574(9%), 573(7%),  
 544(28%), 543(34%), 542(100%/M<sup>+</sup>-Cl/Cd<sup>114</sup>), 541(78%/  
 M<sup>+</sup>-HCl/Cd<sup>114</sup>), 540(98%), 539(69%), 538(54%), 537(14%),  
 528(23%), 527(27%), 526(80%/M<sup>+</sup>-HCl-CH<sub>3</sub>/Cd<sup>114</sup>),  
 525(53%), 524(72%), 523(43%), 522(34%),  
 512(12%), 511(13%/M<sup>+</sup>-HCl-2CH<sub>3</sub>/Cd<sup>114</sup>), 510(15%),  
 509(12%), 508(10%),  
 496(13%/M<sup>+</sup>-HCl-3CH<sub>3</sub>/Cd<sup>114</sup>), 495(11%), 494(15%),  
 493(20%), 492(22%), 491(23%), 490(26%), 483(12%),  
 478(21%).  
 Ferner durch Komplexieren in MS-Apparatur:  
 477(46%/M<sup>+</sup>-HCl-CH<sub>3</sub>-Cd+Cu<sup>65</sup>), 476(33%),  
 475(76%/M<sup>+</sup>-HCl-CH<sub>3</sub>-Cd+Cu<sup>63</sup>).  
 469(13%), 468(35%/M<sup>+</sup>-HCl-CH<sub>3</sub>-Cd+Fe<sup>56</sup>).

Isotopensequenz des M<sup>+</sup>-Peaks:

(Cd<sup>106,108,110,111,112,113,114,116</sup>, Cl<sup>35,37</sup>, C<sup>12,13</sup>)

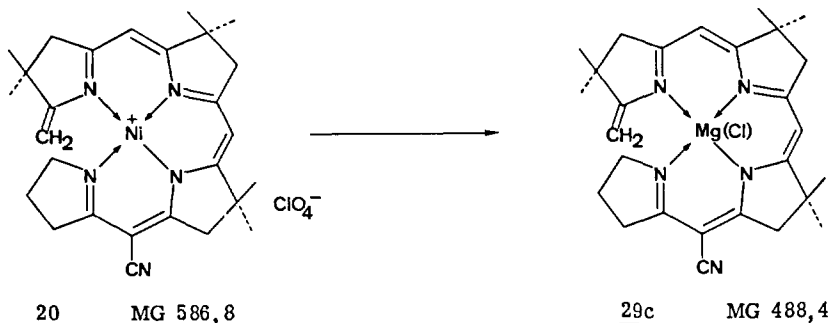
m/e	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582
ber.	3	1	3	1	31	40	76	60	100	36	44	12	6	2
gef.	4	2	5	2	31	38	73	61	100	38	46	14	8	3

Das Massenspektrum von 29b weist im Gegensatz zum entsprechenden Chloro-Zink(II)-Komplex 29a (schwacher M<sup>+</sup>, 0,3%) ein intensives Molekülion bei m/e 577 (24%). Dieser Befund zeigt auf befriedigende Art das Vorliegen eines pentakoodinierten Chloro-Cadmium(II)-Komplexes (Chlor kovalent gebunden an Cadmium). Im Kernresonanzspektrum (Fig. 36) bei RT von 29b stellt man kein Diastereomerenmisch fest (im Unterschied zum Chloro-Zink(II)-seco-corrin 29a, vgl. Figur 33a). Die 4 Vinylprotonen am seco-corrinoiden  $\pi$ -Chromophor erscheinen als scharfe Signale. Die Wasserstoffatome am C-5 und C-10 fallen in einem Singlett bei 5,24 ppm zusammen. Die Methylenwasserstoffe der exocyclischen Doppelbindung im Ring A sind als ein Dublett bei 5,42 ppm (J=2Hz) und ein verbreitertes Singlett bei 4,73 ppm ersichtlich.

Das Ausbleiben einer Aequilibrierung in Lösung ist nicht überraschend. Die Röntgenstrukturanalyse von M. Bartlett, und J. D. Dunitz 46) zeigt wie im Falle der d<sup>8</sup>-Ubergangsmetallkomplexe von Ni(II), Pd(II) und Pt(II)<sup>38</sup>) eine helixförmige Konformation des tetracyclischen Liganden. Der gefundene Cd-N-Abstand (ca. 2,35 Å) ist bedeutend grösser als der bei Ni(II)-seco-corrin (Ni-N: 1,87-1,90 Å) und bei Pd(II)-seco-corrin (Pd-N: 2,01-2,02 Å) bestimmte<sup>38</sup>). Das rela-



tiv grosse Cadmiumatom liegt oberhalb resp. unterhalb der Ebene des *seco*-corrinoïden Liganden und macht ein Durchschwingen der Helix energetisch äusserst ungünstig (siehe Abb. 6, Seite 44).



110 mg (0,187 mMol) Nickel(II)-*seco*-corrin 20 wurden unter Stickstoffatmosphäre in 11 ml Methanol gelöst und mit 100 mg (1,54 mMol) Kaliumcyanid [15] versetzt. Nach 20 min. Rühren bei RT addierte man 275 mg (1,06 mMol) Magnesium(II)-perchlorat-dihydrat [22]. Das sogleich nach rot umgeschlagene Reaktionsgemisch wurde 30 min. gerührt, mit Benzol verdünnt und 3x gegen 100 ml gesättigte, eiskühle, wässrige Natriumchloridlösung geschüttelt. Filtration der organischen Phase durch getrocknete Watte und Einengen am RV ergab 88 mg (96%) rotviolett Rohprodukt, dessen UV/VIS-Spektrum im wesentlichen identisch war mit jenem des kristallinen Magnesium(II)-Komplexes 29c. Den festen Rückstand löste man in Methylacetat, filtrierte unter N<sub>2</sub> durch eine G4-Nutsche, entfernte das Lösungsmittel am RV und kristallisierte aus sehr wenig Methylacetat und Hexan. Man gewann 68 mg dunkelrote Kristalle, deren IR- und UV/VIS-Spektren identisch waren mit Spektren der Analysenprobe.

Ausbeute: 68 mg entspricht 74% an Chloro-Magnesium(II)-*seco*-corrin 29c. Zur Analyse gelangte in einem andern Ansatz eine einmal aus Methylacetat/Hexan umkristallisierte und 4 Tage am HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe.

C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> ClMg	ber.	C 66,13	H 7,03	N 14,10	Cl 7,14
+ 0,1 Mol C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	gef.	C 66,14	H 6,91	N 14,10	Cl 6,75

UV	nm(ε)	267(23600), 278(16700/S), 293(13500/S), 318(33400/S),
EtOH		330(43800), 342(34200), 376(7200), 400(4600),
		522(16000), 574(7000/S), (vgl. <u>Fig. 37</u> ).

IR	cm <sup>-1</sup>	u.a. 2200 <sup>m</sup> , 1646 <sup>w</sup> , 1623 <sup>m</sup> , 1608 <sup>m</sup> , 1585 <sup>s</sup> , 1574 <sup>s</sup> , 1535 <sup>s</sup> ,
CHCl <sub>3</sub>		1512 <sup>s</sup> , 1477 <sup>s</sup> , 1465 <sup>m(S)</sup> , 1422 <sup>w</sup> , 1402 <sup>w</sup> , 1390 <sup>w</sup> , 1375 <sup>w</sup> ,
		1365 <sup>m</sup> , 1350 <sup>s</sup> , 1315 <sup>s</sup> , 1300 <sup>s</sup> , 1158 <sup>m</sup> , 1135 <sup>s</sup> , 1120 <sup>s</sup> .
		MeOAc-Bande bei 1735 cm <sup>-1</sup> (vgl. <u>Fig. 38</u> ).

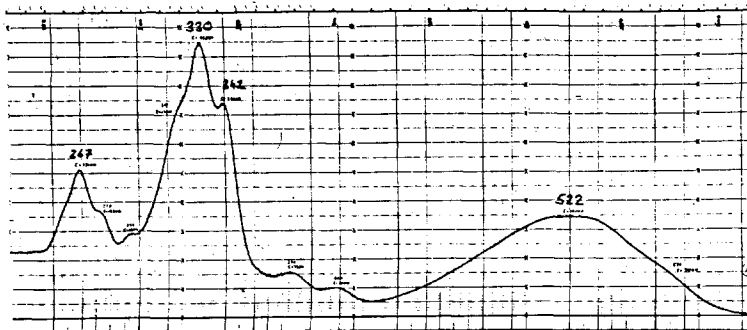


Fig. 37

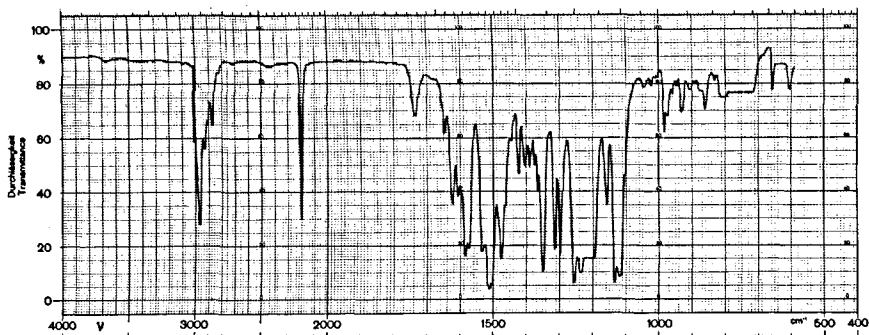


Fig. 38

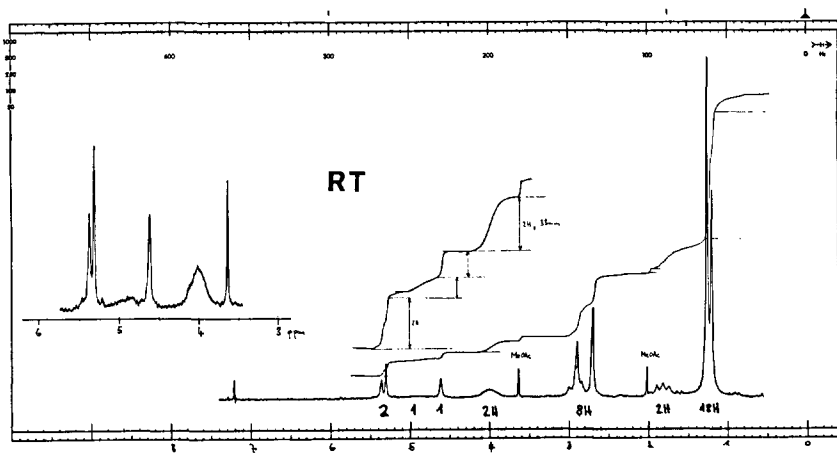


Fig. 39a

NMR ppm 1,19/1,25(2s/18H), 1,7-2,0(m/2H),  
 CDCl<sub>3</sub> 2,69(s/4H), 2,8-3,1(m/4H), 3,8-4,2(m/2H),  
 RT 4,61(verbreitertes s/1H), 4,7-5,3(sehr flaches m/1H),  
 5,30(s/1H), 5,36(verbreitertes s/1H)  
 MeOAc-Singlette bei 2,01 und 3,63 ppm (je ca. 0,5H)  
 (vgl. Fig. 39a).

Im NMR-Spektrum der aus CHCl<sub>3</sub> am RV abgesaugten Probe sind keine MeOAc-Singlette mehr sichtbar.

MS m/e 490(5%), 489(9%), 488(7%), 487(15%/M<sup>+</sup>/Mg<sup>24</sup>, Cl<sup>35</sup>),  
 250°C 454(9%), 453(23%), 452(47%), 451(55%/M<sup>+</sup>-HCl/Mg<sup>24</sup>), 450(18%),  
 439(7%), 438(25%), 437(47%), 436(100%/M<sup>+</sup>-HCl-CH<sub>3</sub>/Mg<sup>24</sup>),  
 422(9%), 421(9%/M<sup>+</sup>-HCl-2CH<sub>3</sub>/Mg<sup>24</sup>), 420(5%),  
 408(5%), 407(9%), 406(18%/M<sup>+</sup>-HCl-3CH<sub>3</sub>/Mg<sup>24</sup>),  
 392(5%), 391(7%/M<sup>+</sup>-HCl-4CH<sub>3</sub>/Mg<sup>24</sup>),  
 376(5%/M<sup>+</sup>-HCl-5CH<sub>3</sub>/Mg<sup>24</sup>),  
 361(2%/M<sup>+</sup>-HCl-6CH<sub>3</sub>/Mg<sup>24</sup>).  
 Ferner durch Komplexieren in MS-Apparatur:  
 477(5%/M<sup>+</sup>-HCl-CH<sub>3</sub>-Mg+Cu<sup>63</sup>), 475(8%/M<sup>+</sup>-HCl-CH<sub>3</sub>-Mg+Cu<sup>63</sup>),  
 468(3%/M<sup>+</sup>-HCl-CH<sub>3</sub>-Mg+Fe<sup>56</sup>).

Isotopensequenz des M<sup>+</sup>-Peaks:  
 (Mg<sup>24,25,26</sup>, Cl<sup>35,37</sup>, C<sup>12,13</sup>)

m/e	487	488	489	490	491	492
ber.	100	43	51	18	6	1
gef.	100	47	60	33	27	13

Im Massenspektrum ist der Peak des Molekülions bei m/e 487 gut sichtbar (15%), was wiederum darauf hindeutet, dass das Chlor kovalent gebunden ist, gleich pentakoordinierter Chloro-Magnesium(II)-Komplex.

Im Kernresonanzspektrum von 29c (Fig. 39a) beobachtet man wie beim analogen Chloro-Zink(II)-seco-corrin 29a ein Diastereomeren-Gleichgewicht. 3 scharfe Signale der Vinylprotonen bei 4,61, 5,30 und 5,36 ppm, sowie ein sehr flaches Multiplett zwischen 4,7 und 5,3 ppm. Die Figur 39b zeigt eine sehr deutliche Temperaturabhängigkeit der Vinylprotonen-Signale.

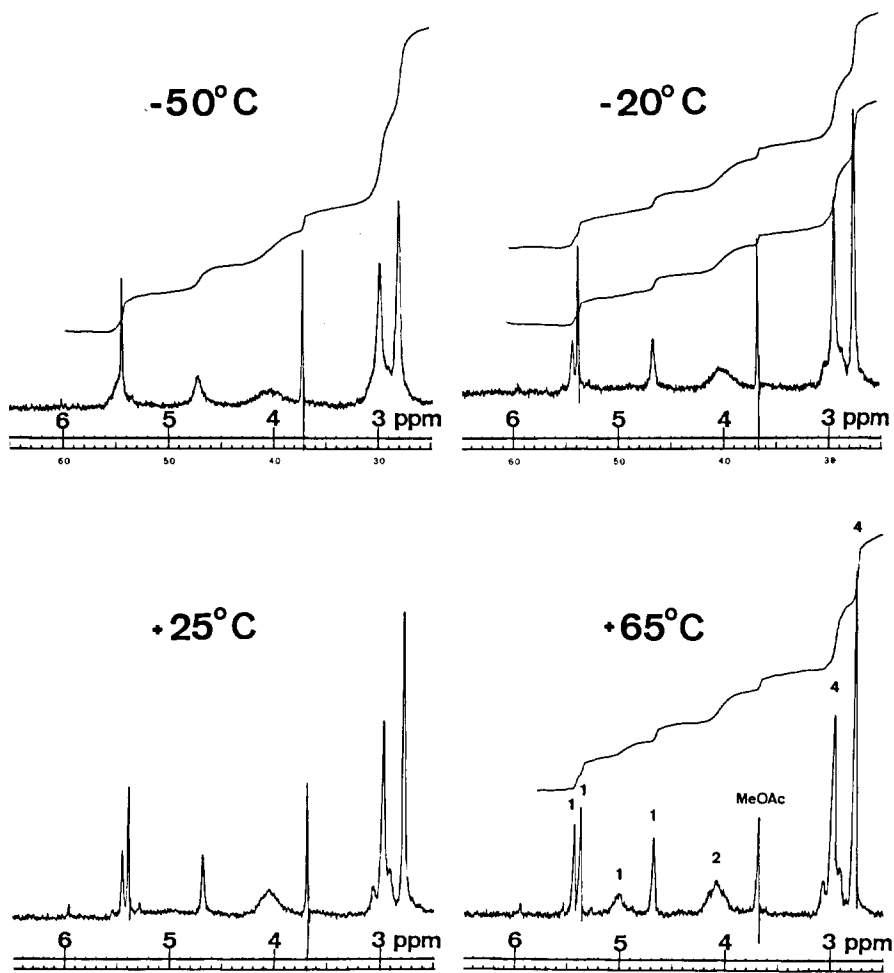
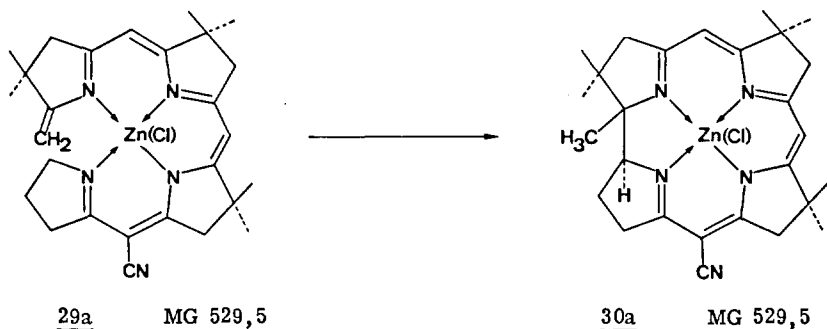


Fig. 39b

Das Tieftemperatur-NMR-Spektrum (-50°C) von 29c zeigt ein praktisch gleiches Bild wie das RT-Spektrum des analogen Zinkkomplexes 29a (vgl. Fig. 33c), aber noch keine scharfen Signale für alle 4 Vinylprotonen. Das Durchschwingen der Ligandhelix dürfte somit im Falle des Magnesiumkomplexes weniger Aktivierungsenergie benötigen.



45 mg (0,0834 mMol, 0,1 Mol Diisopropyläther Kristall-Lsm. berücksichtigt) Zink(II)-seco-corrin 29a wurden in ein unter Argon stehendes, mit Alufolie verdunkeltes Pyrexreagenzglas (Inhalt 75 ml, Durchmesser 33 mm) gegeben und in 50 ml Benzol [4] gelöst ( $c = 1,7 \cdot 10^{-3}$  Mol/l). Die rotviolette Lösung (UV/VIS-Absorptionsmaxima bei 334(0,98) und 527(0,37) nm in Benzol, in Klammern opt. Dichte) wurde 1 Std. mit Argon (Kapillare) gespült. Unter ständigem Argonstrom bestrahlte man die luftsaurestofffreie, mit einem Magnetrührer versehene Lösung mit zwei 200 Watt Wolframglühlampen (Abstand der beiden Lampen vom Reaktionskolben ca. 10 cm, Temp. ca. 30°C). Nach 1 Std. Bestrahlen wechselte die Farbe der nun grünlich fluoreszierenden Lösung allmählich nach orange. Nach insgesamt 2 Std. zeigte die orange Lösung im UV/VIS-Spektrum die vollständige Cyclisierung zu 30a an (UV/VIS-Absorptionsmaxima bei 323(1,19) und 494(0,47) nm in Benzol, in Klammern opt. Dichte). Dieses Elektronenspektrum war identisch mit jenem des kristallinen Zink(II)-corrins 30a. Absaugen des Benzols am RV ergab 48 mg oranges Rohprodukt, das man wieder in Benzol löste, unter N<sub>2</sub> durch eine G4-Nutsche filtrierte und am RV einengte. Die Kristallisation aus Methylacetat/Hexan lieferte 42,5 mg (94,5 % Ausbeute, ohne Berücksichtigung der Kristall-Lsm.) orange Kristalle, deren IR- und UV/VIS-Spektren identisch waren mit Spektren der Analysenprobe. Unter Berücksichtigung der Kristall-Lsm. (nach NMR ca. 0,5 Mol MeOAc und 0,2 Mol H<sub>2</sub>O) resultierte eine Ausbeute von 89,5% an Chloro-Zink(II)-corrin 30a.

Zur Analyse gelangte in einem andern Ansatz eine einmal aus Methylacetat umkristallisierte und 2 Wochen am HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe.

C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> ClZn	ber.	C 60,04	H 6,61	N 12,29	Cl 6,22
+ 0,5 Mol MeOAc	gef.	C 60,19	H 6,63	N 12,34	Cl 6,17
+ 0,2 Mol H <sub>2</sub> O					

Das NMR-Spektrum dieser Analysenprobe zeigt MeOAc-Singlette bei 2,05 und 3,75 ppm (je ca. 1,5 H), sowie das H<sub>2</sub>O-Singlett bei 1,70 ppm (ca. 0,4H).

UV	nm(ε)	261(29800), 307(31800/S), 317(44800), 363(4200),
EtOH		382(2800/S), 482(17000), 507(13100/S), (vgl. Fig. 40).

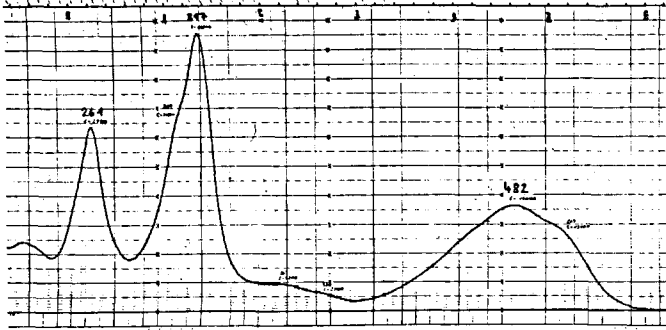


Fig. 40

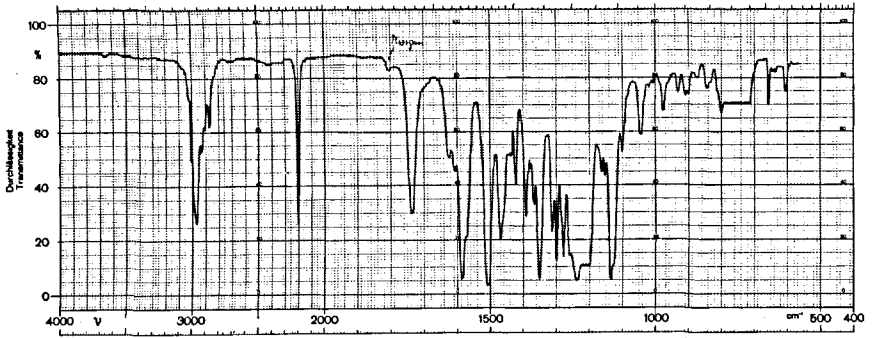


Fig. 41

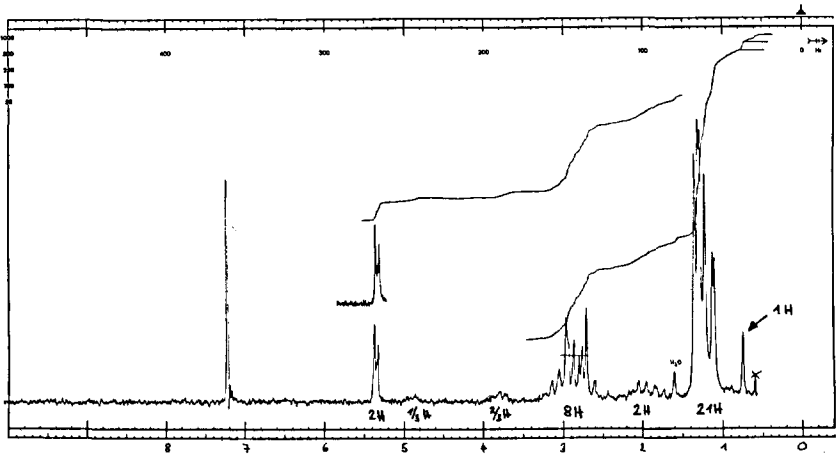


Fig. 42

IR	cm <sup>-1</sup>	u.a. 2200 <sup>m</sup> , 1625 <sup>w</sup> , 1608 <sup>w</sup> , 1588 <sup>s</sup> , 1570 <sup>m(s)</sup> , 1508 <sup>s</sup> , 1470 <sup>m</sup> , 1422 <sup>w</sup> , 1392 <sup>m</sup> , 1370 <sup>m</sup> , 1350 <sup>s</sup> , 1312 <sup>m</sup> , 1300 <sup>s</sup> , 1280 <sup>s</sup> , 1165 <sup>w</sup> , 1152 <sup>w</sup> , 1135 <sup>s</sup> , 1125 <sup>s(s)</sup> , 1100 <sup>w</sup> , 1043 <sup>w</sup> . MeOAc-Bande bei 1737 cm <sup>-1</sup> (vgl. <u>Fig. 41</u> ).
NMR	ppm	Kristall-Lsm. aus CHCl <sub>3</sub> am RV abgesaugt (Probe aus einem analogen Ansatz)
CDCl <sub>3</sub>		0,75/1,11/1,14/1,24/1,30/1,33/1,37(7s/21H), 1,7-2,3(m/2H), 2,5-3,3(m/scharfe Signale bei 2,72/2,77/2,81/ 2,88/2,97/ insgesamt 8H), 3,8/4,9(2m/1H), 5,33/5,35/5,38(3s/2H), H <sub>2</sub> O-Signal bei 1,61 ppm (0,5H) (vgl. <u>Fig. 42</u> ).

Das Methyl-Singlett bei 0,75 ppm (ca. 1H) entspricht 1/3 CH<sub>3</sub>.

Methinwasserstoff-Multiplette bei 3,8 (ca. 2/3 H) und 4,9 (ca. 1/3 H) ppm.  
Gemäss diesen Intensitäten liegt 30a als ein ca. 1:2 Diastereomerengemisch vor  
(α-Chloro- und β-Chloro-Zink(II)-Komplexe).

MS	m/e	531(8%/M <sup>+</sup> /Zn <sup>66</sup> , Cl <sup>37</sup> ), 529(11,5%/M <sup>+</sup> /Zn <sup>66</sup> , Cl <sup>35</sup> /Zn <sup>64</sup> , Cl <sup>37</sup> ), 527(11,5%/M <sup>+</sup> /Zn <sup>64</sup> , Cl <sup>35</sup> ), 496(13%), 495(41%), 494(37%), 493(64%), 492(47%), 491(100%/M <sup>+</sup> -HCl/Zn <sup>64</sup> ), 490(31%), 489(5%), 481(13%), 480(38%), 479(24%), 478(55%), 477(31%), 476(88%/M <sup>+</sup> -HCl-CH <sub>3</sub> /Zn <sup>64</sup> ), 464(7%), 463(5%), 462(11%), 461(5%/M <sup>+</sup> -HCl-2CH <sub>3</sub> /Zn <sup>64</sup> ), 460(5%), 450(5%), 448(8%), 447(5%), 446(10%/M <sup>+</sup> -HCl-3CH <sub>3</sub> /Zn <sup>64</sup> ), 432(5%), 431(4%/M <sup>+</sup> -HCl-4CH <sub>3</sub> /Zn <sup>64</sup> ), 416(3,5%/M <sup>+</sup> -HCl-5CH <sub>3</sub> /Zn <sup>64</sup> ), 401(1,5%/M <sup>+</sup> -HCl-6CH <sub>3</sub> /Zn <sup>64</sup> ).
----	-----	---

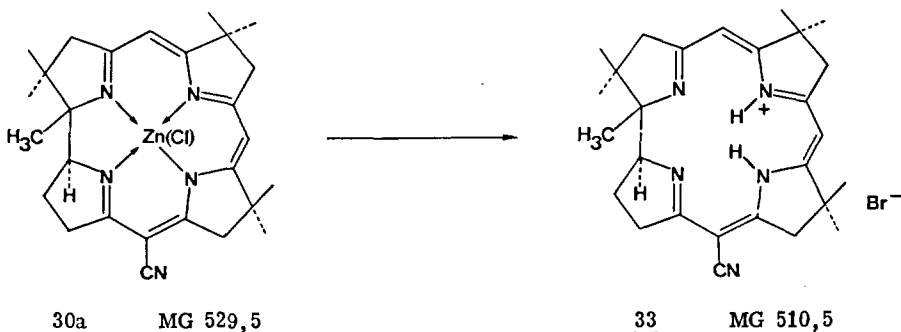
Isotopensequenz des M<sup>+</sup>-Peaks:  
(Zn<sup>64,66,67,68</sup>, Cl<sup>35,37</sup>, C<sup>12,13</sup>)

m/e	527	528	529	530	531	532	533	534
ber.	100	30	89	35	59	20	14	4
gef.	100	39	100	44	70	30	22	9

Die hier aufgeführten spektroskopischen Daten (UV/VIS, IR und NMR) stimmen mit denen von Chloro-Zink(II)-corrin überein, das von A. Fischli<sup>14</sup>) und H. Blaser<sup>15</sup>) aus der A/B-Cyclisierung via Sulfidkontraktion erhalten wurde (vgl. Abbildungen in Diss. H. Blaser, Seite 57/58).

Das von A. Fischli (1967) beschriebene Massenspektrum zeigt im Unterschied zum oben erwähnten den Basispeak bei m/e 476 (M<sup>+</sup>-HCl-CH<sub>3</sub>/Zn<sup>64</sup>).

Da das Chloro-Zink(II)-corrin 30a nicht als eine einheitliche Verbindung vorliegt, sondern als ein Diastereomerengemisch, ist es zur Identifikation mit entsprechendem Material aus der A/B-Cyclisierung nicht sehr geeignet. Deshalb wurde eine Probe des photochemisch A/D-cyclisierten Zinkcorrins 30a nach der von H. Blaser<sup>15</sup>) und A. Fischli entwickelten Methode durch Dekomplexierung in das metallfreie Corrin-hydrobromid 33 überführt.



15 mg Chloro-Zink(II)-corrin 30a (Rückstand aus NMR-Probe) wurden in 2 ml Acetonitril [14] gelöst, und mit 20 Tropfen (ca. 0,1 ml) Trifluoressigsäure [23] versetzt und 5 min. bei RT stehen gelassen. Zum Aufarbeiten wurde die Reaktionslösung mit Methylchlorid verdünnt, zweimal gegen 2 g Kaliumbromid [24] in 30 ml Wasser geschüttelt, durch Watte filtriert und das Lösungsmittel am RV abgesaugt. Diese Säurebehandlung wurde wiederholt, da man im DC (SiO<sub>2</sub>/Essigester/Methylenchlorid/2:1) neben dem am Start stehengebliebenen Produkt 33 noch nicht dekomplexiertes Material 30a (R<sub>f</sub> ~ 0,3) feststellte. Wieder gleiches Aufarbeiten lieferte 16,5 mg Rohprodukt, das aus Essigester/Aethanol/Hexan kristallisiert wurde. Dabei erhielt man 13,5 mg (Ausbeute 93%, ohne Berücksichtigung der Kristall-Lsm.) Kristalle von H-Corrin-hydrobromid 33. (Experiment von H. Blaser)

Der direkte Vergleich der UV/VIS-, IR- und NMR-Spektren dieser Kristalle mit dem von H. Blaser<sup>15)</sup> aus der "klassischen" A/B-Cyclisierung erhaltenen H-Corrin-hydrobromid zeigt die Identität des Materials.

UV nm Da in diesem Versuch die Kristall-Lsm. nicht bestimmt wurden, ist die Angabe von absoluten Extinktionswerten  $\epsilon$  unmöglich.

In Klammern relative Intensitäten bezogen auf  $\epsilon_{314 \text{ nm}}$   
 260(0,62), 270(0,35/S), 292(0,43/S), 305(0,77/S),  
314(1,00), 354(0,16/flach), 471(0,29), 491(0,25/S).

Dieses Elektronenspektrum ist nach Lage und relativer Intensität der Absorptionsmaxima identisch mit dem von H. Blaser beschriebenen (vgl. Abbildung in Diss. H. Blaser, Seite 69).

IR cm<sup>-1</sup> Kristall-Lsm. aus CHCl<sub>3</sub> am RV abgesaugt.  
 CHCl<sub>3</sub> u. a. 3100<sup>w</sup>, 2450<sup>w</sup>, 2218<sup>m</sup>, 1618<sup>s</sup>, 1592<sup>s</sup>, 1568<sup>s</sup>, 1477<sup>s</sup>,  
 1438<sup>m</sup>, 1385<sup>m</sup>, 1355<sup>m</sup>, 1310<sup>s</sup>, 1132<sup>s</sup>.

(Vgl. Abbildung in Diss. H. Blaser, Seite 69, dort sind zusätzlich Banden der Kristall-Lsm. sichtbar:  
 3630<sup>w</sup>/3360<sup>w</sup>/1020<sup>w</sup>/MeOH, 1738<sup>w</sup>/MeOAc).

NMR ppm Kristall-Lsm. aus CHCl<sub>3</sub> am RV abgesaugt.  
 CDC13 1,18(s/3H), 1,22(s/3H), 1,32(s/6H), 1,39(s/3H),  
 1,45/1,47(2s/6H), 1,7-2,5(m/2H), 2,7-3,6(CH<sub>2</sub>-s bei 3,05;

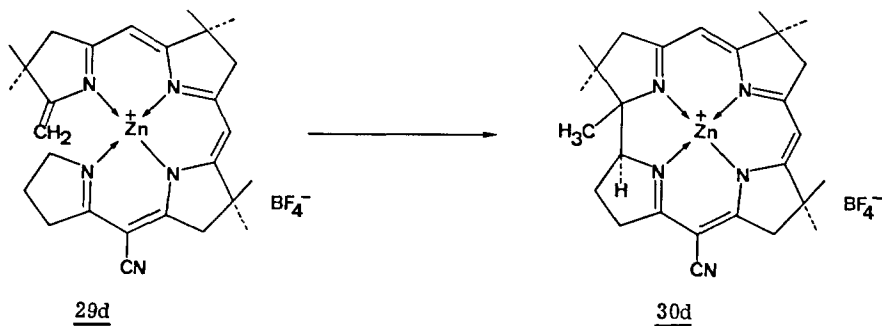


CH<sub>2</sub>-AB-System 2, 89/3, 42 (J=20Hz); m im Untergrund/  
insgesamt 8H), 4, 4-4, 8(triplettoides m/1H),  
5, 77(s/1H), 5, 87(s/1H), 11, 7(s, breit/1H), 13, 1(s, breit/1H),  
(vgl. Abbildung in Diss. H. Blaser, Seite 68).

Bemerkungen zur photochemischen Cycloisomerisierung von  
Zink(II)-seco-corrin 29a

Orientierende Versuche zeigten, dass nur sorgfältig entgaste Lösungen (mit Argon gespült oder mit HV und flüssigem N<sub>2</sub> entgast) von Chloro-Zink(II)-seco-corrin 29a die lichtinduzierte Cycloisomerisierung ermöglichen. Währendem eine mit Argon gespülte, sauerstofffreie Lösung von 29a in Benzol bei der Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (70 Watt) in 10 min. quantitativ (UV/VIS-spektroskopische Ausbeute > 97%) in das Chloro-Zink(II)-corrin 30a übergeht, wird die lichtinduzierte Cyclisierung bei der nicht entgasten Lösung vollständig unterbunden (UV/VIS-Spektrum zeigt unverändertes Edukt an). Erst nach mehrstündigem Bestrahlen bildet sich ein nicht identifiziertes Zersetzungsprodukt (vgl. Abb. 3, theoretischer Teil Seite 35).

In einem orientierenden Versuch konnte die lichtinduzierte A/D-Cycloisomerisierung auch an einem tetrakoordinierten, ionischen Zink(II)-Komplex durchgeführt werden.



Zink(II)-seco-corrin-tetrafluoroborat 29d wurde aus Chloro-Zink(II)-seco-corrin 29a (2 mg) und Silbertetrafluoroborat (ca. eine Spatelspitze) in benzolischer Lösung (10 ml) dargestellt. Das UV/VIS-Spektrum von 29d in Benzol zeigte eine charakteristische hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima an (UV-Bande um 7 nm, VIS-Bande um 15 nm; vgl. analoge Verschiebung bei Zink(II)-corrin, A. Fischli<sup>14</sup>).

Bei der Bestrahlung einer benzolischen, entgasten Lösung [19] wechselte die Farbe von rot nach gelb. Im Elektronenspektrum wurde eine sehr ähnliche Veränderung der Absorptionsbanden wie bei der Cyclisierung von Chloro-Zink(II)-seco-corrin 29a beobachtet (vgl. Fig. 40a). Das gelbe Bestrahlungsprodukt blieb im

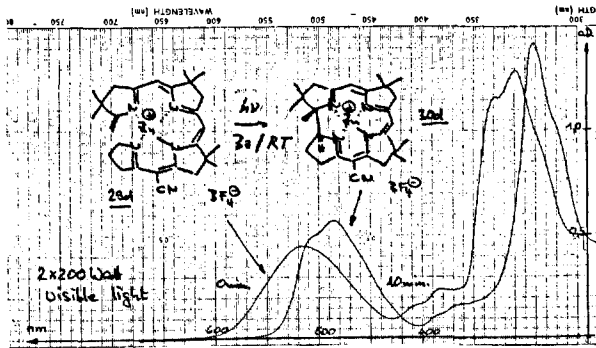
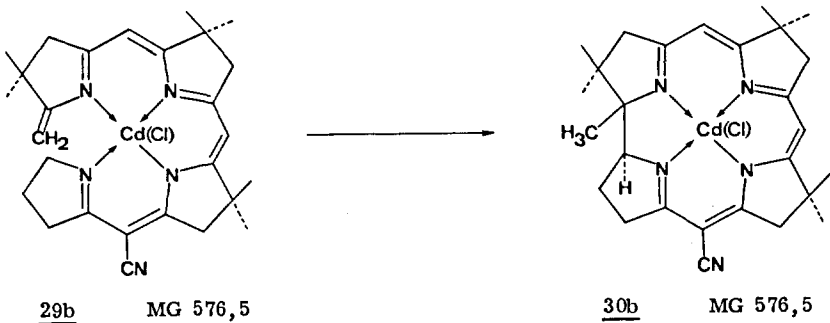


Fig. 40a

DC (SiO<sub>2</sub>/AcOEt/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/1:1) am Start stehen (= positiv geladener Zinkkomplex). Auf der gleichen DC-Platte lief das neutrale Chloro-Zink(II)-corrin 30a mit einem R<sub>f</sub> ~ 0,4. Aufarbeiten mit NaCl/H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lieferte das Chloro-Zink(II)-corrin zurück (gemäss UV/VIS-Kontrolle).

UV	nm	<u>29d</u>	330(1,00), 339(0,90/S), 382(0,19), 410(0,12/S),
Benzol			<u>515(0,35)</u> (rel. Int. bezogen auf ε <sub>330 nm</sub> ),
		<u>30d</u>	310(0,72/S), 321(1,00), 362(0,12), 386(0,08/S),
			<u>485(0,40), 510(0,34/S)</u> (rel. Int. bezogen auf ε <sub>321 nm</sub> ).



41,5 mg (0,0701 mmol, 0,15 Mol Diisopropyläther Kristall-Lsm. berücksichtigt) Cadmium(II)-seco-corrin 29b wurden in ein unter Argon stehendes, mit Alufolie verdunkeltes Pyrexreagenzglas (Inhalt 75 ml, Durchmesser 33 mm) gegeben und in 50 ml Benzol [4] gelöst (c = 1,4 · 10<sup>-3</sup> Mol/l). Die rotviolette Lösung (Ab-

sorptionsmaxima im UV/VIS-Spektrum bei 338/350(1,01/1,02/Doppelbande) und 542(0,43) nm in Benzol, in Klammern opt. Dichte) wurde 2 Std. mit Argon (Kapillare) gespült. Unter ständigem Argonstrom bestrahlte man die luftsaurestofffreie, mit einem Magnetrührer versehene Lösung mit zwei 200 Watt Wolframglühlampen (Abstand der beiden Lampen vom Reaktionskolben ca. 10 cm, Temp. ca. 30°C). Nach 2 Std. Bestrahlen zeigte die nach orange umgeschlagene Lösung im UV/VIS-Spektrum die vollständige Cyclisierung zu 30b an (Absorptionsmaxima bei 324(1,19) und 496(0,525) nm in Benzol, in Klammern opt. Dichte). Dieses Elektronenspektrum war identisch mit jenem des kristallinen Cadmium(II)-corrins 30b. Absaugen des Benzols am RV lieferte ein oranges Rohprodukt. Nun löste man diesen festen Rückstand in wenig Benzol, filtrierte unter N<sub>2</sub> durch eine G4-Nutsche, entfernte das Lösungsmittel am RV und kristallisierte aus Aethanol/Diisopropyläther. Das erste Kristallisat ergab 35,5 mg orange Kristalle, aus der Mutterlauge fielen nochmals 2,5 mg an. Die IR- und UV/VIS-Spektren beider Kristallisate waren identisch mit Spektren der Analysenprobe.

Ausbeute: 38 mg entspricht 91,5% (ohne Berücksichtigung der Kristall-Lsm.) an Chloro-Cadmium(II)-corrin 30b.

Zur Analyse gelangte eine einmal aus Aethanol umkristallisierte und 3 Tage am HV (0,01 mm) bei RT getrocknete Probe.

C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> ClCd	ber.	C 56,11	H 6,22	N 11,68	Cl 5,91
+ 0,5 Mol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	gef.	C 56,19	H 6,20	N 11,59	Cl 5,76

UV	nm(ε)	261(25200), 305(26600/S), 318(41000), 380(1900/S),
EtOH		483(16900), 507(13600/S), (vgl. Fig. 43).

IR	cm <sup>-1</sup>	u.a. 2200 <sup>m</sup> , 1622 <sup>w</sup> , 1600 <sup>m</sup> (S), 1585 <sup>s</sup> , 1565 <sup>m</sup> , 1502 <sup>s</sup> , 1463 <sup>m</sup> , 1422 <sup>w</sup> , 1390 <sup>m</sup> , 1378 <sup>w</sup> , 1367 <sup>w</sup> , 1348 <sup>s</sup> , 1310 <sup>m</sup> , 1300 <sup>s</sup> , 1285 <sup>m</sup> , 1280 <sup>s</sup> , 1260 <sup>m</sup> , 1152 <sup>m</sup> , 1137 <sup>s</sup> , 1122 <sup>m</sup> , 1100 <sup>w</sup> .
CHCl <sub>3</sub>		Aethanol-Bande des Kristall-Lsm. oberhalb 3100 cm <sup>-1</sup> nicht sichtbar (vgl. Fig. 44).

NMR	ppm	Kristall-Lsm. (Aethanol) aus CHCl <sub>3</sub> am RV abgesaugt.
CDCl <sub>3</sub>		1,10/1,18/1,28/1,30/1,33/1,35/1,38(7s/21H), 1,8-2,3(m/2H), 2,4-3,3(m/scharfe Signale bei 2,67/2,75; 2,78/2,82/2,93/2,97/insgesamt 8H), 3,6-3,9(triplettoides m/1H), 5,29(s/1H), 5,32(s/1H), (vgl. Fig. 45).

Im NMR-Spektrum der nicht am RV abgesaugten Probe sind eine Schulter am Methyl-Singlett bei 1,18 ppm, sowie eine Ueberlagerung des Multipllett bei 3,6-3,9 ppm mit zwei scharfen Signalen bei 3,70 und 3,78 ppm (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH-Quartett insgesamt 2H) sichtbar.

MS	m/e	579(23%), 578(21%), 577(44%/M <sup>+</sup> /Cd <sup>114</sup> , Cl <sup>35</sup> ), 576(31%), 575(36%), 574(21%), 573(16%), 544(15%), 543(23%), 542(51%/M <sup>+</sup> -Cl/Cd <sup>114</sup> ), 541(55%/ M <sup>+</sup> -HCl/Cd <sup>114</sup> ), 540(61%), 539(47%), 538(37%), 537(13%), 529(10%), 528(30%), 527(33%), 526(100/M <sup>+</sup> -HCl-CH <sub>3</sub> /Cd <sup>114</sup> ), 525(68%), 524(92%), 523(55%), 522(45%), 511(10%/M <sup>+</sup> -HCl-2CH <sub>3</sub> /Cd <sup>114</sup> ), 510(11%), 509(11%), 508(10%), 496(13%/M <sup>+</sup> -HCl-3CH <sub>3</sub> /Cd <sup>114</sup> ), 495(10%), 494(14%), 493(10%), 492(12%), 490(9%), 485(12%), 484(18%), 483(15%).
----	-----	--

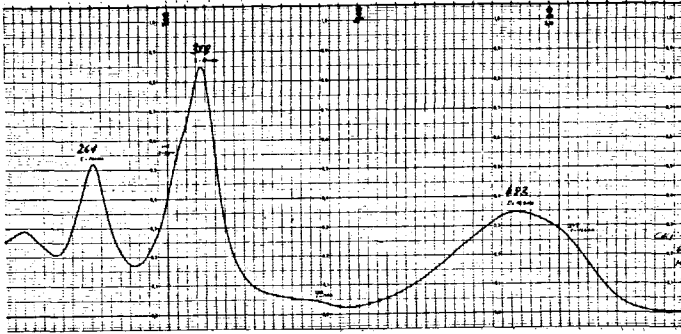


Fig. 43

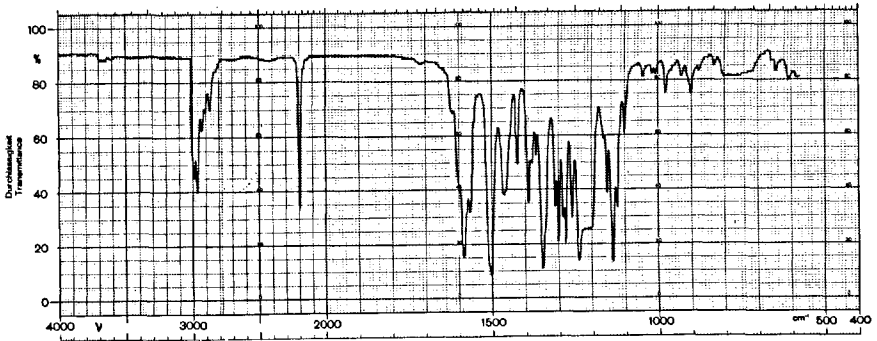


Fig. 44

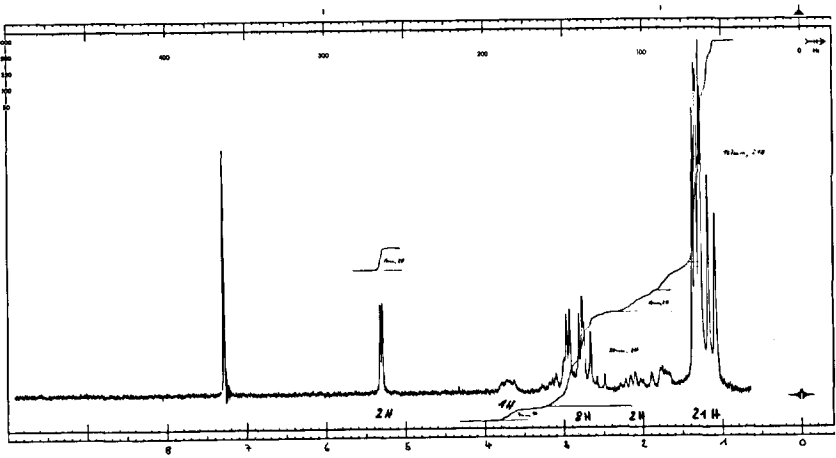


Fig. 45

Ferner durch Komplexierung in MS-Apparatur:  
 477(15%/M<sup>+</sup>-HCl-CH<sub>3</sub>-Cd+Cu<sup>65</sup>), 476(10%),  
 475(25%/M<sup>+</sup>-HCl-CH<sub>3</sub>-Cd+Cu<sup>63</sup>), 469(13%),  
 468(37%/M<sup>+</sup>-HCl-CH<sub>3</sub>-Cd+Fe<sup>56</sup>).

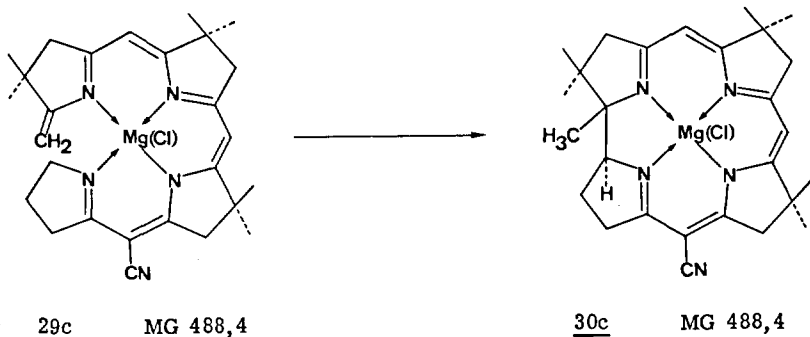
Isotopensequenz des M<sup>+</sup>-Peaks:  
 (Cd<sup>106,108,110,111,112,113,114,116</sup>, Cl<sup>35,37</sup>, C<sup>12,13</sup>)

m/e	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582
ber.	3	1	3	1	31	40	76	60	100	36	44	12	6	2
gef.	4	2	5	2	35	46	82	69	100	47	50	15	12	3

Das UV/VIS-Spektrum (Fig. 43) und das IR-Spektrum (Fig. 44) von 30b unterscheiden sich nicht wesentlich von denen des Zinkcorrins 30a. Im Massenspektrum erkennt man einen intensiven Molekülionpeak bei m/e 577 (44%), der dem pentakoordinierten Chloro-Cadmium(II)-Komplex 30b zuzuschreiben ist. Die Vinylprotonen am C-5 und C-10 absorbieren im Kernresonanzspektrum (Fig. 45) als 2 Singlette bei 5,29 und 5,32 ppm. Der Methinwasserstoff am C-19 im Ring D erscheint nur als ein Multiplett bei 3,7 ppm (Zinkcorrin 30a und Magnesiumcorrin 30c besitzen je 2 Multiplette für diesen Methinwasserstoff). Zwischen 1,0 und 1,4 ppm befinden sich die 7 Singlette der Methylgruppen von 30b. Auf Grund dieser Beobachtungen lässt sich ein Diastereomergemisch ( $\alpha$ -Chloro- und  $\beta$ -Chloro-Cadmium(II)-Komplexe 30b wie im Falle von Zinkcorrin 30a) ausschliessen. Das Cadmiumatom ist wegen seines grossen Kovalenzradius gezwungen, aus der Ligandenebene herauszutreten (vgl. auch mit dem offenen Chloro-Cadmium(II)-Komplex 29b, Seite 104).

Die oben aufgeführten spektroskopischen Daten (UV, IR, NMR und MS) stimmen mit denen von Chloro-Cadmium(II)-corrin überein, das von B. Hardegger<sup>48</sup>) aus der Komplexierung von metallfreiem Corrin erhalten wurde.

Anmerkung: Chloro-Cadmium(II)-seco-corrin 29b cyclisiert vergleichbar rasch wie das analoge Chloro-Zink(II)-seco-corrin 29a. Ein genauer kinetischer Vergleich ist deshalb experimentell schwierig, weil unterschiedliche Spuren von Sauerstoff in der Reaktionslösung die Cyclisationsgeschwindigkeit drastisch beeinflussen. Wiederum beobachtet man saubere, isobestische Punkte im Elektronenspektrum (vgl. Abb. 4, theoretischer Teil Seite 37).



63 mg (0,127 mMol, 0,1 Mol Methylacetat Kristall-Lsm. berücksichtigt) Magnesium(II)-seco-corrin 29c wurden in ein unter Stickstoffatmosphäre stehendes, mit Alufolie verdunkeltes Pyrexreagenzglas (Inhalt 75 ml, Durchmesser 33 mm) gegeben und in 50 ml Benzol (frisch filtriert durch bas. Alox) gelöst ( $c = 2,5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l). Die rote Lösung (Absorptionsmaxima im UV/VIS-Spektrum bei 331(1,14) und 523(0,415) nm in Benzol, in Klammern opt. Dichte) entgaste man dreimal mit HV(0,001 mm) und flüssigem Stickstoff [19]. Das nun luft-sauerstofffreie, unter Vakuum stehende Reaktionsgefäß wurde 3 Std. mit zwei 200 Watt Wolframglühlampen bestrahlt (Abstand der beiden Lampen vom Reaktionskolben ca. 10 cm, Temp. ca. 30°C). Die nach gelb umgeschlagene, stark grün fluoreszierende Lösung zeigte im UV/VIS-Spektrum die vollständige Cyclisierung zu 30c an (Absorptionsmaxima bei 320(1,275) und 484(0,485) nm in Benzol, in Klammern opt. Dichte). Dieses Elektronenspektrum war identisch mit jenem des kristallinen Magnesium(II)-corrins 30c. Absaugen des Benzols am RV lieferte 66 mg oranges Rohprodukt. Nun filtrierte man das in wenig Methylacetat gelöste Reaktionsprodukt unter N<sub>2</sub> durch eine G4-Nutsche, entfernte das Lösungsmittel am RV und kristallisierte aus Methylacetat/Hexan. Man gewann 61 mg (97% Ausbeute, ohne Berücksichtigung des Kristall-Lsm.) orange Kristalle, deren IR- und UV/VIS-Spektren identisch waren mit Spektren der Analysenprobe. Unter Berücksichtigung des Kristall-Lsm. (nach NMR ca. 0,2 Mol MeOAc) resultierte eine Ausbeute von 96% an Chloro-Magnesium(II)-corrin 30c. Zur Analyse gelangte eine einmal aus Methylacetat/Hexan umkristallisierte und 2 Wochen am HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe.

C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> ClMg	ber.	C 65,88	H 7,05	N 13,92	Cl 7,04
+ 0,2 Mol C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	gef.	C 65,83	H 7,07	N 14,23	Cl 6,90

UV	nm(ε)	258(31000), 302(34500/S), 314(47700), 355(4100),
EtOH		378(2600/S), 474(18100), 498(13900/S), (vgl. Fig. 46).

IR	cm <sup>-1</sup>	u. a. 2200 <sup>m</sup> , 1625 <sup>w</sup> , 1605 <sup>w</sup> , 1585 <sup>s</sup> , 1570 <sup>s(S)</sup> , 1505 <sup>s</sup> ,
CHCl <sub>3</sub>		1468 <sup>m</sup> , 1420 <sup>w</sup> , 1390 <sup>m</sup> , 1378 <sup>w</sup> , 1365 <sup>w</sup> , 1350 <sup>s</sup> , 1312 <sup>m</sup> ,
		1300 <sup>s</sup> , 1278 <sup>s</sup> , 1163 <sup>w</sup> , 1152 <sup>w</sup> , 1132 <sup>s</sup> , 1125 <sup>s(S)</sup> , 1100 <sup>w</sup> .
		MeOAc-Bande bei 1735 cm <sup>-1</sup> (vgl. Fig. 47).

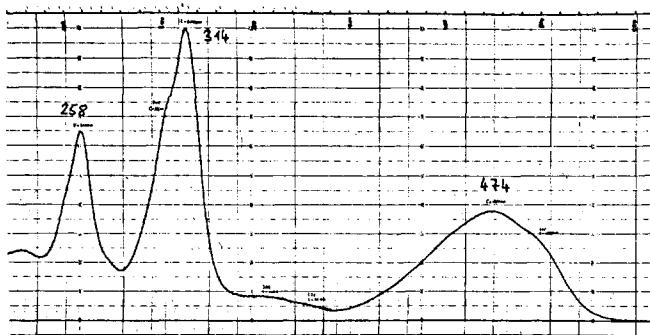


Fig. 46

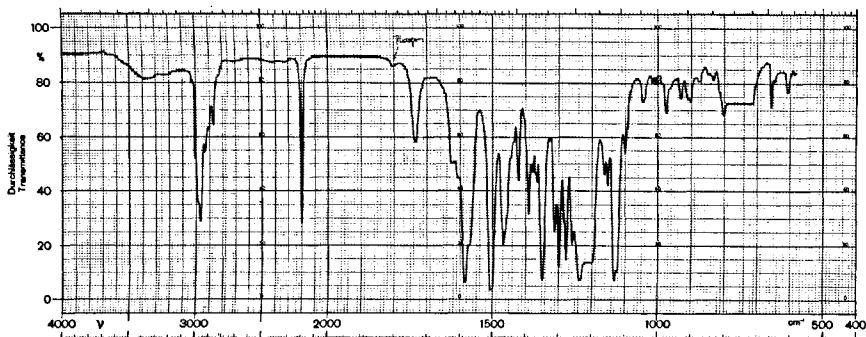


Fig. 47

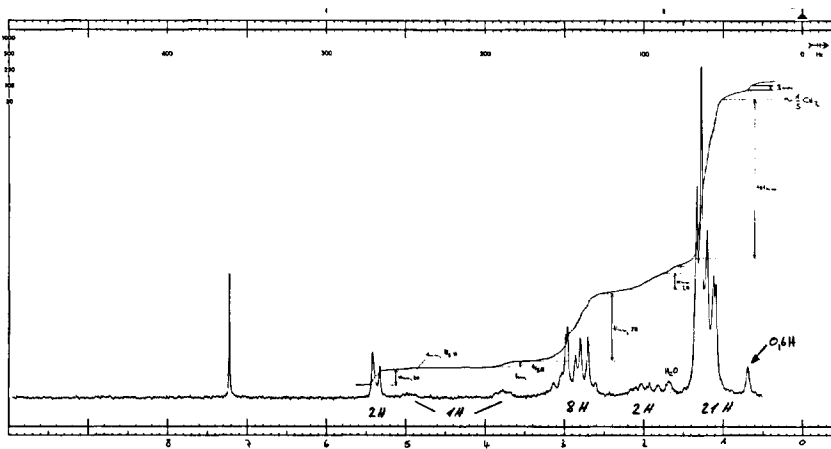


Fig. 48

NMR ppm Kristall-Lsm. (MeOAc) aus  $\text{CHCl}_3$  am RV abgesaugt.  
 $\text{CDCl}_3$  0,69/1,09/1,12/1,20/1,28/1,33(6s/21H), 1,7-2,3(m/2H),  
 2,5-3,4(m/scharfe Signale bei 2,70/2,80/2,86/2,95/2,98/  
 insgesamt 8H), 3,8/4,95(2m/1H), 5,32/5,41(2s/2H).  
 $\text{H}_2\text{O}$ -Signal bei 1,68 ppm (ca. 1H) (vgl. Fig. 48).

Das Methyl-Signal bei 0,69 ppm (ca. 0,6H) entspricht  $1/5 \text{ CH}_3$ .  
 Methinwasserstoff-Multiplette bei 3,8 ppm (ca.  $4/5\text{H}$ ) und 4,95 ppm (ca.  $1/5\text{H}$ ).  
 Gemäss diesen Intensitäten liegt 30c als ein ca. 1:4 Diastereomerenmisch  
 vor ( $\alpha$ -Chloro- und  $\beta$ -Chloro-Magnesium(II)-Komplexe).

Im NMR-Spektrum der nicht am RV abgesaugten Probe sind die MeOAc-Singlet-  
 te bei 2,01 und 3,63 ppm (je ca. 0,6H) sichtbar.

MS m/e 490(6%), 489(17%), 488(12%), 487(27%/M<sup>+</sup>/Mg<sup>24</sup>, Cl<sup>35</sup>),  
 300°C 454(10%), 453(28%), 452(58%), 451(61%/M<sup>+</sup>-HCl/Mg<sup>24</sup>),  
 450(6%),  
 439(6%), 438(24%), 437(44%), 436(100%/M<sup>+</sup>-HCl-CH<sub>3</sub>/Mg<sup>24</sup>),  
 421(8%/M<sup>+</sup>-HCl-2CH<sub>3</sub>/Mg<sup>24</sup>), 420(6%), 419(5%),  
 407(9%), 406(16%/M<sup>+</sup>-HCl-3CH<sub>3</sub>/Mg<sup>24</sup>),  
 391(5%/M<sup>+</sup>-HCl-4CH<sub>3</sub>/Mg<sup>24</sup>),  
 376(4%/M<sup>+</sup>-HCl-5CH<sub>3</sub>/Mg<sup>24</sup>),  
 361(1%/M<sup>+</sup>-HCl-6CH<sub>3</sub>/Mg<sup>24</sup>).

Isotopensequenz des M<sup>+</sup>-Peaks:  
 (Mg<sup>24,25,26</sup>, Cl<sup>35,37</sup>, C<sup>12,13</sup>)

m/e	487	488	489	490	491	492
ber.	100	43	51	18	6	1
gef.	100	44	63	22	11	4

Die UV/VIS- und IR-Spektren von Magnesiumcorrin 30c und Zinkcorrin 30a sind  
 einander sehr ähnlich. Im Massenspektrum von 30c zeigt der Molekülionpeak  
 bei m/e 487 (27%) das Vorliegen eines pentakoordinierten Chloro-Magnesium(II)-  
 Komplexes. Das Kernresonanzspektrum (Fig. 48) weist für den Methinwasserstoff  
 am C-19 2 Multiplette bei 3,8 und 4,95 ppm auf. Dieser Befund deutet auf das  
 Vorhandensein von diastereomeren  $\alpha$ -Chloro- und  $\beta$ -Chloro-Magnesium(II)-  
 Komplexen hin (wie beim Chloro-Zink(II)-corrin 30a).

Die photochemische Cycloisomerisierung von Chloro-Magnesium(II)-seco-corrin 29c  
 zeigt im Elektronenspektrum saubere, isobestische Punkte (vgl. Abb. 4, theoretischer  
 Teil Seite 37).

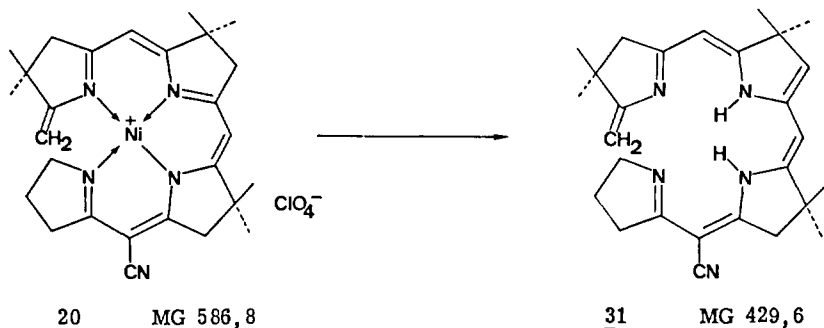
#### Dekomplexierung von Chloro-Magnesium(II)-corrin 30c

10 mg 30c (Rückstand aus NMR-Probe) wurden nach der auf Seite 112 beschriebenen  
 Dekomplexierungsvorschrift in das metallfreie Corrin-hydrobromid 33 über-  
 führt. Es fielen nach der Kristallisation aus Essigester/Aethanol/Hexan 6,3 mg  
 Kristalle an, deren IR- und UV/VIS-Spektren mit denen von H-Corrin-hydrobromid



übereinstimmen, das aus der "klassischen" A/B-Cyclisierung via Sulfidkontraktion erhalten wurde. (Experiment von H. Blaser)

Anmerkung: Die 3 pentakoordinierten, seco-corrinoiden Chloro-Metallkomplexe von Zink(II), Cadmium(II) und Magnesium(II) cyclisieren photochemisch in hoher Ausbeute (präparativ > 90%). Zum Einbau der Metalle in den intermediär gebildeten, freien Liganden eigneten sich die entsprechenden neutralen Metallionen-perchlorate. Dank der bemerkenswerten Stabilität dieser offenen Metallkomplexe konnte der axiale Chloro-Ligand in wässrigem Medium (gesättigte Kochsalzlösung) eingeführt werden.



200 mg (0,34 mMol) Nickel(II)-seco-corrinoid 20 wurden unter N<sub>2</sub> in 20 ml Methanol gelöst und mit 180 mg (2,75 mMol) fein pulverisiertem Kaliumcyanid [15] versetzt. Sofort verdunkelte sich die anfangs rotbraune Lösung, wechselte aber innerhalb einer Minute nach orangerot. Es wurde 15 min. unter Stickstoffatmosphäre bei RT gerührt und anschliessend mit 100 ml Chloroform in einen Scheidetrichter transferiert. Man schüttelte 3x gegen 100 ml 1-molare, eisgekühlte, wässrige Natriumcarbonatlösung. Filtration der roten, organischen Phase durch getrocknete Watte und Einengen am RV lieferte kristallines, rotes Rohprodukt. Nun wurde mit Chloroform durch G4-Nutsche filtriert, das Lösungsmittel am RV abgesaugt, den festen Rückstand in minimaler Menge Chloroform gelöst und Diisopropyläther zugetropft, bis die Kristallisation einsetzte. Man liess 5 Std. bei RT stehen, über Nacht bei -20°C. Auf diese Art und Weise erhielt man 124 mg braune Kristalle vom Smp. (Zers.) 180°C, deren IR-Spektrum identisch war mit jenem der Analysenprobe.

Ausbeute: 124 mg entspricht 85% an seco-corrinoidem, freiem Liganden 31. Zur Analyse gelangte in einem andern Ansatz eine zweimal aus Chloroform/Diisopropyläther umkristallisierte und 24 Std. am HV (0,01 mm) bei RT getrocknete Probe (rotbraune Kristalle). Den Gehalt an Chloroform als Kristall-Lsm. ermittelte man aus der Chloranalyse.

C <sub>27</sub> H <sub>35</sub> N <sub>5</sub>	ber. ohne Lsm.	C 75,48	H 8,21	N 16,30	
	ber. mit Lsm.*)	C 71,52	H 7,99	N 14,76	Cl 5,16
	gef.	C 71,52	H 7,94	N 14,78	Cl 5,19

\*) Kristall-Lsm.: 0,17 Mol Diisopropyläther (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O) und  
0,23 Mol Chloroform

MS	m/e	431(5%), 430(21%), 429(65%/M <sup>+</sup> ),
400°C		416(8%), 415(35%), 414(100%/M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> ),
		399(5%/M <sup>+</sup> -2CH <sub>3</sub> ),
		384(11%/M <sup>+</sup> -3CH <sub>3</sub> ),
		321(10%/M <sup>+</sup> -Ring A [C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N]), 215(10%/M <sup>+</sup> -Ring C+D),
		200(16%/M <sup>+</sup> -Ring A+B), 108(8%/Ring A).
		Ferner durch Komplexierung in MS-Apparatur:
		491(2%/M <sup>+</sup> -H+Cu <sup>63</sup> ), 483(2%/M <sup>+</sup> -2H+Fe <sup>56</sup> ),
		475(4%/M <sup>+</sup> -2H-CH <sub>3</sub> +Cu <sup>63</sup> ), 468(5%/M <sup>+</sup> -2H-CH <sub>3</sub> +Fe <sup>56</sup> ).

Das Massenspektrum von **31** zeigt eine ähnliche Peakfolge (M<sup>+</sup>/M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>/M<sup>+</sup>-2CH<sub>3</sub>/M<sup>+</sup>-3CH<sub>3</sub>) wie das metallfreie neutrale Corrin<sup>15</sup>). Das Moleküllion bei m/e 429 ist zu 65% anwesend. Der Basispeak stammt vom Fragment M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub> bei m/e 414.

Das NMR-Spektrum von **31** ist extrem abhängig von den Aufnahmebedingungen.

- a) 13 mg kristallisierter, freier Ligand **31** aus einem andern Ansatz wurden auf -50°C gekühlt und bei dieser Temperatur in CDCl<sub>3</sub> gelöst (das Lösen dauerte ca. 30 min.). Das NMR-Spektrum zeigt folgendes Bild:

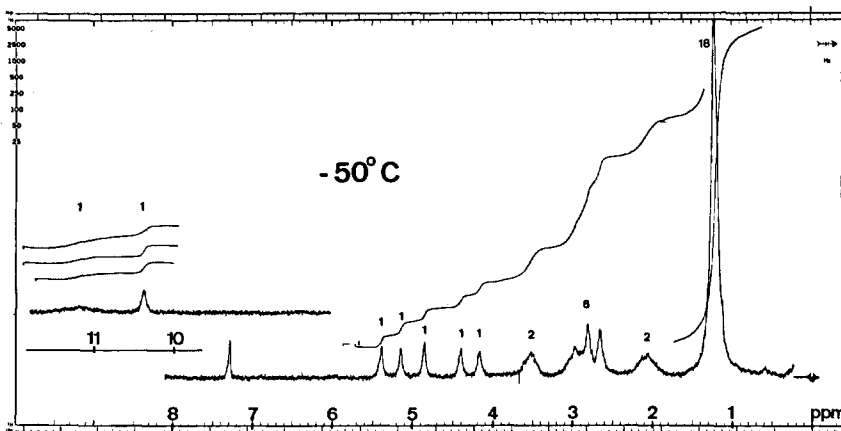


Fig. 49a

NMR	1,22(s/18H), 1,9-2,3(m/2H), 2,6-3,2(m/6H),
CDCl <sub>3</sub>	3,4-3,7(m/2H), 4,18(s/1H), 4,40(s/1H), 4,86(s/1H),
Aufnahmetemp.	5,16(s/1H), 5,40(s/1H), 10,4(s/1H), 11,2(m, breit/1H)
-50°C	(vgl. Fig. 49a).

Dieses Tieftemperatur-NMR-Spektrum ist mit der für **31** aufgezeichneten Struktur vereinbar. Der seco-corrinoide Ligand liegt in einer "enaminisierten" Form vor, wie es auch beim metallfreien neutralen Corrin<sup>15</sup>) vorgefunden wurde.

Bei 4,18/4,40/4,86/5,16/5,40 ppm zeigt das NMR-Spektrum 5 Singlette, die den beiden Methylenwasserstoffen der exocyclischen Doppelbindung im Ring A, sowie den drei Vinylprotonen am C-5, C-8 und C-10 zuzuordnen sind. Weiter erkennt man nur 6 allylische Wasserstoffatome zwischen 2,6 und 3,2 ppm. Die beiden Methylenwasserstoffe am C-19 absorbieren bei 3,55 ppm als ein Multipllett. Besonders signifikant für das Vorliegen eines "enolisierten" Liganden 31 sind zwei Signale für die NH-Protonen bei 10,4 und 11,2 ppm.

- b) Das oben bei  $-50^{\circ}\text{C}$  gelöste Material wurde bei dieser Temperatur 30 min. stehengelassen. Dann nahm man ein NMR-Spektrum mit verstärkter Intensität auf (Fig. 49b).

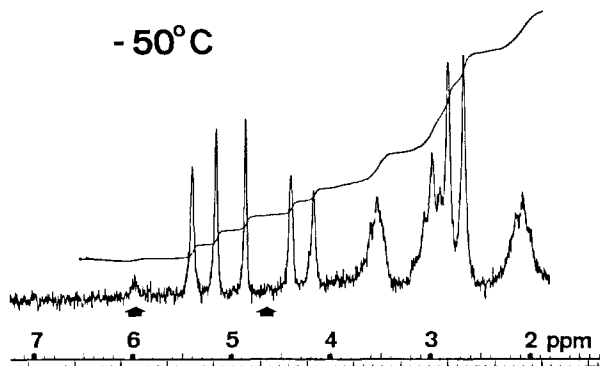


Fig. 49b

Spektrum im wesentlichen noch identisch. Neu hinzu kommt ein schwacher Signalhaufen bei 6,0 ppm sowie ein kaum sichtbares Signal bei 4,65 ppm.

- c) Eine andere Probe (20 mg der Analysenprobe) von 31 wurde bei  $0^{\circ}\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$  gelöst und auf  $-50^{\circ}\text{C}$  gekühlt (Fig. 49c).

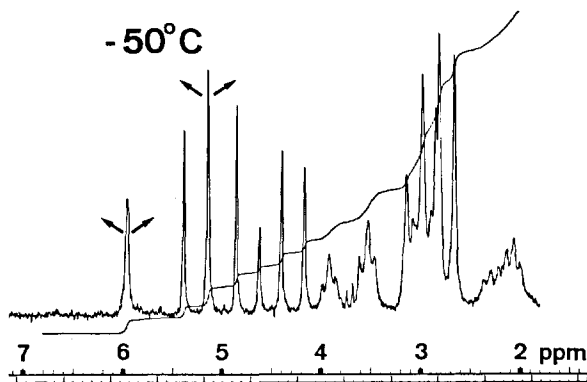


Fig. 49c

Dieses NMR-Spektrum zeigt ein komplexeres Bild als jenes von Material, dass direkt bei  $-50^{\circ}\text{C}$  gelöst und aufgenommen wurde.

Jetzt treten Vinylprotonensinglette bei  $4,17/4,40/4,62(\text{neu})/4,85/5,14/5,39$  und  $5,96(\text{neu})$  ppm, sowie zwei triplettoide Multiplette bei  $3,55$  und  $3,90$  ppm auf.

Nun liess man diese NMR-Probe auf  $-25^{\circ}\text{C}$  erwärmen. Im Spektrum wird nun eine beginnende Aufspaltung der beiden Signale bei  $5,14$  ( $\Delta\delta$  ca.  $1\text{Hz}$ ) und  $5,96$  ( $\Delta\delta$  ca.  $3\text{Hz}$ ) ppm beobachtet.

- d) Die ad c) verwendete, ursprünglich bei  $0^{\circ}\text{C}$  gelöste NMR-Probe, die zuerst auf  $-50^{\circ}\text{C}$  gekühlt (Fig. 49c) und dann bei  $-25^{\circ}\text{C}$  untersucht wurde, liess man nun auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmen (Fig. 49d).

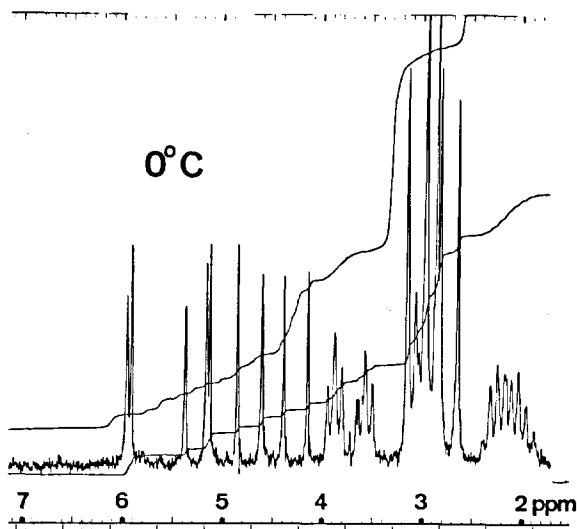
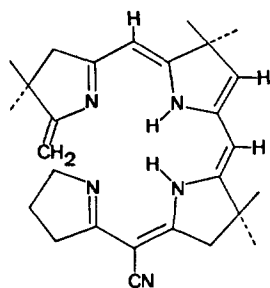


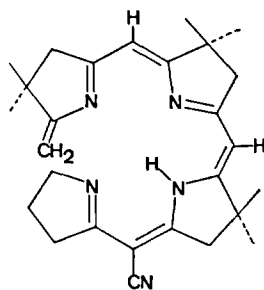
Fig. 49d

Dieses NMR-Spektrum zeigt bei  $4,14/4,38/4,60/4,84/5,12/5,16/5,36/5,91/5,96$  ppm neun scharfe Signale in ungefähr gleicher Intensität, sowie zwei triplettoide Multiplette bei  $3,55$  und  $3,86$  ppm.

Die neun Vinylprotonensinglette sowie die zwei Multiplette zwischen  $3,5$  und  $4,0$  ppm rühren vermutlich von folgendem Strukturisomerenmisch her (31 und 31a); Verhältnis ca.  $1 : 1$ .



31



31a

Zuordnung der Vinylprotonensignale

Enolisiertes Ligand 31

4,14/4,38 ppm  $H_2C=C<$

4,84/5,16/5,36 ppm  $-HC=C<$

Die 3 Vinylprotonen am C-5, C-8 und C-10 haben vergleichbare chemische Verschiebungen wie das neutrale metallfreie Corrin (4,73/5,16/5,32 ppm)<sup>15</sup>.

Ligand 31a (mit linear conj. Chromophorsystem)

4,60/5,12 ppm  $H_2C=C<$

5,91/5,96 ppm  $-HC=C<$

Die 2 Vinylprotonen am C-5 und C-10 haben vergleichbare chemische Verschiebungen wie der freie Cyano-Ligand 21 (5,79/5,86 ppm).

e) Liess man die in Abschnitt d) verwendete Probe auf RT erwärmen, so deutet das Erscheinen von zwei weiteren Vinylprotonensignalen bei 5,78 und 6,62 ppm auf eine zusätzliche Isomerisierung hin (Fig. 49e).

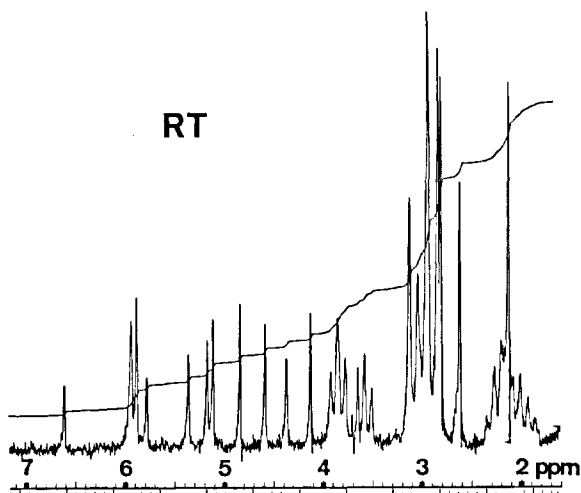
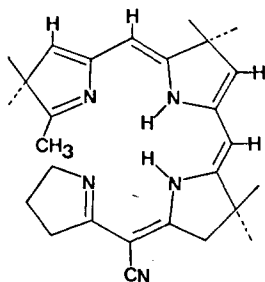


Fig. 49e

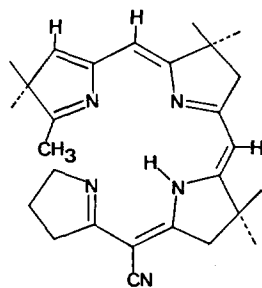
Die in Fig. 49e sichtbaren elf Vinylprotonensignale liegen bei 4,12/4,37/4,59/4,84/5,11/5,17/5,36/5,78(neu)/5,88/5,94/6,62(neu) ppm (Intensität der neuen Singlette ca. 2/3 der andern).

Neu erscheint auch ein intensives Singlett bei 2,13 ppm, die beiden CH<sub>2</sub>-Signale bei 2,62 und 3,12 ppm weisen einen deutlichen Intensitätsverlust auf im Vergleich zum Spektrum bei 0°C.

Dieser Befund deutet auf die endocyclischen Isomeren 31b und 31c hin.



31b



31c

Das teilweise Vorliegen dieser Strukturisomeren stützt sich auf Untersuchungen von W. Huber<sup>29)</sup>, wonach das bicyclische Enamid 11 säurekatalysiert in das entsprechende endocyclische Isomere übergeht. Die aus der exocyclischen Doppelbindung von 11 hervorgegangene Methylgruppe absorbiert bei 2,12 ppm.

Das gleiche NMR-Spektrum wie das unter e) angegebene erhielt man beim Lösen der Kristalle bei RT.

Im NMR-Spektrum der Analysenprobe bei RT ist das Diisopropylätherdublett (Kristall-Lsm.) bei 1,13 ppm (ca. 1,8H) sichtbar.

Das Infrarotspektrum von 31 wurde bei RT in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und muss demnach einem komplexen Isomerengemisch zugeordnet werden.

IR  $\text{cm}^{-1}$  u.a. 3230<sup>w</sup>(breit), 2200<sup>m</sup>, 1645<sup>w</sup>(s), 1630<sup>m</sup>(s), 1603<sup>s</sup>, 1572<sup>w</sup>, 1510<sup>m</sup>, 1490<sup>s</sup>, 1462<sup>m</sup>, 1442<sup>w</sup>, 1425<sup>w</sup>, 1385<sup>w</sup>, 1365<sup>m</sup>, 1315<sup>m</sup>, 1300<sup>m</sup>, 1283<sup>m</sup>, 1153<sup>w</sup>, 1127<sup>w</sup>, 1095<sup>w</sup>, 1080<sup>w</sup>, 980<sup>w</sup>, 952<sup>w</sup>, 853<sup>w</sup>.

Das UV/VIS-Spektrum des kristallinen, seco-corrinoiden Liganden 31 in Aethanol bei RT (Aufnahme sogleich nach Auflösen der Kristalle) zeigt eine breite Absorptionsbande (Maxima bei ca. 400 nm) mit mehreren, schwach ausgeprägten Schultern sowohl auf der kurzwelligen als auch auf der langwelligen Seite (vgl. Kurve 1 in Fig. 50).

Nach Zugabe von 1 Tropfen 1-N HCl pro 3 ml Messlösung erscheint eine ca. 2<sup>1/2</sup> intensivere, scharfe aber breite Absorptionsbande bei 515 nm mit einer Schulter bei 565 nm von halber Intensität (vgl. auch Fig. 52). Liess man die neutrale, äthanolische Lösung 14 Std. bei RT stehen, so verschob sich das Absorptions-

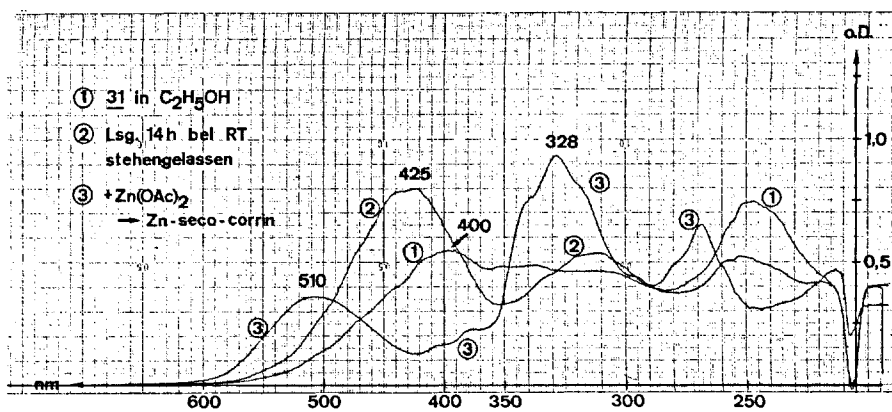


Fig. 50

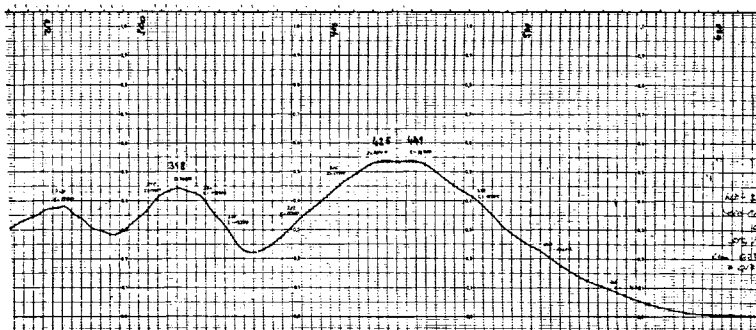


Fig. 51

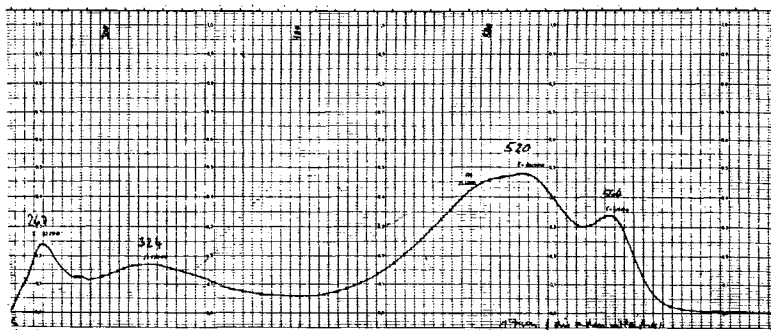


Fig. 52

bandenmaximum leicht bathochrom von 400 nach 425 nm (Zunahme der Intensität: ca. 50%, vgl. Kurve 2 in Fig. 50). Dieses letztere Elektronenspektrum weist eine sehr ähnliche (jedoch leicht bathochrom verschobene) Bandenstruktur auf wie jenes des tetracyclischen, freien Cyano-Liganden 21 (vgl. Fig. 8, Seite 70), und deutet auf das teilweise Vorliegen des seco-corrinoiden Liganden 31a mit linear konjugiertem Chromophorsystem hin.

Versetzte man die 14 Std. bei RT stehengelassene Lösung von 31 mit Zink(II)-acetat, so bildete sich der seco-corrinoide Zink(II)-Komplex 29a (vgl. Kurve 3, Fig. 50).

Die orientierenden Spektren der Fig. 50 stammen von einem Perkin-Elmer Spektrophotometer Modell PE 402.

Fig. 51 und 52 geben die Elektronenspektren der Analysenprobe, aufgenommen auf einem Cary Spektrophotometer Modell 14 wieder.

UV nm(ε) vor der Aufnahme 20 Std. in Lösung bei RT  
 EtOH 258(17500), 308(19100/S), 318(20400), 330(19400/S),  
 341(15200/S), 383(15700/S), 405(21400/S),  
 425(24700), 441(24700), 472(18900/S), 506(10600/S),  
 542(4600/S), (vgl. Fig. 51).

nach Zugabe von 1 Tropfen 1-N HCl pro 3 ml Messlösung:  
 267(22100), 324(15700), 494(40100/S), 520(44000),  
 564(31400), (vgl. Fig. 52).

Das Elektronenspektrum von 31 in Benzol zeigt eine ähnliche, breite Absorptionsbande (Maxima bei ca. 390 nm) mit undefinierbaren, schwachen Schultern wie jenes von 31 in Aethanol (Kurve 1, Fig. 50). Eine scharfe, ca. 3x intensivere Absorptionsbande bei 505 nm erscheint nach Zugabe von 1 Tropfen CF<sub>3</sub>COOH pro 3 ml Messlösung. Beim Stehenlassen der neutralen benzolischen Lösung von 31 stellte man keine Veränderung der Absorptionsbanden fest.

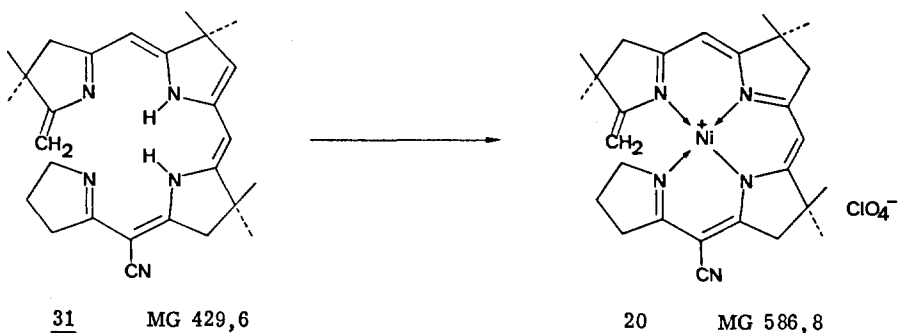
Ein Festkörper-Elektronenspektrum (KBr-Pille) von 31 ist nicht interpretierbar. Die Titration des freien, seco-corrinoiden Liganden 31 verläuft sauber einstufig:

pK<sub>MCS</sub><sup>\*</sup> 6,81 (titriert mit 0,1-N HCl)

(MCS/H<sub>2</sub>O 8:2)

Aequivalentgewicht: ber. (430 + 27<sub>CHCl<sub>3</sub></sub> + 17<sub>C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O</sub>) = 474  
 gef. 514





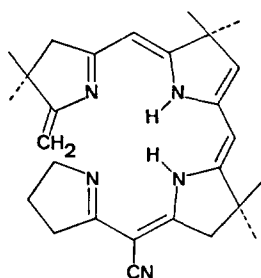
30 mg (0,07 mMol) kristallisierter, seco-corrinoider, freier Ligand 31 wurden unter Argon in 6 ml Acetonitril [25] gelöst. Nach Zugabe von 30 mg (0,17 mMol) Nickel(II)-acetat [26] trat sofort eine Farbverdunklung nach braunrot ein. Die Reaktionsmischung rührte man 60 min. bei RT.

Ein UV/VIS-Spektrum dieses Reaktionsgemisches zeigte die vollständige Komplexierung an. Die Lage der Absorptionsmaxima (328 und 470 nm) und ihre relative Intensität stimmte mit jener im Spektrum des kristallisierten Reaktionsproduktes überein. Dann verdünnte man mit 100 ml Methylenchlorid und schüttelte einmal gegen 100 ml und 2x gegen 50 ml 0,1 molare wässrige Perchlorsäurelösung. Filtrieren durch getrocknete Watte und Einengen am RV ergaben 40 mg kristallines Rohprodukt. Das DC (Kieselgel, Methylenchlorid/Methanol 10:1) zeigte einen langgezogenen, einheitlichen Fleck ( $R_f \sim 0,5$ ). Die Umkristallisation aus Methylacetat lieferte 38 mg dunkelrotbraune Kristalle, die 1 Std. am HV (0,001 mm) bei RT getrocknet wurden.

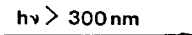
Ausbeute: 95% (Lsm. berücksichtigt, Kristalle enthalten nach NMR ca. 0,6 Mol MeOAc).

Die UV/VIS-, IR- und NMR-Spektren dieses Materials stimmen mit den auf Seite 67 beschriebenen Spektren von Nickel(II)-seco-corrin 20 überein. Das IR-Spektrum weist zusätzlich die MeOAc-Bande bei  $1730 \text{ cm}^{-1}$  auf (Kristall-Lsm.).

Orientierende Versuche zur photochemischen Cycloisomerisierung von 31



31 MG 429,6



Edukt 31 identifiziert  
als  
Nickel(II)-seco-corrin 20

2 mg ( $4,65 \cdot 10^{-3}$  mMol) kristallisierter, seco-corrinoider, freier Ligand 31 wurden in einem Pyrexreagenzglas (15x100 mm) unter Argon in 9 ml Benzol gelöst und 4x mit flüssigem Stickstoff und HV entgast [19]. Das luftsauerstofffreie, unter Vakuum stehende Reagenzglas wurde 5 Std. ins direkte Sonnenlicht (25°C) gestellt. Die goldgelbe Farbe der Lösung blieb während der Bestrahlung unverändert, ein UV/VIS-Spektrum zeigte die Absorptionsbanden des unveränderten, nichtcyclisierten Ausgangsmaterials an\*). Einengen am RV und kurzes Trocknen am HV ergab ein oranges Rohprodukt, das man unter Argon in 2 ml Acetonitril [25] löste und mit 3 mg ( $17 \cdot 10^{-3}$  mMol) Nickel(II)-acetat [26] versetzte. Das nach hellbraun umgeschlagene Reaktionsgemisch rührte man 20 min. bei RT. Zur Aufarbeitung wurde mit Methylenchlorid verdünnt und 3x gegen 20 ml 0,1 molare, wässrige Perchlorsäurelösung geschüttelt. Die organische Phase wurde durch getrocknete Watte filtriert, am RV eingengt und am HV getrocknet. Die spektroskopischen Daten (IR, UV/VIS) dieses Rohproduktes stimmen befriedigend mit den auf Seite 67 beschriebenen Daten von Nickel(II)-seco-corrin 20 überein.

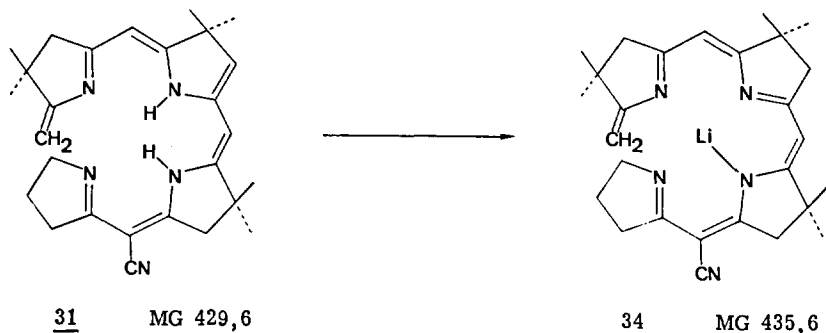
Ein orientierender Cyclisationsversuch in Aethanol wurde UV/VIS-spektroskopisch verfolgt und zeigte keinen cyclisierten Liganden an.

1 mg kristallisierter, seco-corrinoider, freier Ligand 31 wurden in einem Pyrexkolben (15x100 mm) unter N<sub>2</sub> in 7 ml Aethanol gelöst (Absorptionsmaximum im UV/VIS-Spektrum bei 400 nm, vgl. Kurve 1 in Fig. 50) und 3x mit HV (0,001 mm) und flüssigem Stickstoff entgast [19]. Die gelbe Lösung wurde 6 Std. mit zwei 200 Watt Wolframglühlampen bestrahlt (Abstand der beiden Lampen vom

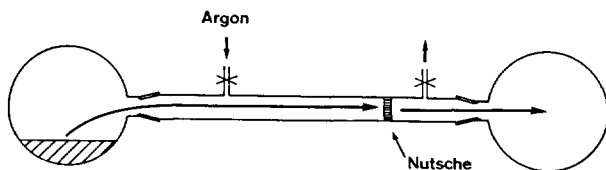
\*) Das UV/VIS-Spektrum in Aethanol zeigte den charakteristischen Absorptionsberg (Maximum bei 400 nm) von 31 (vgl. Kurve 1 in Fig. 50). Bei Zugabe von 1 Tropfen 1-N HCl beobachtete man die typische, 2 1/2x intensivere Absorptionsbande (Maximum bei 515 nm) des protonierten freien Liganden 31 (vgl. Fig. 52).

Im Elektronenspektrum in Benzol stellte man ebenfalls nur die breite, hügelige Absorptionsbande (Maximum bei 390 nm) von Edukt 31 fest. Scharfe Absorptionsbande (ca. 2 1/2x intensiver, Maximum bei 508 nm) nach Zugabe von 1 Tropfen CF<sub>3</sub>COOH.

Reaktionskolben ca. 10 cm, Temp. ca. 30°C), wobei man keinen Farbwechsel beobachtete. Das UV/VIS-Spektrum zeigte die Absorptionsbanden des Eduktes 31 (Maximum bei 425 nm, vgl. Kurve 2 in Fig. 50). Nach Zugabe von 1-N Salzsäure zu der bestrahlten Lösung beobachtete man die signifikante, intensive VIS-Bande des protonierten, offenen Liganden 31 bei ca. 510 nm mit Schulter bei ca. 565 nm (nur breite, schwache Bande zwischen 300 und 350 nm). H-Corrinhydrochlorid hätte eine scharfe, intensive Absorptionsbande bei 314 nm.



79 mg (0,184 mMol) kristallisierter, seco-corrinoider, freier Ligand 31 wurden unter Argonatmosphäre in 16 ml Chloroform gelöst und mit 400 mg (16,7 mMol) fein pulverisiertem Lithiumhydroxid [27] versetzt. Man verschloss den Rundkolben mit Schliffstopfen und Parafilm und rührte im Dunkeln 65 Std. bei 50°C. Dem nun rotvioioletten Reaktionsgemisch entnahm man eine UV-Probe. Das Spektrum in Benzol (mit opt. Dichte) zeigte die vollständige Komplexierung an; das Verschwinden der Absorptionsbande des freien Liganden bei 400 nm, das Auftreten einer UV-Doppelbande bei 330/342 nm (1,28/1,23) und einer VIS-Bande bei 530 nm (0,46). Die Aufarbeitung und Kristallisation der äusserst feuchtigkeitsempfindlichen Lithiumkomplexes erfolgte unter absolut wasserfreien Bedingungen.



Um das überschüssige Lithiumhydroxid zu entfernen, wurde das Reaktionsgemisch mit Argon durch eine Nutsche (siehe Zeichnung) gepresst und das Filtrat am Hochvakuum bei 0°C zur Trockene eingengt. Das rotviolette Rohprodukt wurde 30 min. am HV (0,05 mm) getrocknet. Nun löste man in minimaler Menge Chloroform und tropfte Diisopropyläther zu, bis die Kristallisation einsetzte. Man liess 3 Std. bei RT und 5 Std. bei -20°C stehen. Auf diese Art und Weise er-

hielt man 47 mg (59%) violett-schwarze Kristalle von Lithium(I)-seco-corrin **34**, die nach Trocknung während 16 Std. am HV (0,02 mm) bei RT zur Analyse und Charakterisierung gelangten.

Der Gehalt an Chloroform als Kristall-Lsm. wurde aus der Chloranalyse ermittelt.

$C_{27}H_{34}N_5Li$	ber. ohne Lsm.	C 74,46	H 7,86	N 16,08	
	ber. mit Lsm.*)	C 72,04	H 7,74	N 15,15	Cl 2,99
	gef.	C 72,01	H 7,72	N 15,37	Cl 3,00
UV	nm( $\epsilon$ )	318(29200/S), 330(45500), 342(43500), 382(6500), Benzol [4] 407(4400/S), <u>533(16400)</u> , (vgl. Fig. 53).			
IR	cm <sup>-1</sup>	u. a. 2185 <sup>S</sup> , 1640 <sup>W</sup> , 1620 <sup>W</sup> , 1597 <sup>W</sup> , 1578 <sup>S</sup> , 1530 <sup>m</sup> , 1500 <sup>S</sup> , CHCl <sub>3</sub> 1472 <sup>m</sup> , 1423 <sup>W</sup> , 1400 <sup>W</sup> , 1387 <sup>W</sup> , 1370 <sup>W</sup> , 1363 <sup>W</sup> , 1342 <sup>S</sup> , 1310 <sup>m</sup> , (PE 257) 1295 <sup>m</sup> , 1154 <sup>W</sup> , 1130 <sup>S</sup> , 1115 <sup>m</sup> , (vgl. Fig. 54).			
NMR	ppm	1,23(s/6H), 1,27(s/6H), 1,29(s/6H), CDCl <sub>3</sub> 1,7-2,1(m/2H), 2,6-3,0(m, überlagert von 2 CH <sub>2</sub> -s bei 2,70 und 2,90/insgesamt 8H), 3,80(triplettoides m/2H), 4,48(s/1H), 4,66(s/1H), 5,21(s/1H), 5,24(s/1H), (vgl. Fig. 55). Schwache Kontaminationssignale bei 5,12/5,47/5,66/5,83 <sup>r</sup> rühren vermutlich von spurenweiser Hydrolyse her. Das NMR-Spektrum nach 3 Tagen Stehenlassen in Lösung bei RT ist identisch. Das Diisopropyläther-Dublett ist bei 1,14 ppm (ca. 1,2H) gerade de noch sichtbar.			
MS	m/e	438(12%), 437(7%), 436(34%), 435(100%/M <sup>+</sup> ), 434(15%), 110°C 429(9%/M <sup>+</sup> -Li+H), 422(5%), 421(26%), 420(85%/M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> ), 419(8%), 414(14%/M <sup>+</sup> -Li-CH <sub>3</sub> +H), 410(8%), 408(7%), 405(5%/M <sup>+</sup> -2CH <sub>3</sub> ), 398(6%), 390(11%/M <sup>+</sup> -3CH <sub>3</sub> ). Einen bemerkenswert intensiven Peak beobachtet man bei m/e 468(80%/M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> -Li-H+Fe <sup>56</sup> ), sowie bei 491(6%/M <sup>+</sup> -Li+Cu <sup>63</sup> ), 483(25%/M <sup>+</sup> -Li-H+Fe <sup>56</sup> ), 476(12%/M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> -Li+Cu <sup>63</sup> ), 453(7%), herrührend von einer Komplexierung in MS-Apparatur.			

Das Elektronenspektrum des Lithium(I)-seco-corrins **34** (Fig. 53) zeichnet sich durch eine ähnliche Absorptionsbandenstruktur aus wie die beschriebenen seco-corrinoiden Chloro-Metallkomplexe von Zink(II), Cadmium(II) und Magnesium(II) (vgl. Figuren 31, 34 und 37). Das IR-Spektrum (Fig. 54) von **34** unterscheidet sich deutlich von dem des seco-corrinoiden, freien Liganden **31**. Im NMR-Spektrum von **34** (Fig. 55) erkennt man die zwei scharfen Signale der Vinylprotonen am C-5 und C-10 bei 5,21 und 5,24 ppm, sowie die zwei scharfen Singlette der Methylenwasserstoffe der exocyclischen Doppelbindung im Ring A

\*) Kristall-Lsm.: 0,1 Mol Diisopropyläther (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O) und  
0,13 Mol Chloroform

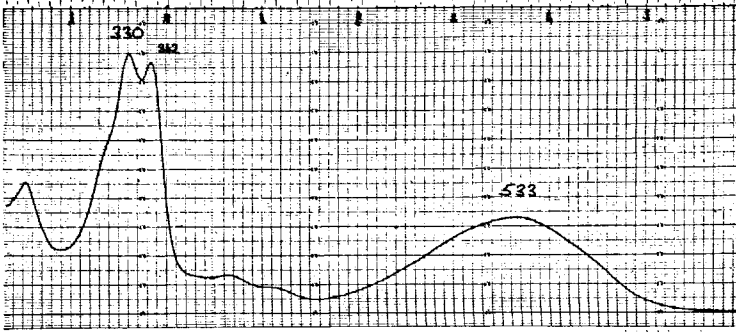


Fig. 53

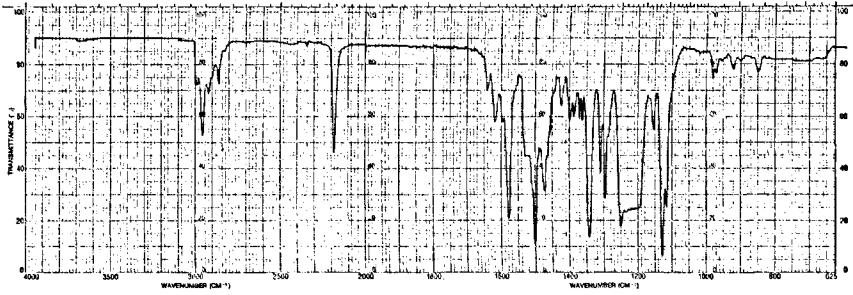


Fig. 54

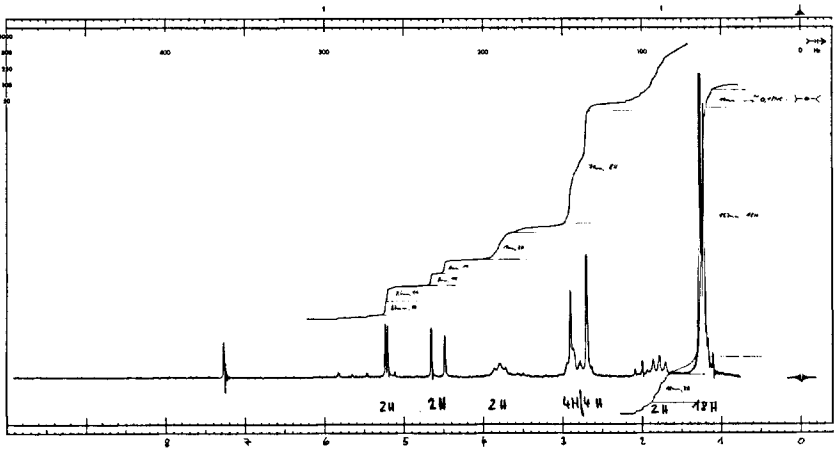
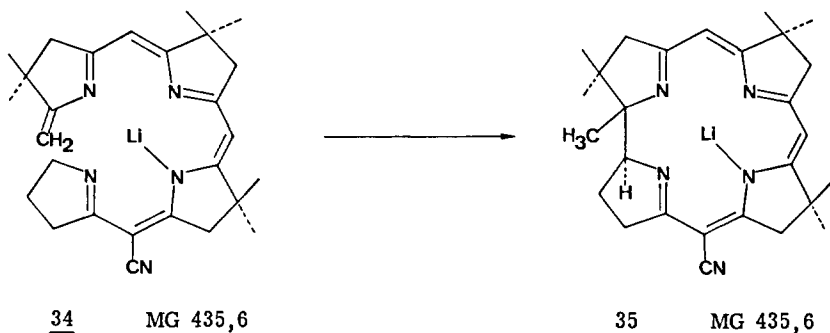


Fig. 55

bei 4,48 und 4,66 ppm. Die beiden Methylenwasserstoffe am C-19 absorbieren als ein triplettoides Multiplett bei 3,80 ppm und deuten darauf hin, dass das Lithiumion nur ein Stickstoffatom koordiniert und 34 in Lösung vermutlich in einer ausgedehnten, linearen Form vorliegt (vgl. entsprechender Cadmiumkomplex 29b: breites dublettoides Multiplett bei 3,6 bis 4,5 ppm, siehe Fig. 36; Palladiumkomplex 23a: 2 Multiplette bei 4,0 und 4,4 ppm, siehe Fig. 17). Das Massenspektrum von 34 zeigt eine gleiche Fragmentierung wie das isomere Lithium(I)-corrin 35. Basispeak ist das Molekülion bei m/e 435.

Anmerkung: Das Lithium(I)-seco-corrin 34 ist extrem labil gegen Feuchtigkeit. In kristalliner Form kann es im Kühlschrank unter Argon aufbewahrt werden, ohne merklich zu verderben. 34 ist nur in aprotischen Lösungsmitteln beständig (abs.  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Benzol). In Aethanol findet sofort Dekomplexierung statt.

Lithium(I)-seco-corrin 34 konnte auch nach der folgenden, sehr schwierig reproduzierbaren Vorschrift dargestellt werden: 3 mg Nickel(II)-seco-corrin 20 wurden unter  $\text{N}_2$  in 1 ml MeOH gelöst und mit 3 mg KCN [15] versetzt. Man rührte 20 min. bei RT, verdünnte mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und goss die gelbe Lösung auf 0,1 molare, wässrige, eisgekühlte Salzsäurelösung. Es wurde 3x gut geschüttelt (Farbumschlag nach violett) und durch Watte filtriert. Das UV/VIS-Spektrum in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigte eine starke Absorptionsbande bei 568 (1,00) nm mit zwei Schultern bei 538(0,84) nm und 505(0,52)nm, praktisch keine Bande zwischen 300 und 400 nm. Nun engte man die Methylenchloridphase am RV auf ca. 3 ml ein, versetzte mit 30 mg fein pulverisiertem LiOH [27] und rührte das Reaktionsgemisch unter  $\text{N}_2$  2 Std. bei RT. Das Elektronenspektrum dieses Reaktionsproduktes in Benzol zeigte die charakteristische Absorptionsbandenstruktur des Lithium(I)-seco-corrins 34 (praktisch identisch mit jenem aus dem Beschreibungsansatz).



12 mg (0,026 mMol, Kristall-Lsm. berücksichtigt) kristallisiertes Lithium(I)-seco-corrin 34 wurden in ein unter Argon stehendes, mit Alufolie verdunkeltes Pyrexreagenzglas (15x100 mm) gegeben und in 9 ml Benzol [4] gelöst. Die rotviolette Lösung ( $c = 2,9 \cdot 10^{-3}$  Mol/l) wurde 3x mit HV (0,001 mm) und flüsigem Stickstoff entgast [19]. Der nun luftsauerstofffreie, unter Vakuum stehen-

de Reaktionskolben wurde 2 Std. ins direkte Sonnenlicht gestellt (Temp. ca. 25°C). Die nach orange umgeschlagene Lösung (fluoreszierend) zeigte im UV/VIS-Spektrum die vollständige Cyclisierung zu 35 an (Absorptionsmaxima bei 319(1,28) und 496(0,485) nm in Benzol, in Klammern opt. Dichte). Dieses Elektronenspektrum war identisch mit jenem des kristallinen Lithium(I)-corrins 35. Die Aufarbeitung und Kristallisation erfolgte unter Argonatmosphäre. Das Benzol wurde am Hochvakuum (0,05 mm) abgesaugt und das orange Rohprodukt 10 min. am HV getrocknet. Nun wurde der feste Rückstand in wenig Benzol [4] gelöst und tropfenweise Hexan zugegeben, bis die Kristallisation einsetzte. Man liess über Nacht bei -20°C stehen. Auf diese Art und Weise erhielt man 10,6 mg rot-braune Kristalle. (Ausbeute: 88%, Lithium(I)-corrin 35, ohne Berücksichtigung des Kristall-Lsm.).

Die unten aufgeführten spektroskopischen Daten (UV/VIS, IR, MS) dieser Kristalle stimmen weitgehend mit denen von Lithium(I)-corrin überein, das von H. Blaser<sup>15)</sup> aus der Komplexierung von metallfreiem Corrin erhalten wurde.

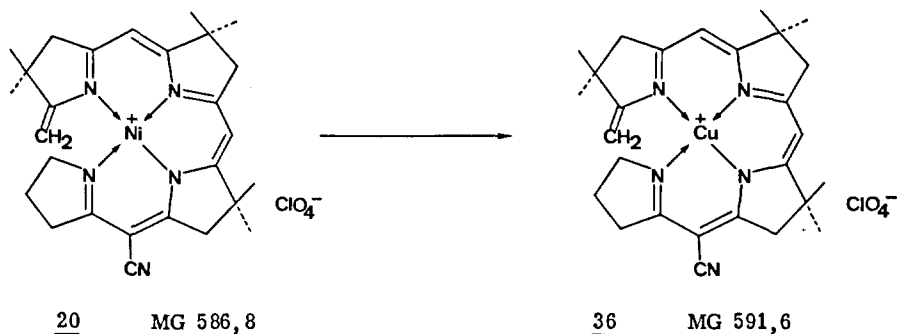
UV nm(ε) 305(23600/S), 317(35400), 360(6600/S), 493(13800),  
Benzol [4] 520(11100/S).  
(Spektrum ist identisch mit jenem der von H. Blaser<sup>15)</sup> dargestellten Probe).

IR cm<sup>-1</sup> u. a. 2185<sup>m</sup>, 1610<sup>w</sup>, 1580<sup>s</sup>, 1558<sup>w</sup>(S), 1508<sup>s</sup>(S), 1500<sup>s</sup>,  
CHCl<sub>3</sub> 1460<sup>m</sup>, 1424<sup>w</sup>, 1389<sup>m</sup>, 1380<sup>m</sup>(S), 1372<sup>m</sup>, 1365<sup>w</sup>, 1347<sup>s</sup>,  
1309<sup>m</sup>, 1296<sup>s</sup>, 1287<sup>m</sup>, 1275<sup>m</sup>, 1160<sup>w</sup>(S), 1150<sup>w</sup>, 1135<sup>s</sup>,  
1121<sup>m</sup>, 1097<sup>w</sup>.  
Das IR-Spektrum der Vergleichsprobe (vgl. Diss. H. Blaser) zeigt bei 1610 cm<sup>-1</sup> eine stärkere Bande (Intensität m) sowie zusätzlich eine schwache bei 1542 cm<sup>-1</sup> (= Banden des metallfreien Corrins ?)

MS m/e 437(6%), 436(33%), 435(100%/M<sup>+</sup>), 434(12%),  
429(2%/M<sup>+</sup>-Li+H),  
422(3%), 421(18%), 420(57%/M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 419(5%),  
414(2%/M<sup>+</sup>-Li-CH<sub>3</sub>+H),  
405(3%/M<sup>+</sup>-2CH<sub>3</sub>), 404(3%), 398(3%),  
390(6%/M<sup>+</sup>-3CH<sub>3</sub>).  
Ferner durch Komplexierung in MS-Apparatur:  
492(12%/M<sup>+</sup>-Li+Zn<sup>64</sup>), 475(11%/M<sup>+</sup>-Li-H-CH<sub>3</sub>+Cu<sup>63</sup>).

Das MS der Vergleichsprobe (vgl. Diss. H. Blaser) weist wesentlich intensivere Signale für den dekomplexierten Liganden auf: m/e 429(29%), 414(59%).

Die geringen Unterschiede in den IR- und MS-Spektren der Vergleichsprobe von H. Blaser werden als nicht ins Gewicht fallend betrachtet, da sie offensichtlich von einer teilweisen Dekomplexierung des extrem feuchtigkeitsempfindlichen Lithium(I)-corrins herrühren.



70 mg (0,119 mMol) Nickel(II)-seco-corrin 20 wurden unter Stickstoffatmosphäre in 7 ml Methanol gelöst. Dann versetzte man die rotbraune Lösung mit 63 mg (0,97 mMol) fein pulverisiertem Kaliumcyanid [15] und rührte die nun orange-rote Lösung 15 min. bei RT. Darauf addierte man 441 mg (1,19 mMol) Kupfer(II)-perchlorathexahydrat [28], gelöst in 6 ml Acetonitril [25] und rührte das nach braun umgeschlagene Reaktionsgemisch 15 min. bei RT. Verdünnen mit 150 ml Methylenchlorid und dreimaliges Schütteln gegen 100 ml 0,1 molare wässrige Perchlorsäurelösung sowie Filtration der organischen Phase durch getrocknete Watte und Einengen am RV ergab 70 mg braunes Rohprodukt, das im DC (Methylenchlorid/Methanol 10:1, SiO<sub>2</sub>) einen langgezogenen rotbraunen Fleck mit R<sub>f</sub> ca. 0,55 zeigte. Nun wurde der Rückstand in Methylenchlorid gelöst, durch G4-Nutsche filtriert und aus Methylacetat und wenig Hexan kristallisiert. Es fielen 52 mg dunkelbraune, grün "fluoreszierende" Kristalle an, deren IR- und UV/VIS-Spektren praktisch identisch waren mit den Spektren der Analysenprobe. Ausbeute: 52 mg entspricht 74% an Kupfer(II)-seco-corrin 36. Zur Analyse gelangte eine zweimal aus Methylacetat umkristallisierte und 2 Tage am HV (0,01 mm) bei RT getrocknete Probe.

C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> ClCu	ber.	C 54,31	H 5,98	N 10,88
+ 0,7 Mol C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	gef.	C 54,13	H 5,99	N 11,09

UV	nm(ε)	251(28700), 297(13900/S), 313(19600/S), 324(22400),
EtOH		338(17200/S), 380(7800), 405(7300/S), 483(9600),
		(vgl. Fig. 56).

IR	cm <sup>-1</sup>	u.a. 2215 <sup>m</sup> , 1632 <sup>w</sup> , 1610 <sup>w</sup> , 1582 <sup>s</sup> , 1535 <sup>m</sup> , 1514 <sup>s</sup> , 1485 <sup>m</sup> ,
CHCl <sub>3</sub>		1463 <sup>w</sup> , 1420 <sup>w</sup> , 1393 <sup>w</sup> , 1385 <sup>w</sup> , 1360 <sup>m</sup> , 1315 <sup>m</sup> , 1300 <sup>m</sup> ,
		1260 <sup>m</sup> , 1158 <sup>w</sup> , 1133 <sup>s</sup> , 1090 <sup>s</sup> (breit), 860 <sup>w</sup> .
		MeOAc-Bande bei 1735 cm <sup>-1</sup> (vgl. Fig. 57).

NMR	ppm	Nur Signale des Kristall-Lösungsmittels:
CDCl <sub>3</sub>		Verbreiterte MeOAc-Singlette bei 2,07 und 3,68 ppm.
(60 MHz)		(Cu(II) = d <sup>9</sup> ; Komplex paramagnetisch).



MS	m/e	Relative Abundance (%)
	244	14%
	255	40%
	266	40%
	277	82%
	288	100%
	299	63%
	310	80%
	321	13%
	332	13%
	343	20%
	354	13%
	365	10%
	376	11%
	387	5%
	398	3%
	409	5%
	420	17%
	431	13%
	442	21%
	453	39%
	464	35%
	475	20%
	486	23%
	497	9%

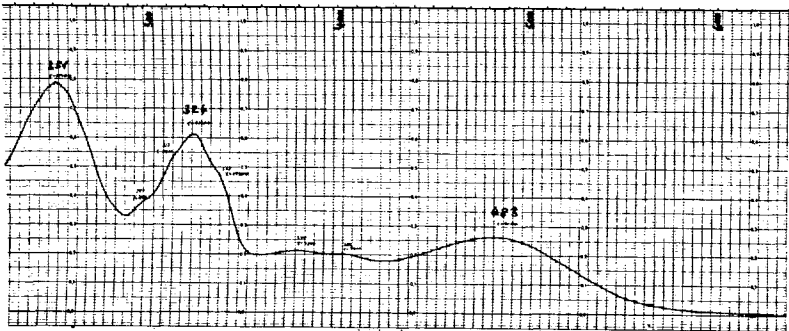


Fig. 56

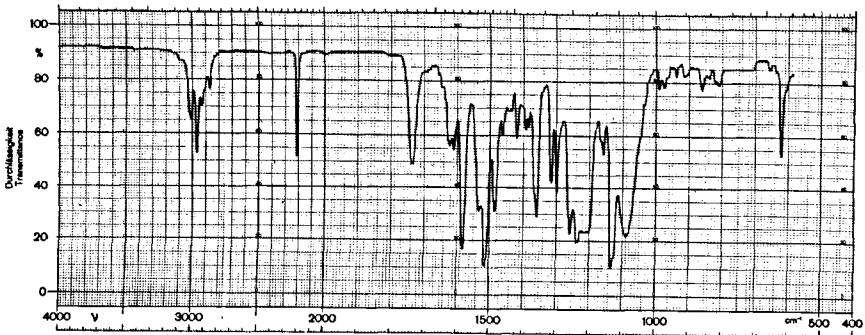
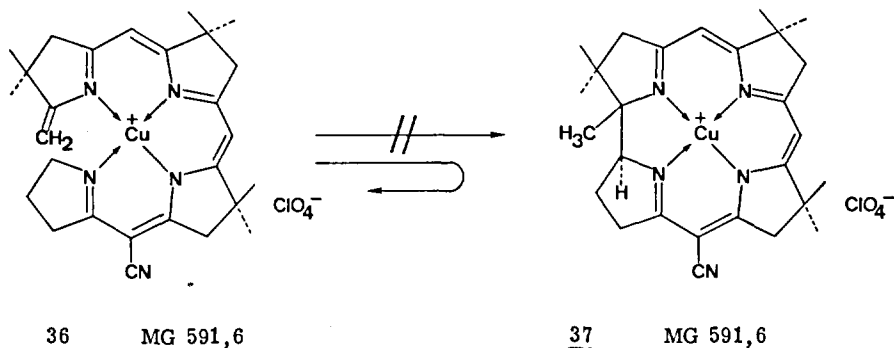


Fig. 57



2 mg ( $3,38 \cdot 10^{-3}$  mmol) Kupfer(II)-seco-corrin 36 wurden in einem Pyrexreagenzglas (15 x 100 mm) unter Stickstoff in 9 ml Methylenchlorid [11] gelöst. Die orange Lösung ( $c = 3,8 \cdot 10^{-4}$  Mol/l) entgaste man 3 x mit flüssigem Stickstoff und HV [19]. Das luftsauerstofffreie, unter Vakuum stehende Reagenzglas wurde 5 Std. ins direkte Sonnenlicht (25°C) gestellt. Das UV/VIS-Spektrum der bestrahlten, keinen Farbwechsel aufweisenden Lösung zeigte die unveränderten Absorptionsbanden des nichtcyclisierten Ausgangsmaterials 36 an. Das IR-Spektrum war praktisch identisch mit jenem des kristallinen Kupfer(II)-seco-corrins. Eine mögliche Cyclisierung von 36 hätte eine hypochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima im UV/VIS-Spektrum zur Folge und wäre deshalb eindeutig erkennbar.

	Kupfer(II)-corrin <sup>15)</sup>	Verschiebung bez. Kupfer(II)-seco-corrin <u>36</u>
UV-Bande	314 nm (37500)	10 nm
VIS-Bande	459 nm (14700)	24 nm

Weitere orientierende Versuche zur photochemischen Cycloisomerisierung

Calcium

Ein orientierender Komplexierungsversuch mit Calcium(II)-perchlorat [29] in Methanol (ausgehend von Nickel(II)-seco-corrin 20 via seco-corrinoide, freier Ligand 31, gemäss Vorschrift für die Darstellung von Magnesium(II)-seco-corrin 29c, vgl. Seite 105) lieferte einen extrem labilen Calcium(II)-Komplex, der sich beim Aufarbeiten mit wässriger Kochsalzlösung sofort zersetzte. Die Bestrahlung musste deshalb mit einem nicht isolierten Calciumkomplex durchgeführt werden.

Cyclisierungsbedingungen:

Eine entgaste [19] Methylenchloridlösung von Calcium(II)-seco-corrin wurde 30 min. mit zwei 200 Watt Wolframglühlampen bestrahlt (Abstand der beiden Lampen vom Reaktionskolben ca. 10 cm, Temp. ca. 30°C). Dabei beobachtete man

einen Farbwechsel von rot nach gelb. Im Elektronenspektrum wurde eine ähnliche, hypsochrome Absorptionsbandenverschiebung wie bei der Cycloisomerisierung von Magnesium(II)-seco-corrin 29c festgestellt.

Vor der Bestrahlung:

UV nm 331(1,00), 342(0,83/S), 380(0,24/S), 405(0,20/S),  
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 520(0,46). (rel. Int. bezogen auf  $\epsilon$  331 nm)  
nach Zugabe von 1 Tropfen CF<sub>3</sub>COOH:  
scharfe, ca. 3x intensivere Absorptionsbande bei 505 nm  
(bezüglich VIS-Bande bei 520 nm)

Nach der Bestrahlung:

UV nm 304(0,84/S), 314(1,00), 365(0,21/S), 475(0,42).  
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (rel. Int. bezogen auf  $\epsilon$  314 nm).

### Natrium

- 1 mg Nickel(II)-seco-corrin 20 in 1 ml MeOH mit 1 mg KCN dekomplexiert (15 min., RT, unter N<sub>2</sub>).
- Verdünnen mit CHCl<sub>3</sub> und 3x Schütteln gegen 1-molare, wässrige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
- Einengen am RV und 30 min. Trocken am HV.
- Mit 1 ml 0,256 molarer NaOEt/EtOH versetzen; Farbwechsel nach rot.
- Absaugen des EtOH am HV.
- Lösen des roten Rückstandes in 5 ml einer ca. 5% benzolischen Lösung von Natrium-bis-trimethylsilyl-amid [30] (rotviolette Lösung).
- UV nm 335(0,96), 346(1,00), 380(0,21), 404(0,16/S),  
Benzol 538(0,46), 572(0,30/S). (rel. Int. bezogen auf  $\epsilon$  346 nm)
- 3x Entgasen mit HV und flüssigem N<sub>2</sub> [19].
- 2 Std. Bestrahlen mit zwei 200 Watt Wolframglühlampen (Abstand der beiden Lampen vom Reaktionskolben ca. 10 cm, Temp. ca. 30°C). Farbwechsel von rotviolett nach orange.  
UV nm 314(1,00), 486(0,52), 506(0,46/S).  
Benzol (vgl. Absorptionsmaxima von Li(I)-corrin: 317 und 493 nm)
- Verdünnen des Reaktionsproduktes mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 3x Schütteln gegen 0,1 molare HCl:  
Das UV/VIS-Spektrum zeigte bezüglich Lage und relativer Intensität die charakteristischen Absorptionsbanden des metallfreien H-Corrin-hydrobromids 33.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) E. L. Rickers, N. G. Brink, F. R. Koniuszy, T. R. Wood, K. Folkers, *Science* 107, 396 (1948).
- 2) E. L. Smith, L. F. J. Parker, *Biochem. J.* 43, Proc. VIII (1948).
- 3) D. C. Crowfoot-Hodgkin, J. Pickworth, J. H. Robertson, K. N. Trueblood, R. J. Prosen, J. G. White, *Nature* 176, 325 (1955).
- 4) R. Bonnett, V. M. Clark, A. Giddey, A. R. Todd, *J. chem. Soc.* 1959, 2087.
- 5) J. W. Cornforth, zusammengefasst von P. B. D. de la Mare, *Nature* 195, 441 (1962).
- 6) A. W. Johnson, *Chem. in Brit.* 1967 (253).  
R. Grigg, A. P. Johnson, A. W. Johnson, M. J. Smith, *J. chem. Soc. (C)*, 1971, 2457.  
A. W. Johnson, W. R. Overend, *Chem. Commun.* 1971, 710.
- 7) H. H. Inhoffen, J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock, *Liebigs Ann. Chem.* 747, 133 (1971).
- 8) IUPAC Information bulletin 26 (1966).
- 9) E. Bertele, H. Boos, J. D. Dunitz, F. Elsinger, A. Eschenmoser, I. Felner, H. P. Gribi, H. Gschwend, E. F. Meyer, M. Pesaro, R. Scheffold, *Angew. Chem.* 76, 393 (1964).
- 10) A. Eschenmoser, *Quart. Rev.* 24, 366 (1970).
- 11) P. Schneider, *Diss. ETH* (1972).
- 12) D. St. C. Black, E. Markham, *Rev. Pure and Appl. Chem.* 15, 109 (1965).
- 13) D. H. Busch, *Helv., Fasc. extraord. Alfred Werner* 1967, 174
- 14) A. Fischli, *Diss. ETH* 4077 (1968).  
A. Fischli, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 79, 865 (1967).
- 15) H. Blaser, *Diss. ETH* 4662 (1971).
- 16) Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Lölliger, R. Keese, K. Müller, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 81, 301 (1969).
- 17) A. Eschenmoser, *Pure Appl. Chem.* 20, 1 (1969).
- 18) E. Bertele, *Diss. ETH* 3357 (1963).

- 19) R. Scheffold, Diss. ETH 3356 (1963).
- 20) P. Wehrli, Diss. ETH 4043 (1967).
- 21) A. Eschenmoser, R. Scheffold, E. Bertele, M. Pesaro, H. Gschwend, Proc. Royal Soc. A 288, 306 (1965).
- 22) M. Pesaro, I. Felner, A. Eschenmoser, Chimia 19, 566 (1965).
- 23) I. Felner, A. Fischli, A. Wick, M. Pesaro, D. Bormann, E. L. Winnacker, A. Eschenmoser, Angew. Chem. 79, 863 (1967).
- 24) W. Häusermann, Diss. ETH 3754 (1966).
- 25) P. Löliger, Diss. ETH 4074 (1968).
- 26) W. Walter, K. D. Brode, Angew. Chem. 78, 517 (1966).
- 27) R. V. Stevens, L. E. Dupree jun., M. P. Wentland, Chem. Comm. 1970, 821.
- 28) G. Traverso, A. Barco, G. P. Pollini, Chem. Comm. 1971, 926.
- 29) W. Huber, Diss. ETH 4298 (1969).
- 30) L. Ellis, Arbeitsbericht (1969).
- 31) E. Götschi, Diss. ETH (noch nicht publiziert).
- 32) H. Meerwein et al., J. prakt. Chem. 147, 17 (1937),  
ibid. 154, 83 (1939).  
Org. Synth. 46, 113, 120 (1966).
- 33) H. Gschwend, Diss. ETH 3618 (1964).
- 34) D. Miljkovic, Arbeitsbericht (1967).
- 35) Y. Yamada, Arbeitsbericht (1968).
- 36) D. Bormann, A. Fischli, R. Keese, A. Eschenmoser, Angew. Chem. 79, 867 (1967).
- 37) R. Keese, Tetrahedron Letters 1969, 149.
- 38) M. Currie, J. D. Dunitz, Helv. 54, 98 (1971).
- 39) J. Schossig, Arbeitsbericht (1969).
- 40) M. Roth, Diss. ETH 4668 (1971).
- 41) F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie 1967, 163.
- 42) I. Felner, Diss. ETH 3950 (1967).
- 43) R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- 44) R. V. Stevens et al., J. Amer. chem. Soc. 93, 6637 (1971).
- 45) N. Bühler, Diss. ETH (noch nicht publiziert).
- 46) M. Bartlett, J. D. Dunitz, private Mitteilung.
- 47) P. Hambright, Coord. Chem. Rev. 1971, 247.

- 48) B. Hardegger, Diss. ETH (noch nicht publiziert).
- 49) A. P. Johnson, P. Wehrli, R. Fletcher, A. Eschenmoser, Angew. Chem. 80, 622 (1968).
- 50) G. Quinkert, Privatmitteilung an Prof. A. Eschenmoser.
- 51) A. J. Thomson, J. Amer. chem. Soc. 91, 2780 (1969).
- 52) A. J. Thomson, Privatmitteilung an Prof. A. Eschenmoser.
- 53) A. Eschenmoser, Studies on Org. Synthesis, XXIII rd. Int. Congress of Pure and Appl. Chem. Vol. 2, 69 (1971).
- 54) W. Simon, Helv. 41, 1835 (1958).
- 55) U. Wannagat, H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

## LEBENS LAUF

Als Sohn von Jakob und Hermine Wild-Schmid wurde ich am 21. August 1943 in Zürich geboren. An meinem Geburtsort besuchte ich die Primar- und zwei Jahre die Sekundarschule. Anschliessend trat ich in die Zürcher Oberrealschule ein, wo ich im Herbst 1962 die Maturitätsprüfung (Typus C) ablegte. Noch im selben Jahr begann ich das Studium an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Unterbrochen von Militärdienst und einem Studienaufenthalt in England schloss ich im Frühling 1968 mit dem Diplom als Chemiker ab. Seit Juni des gleichen Jahres arbeitete ich unter Leitung von Prof. Dr. A. Eschenmoser am organisch-chemischen Institut der ETH an der vorliegenden Promotionsarbeit.

Zürich, Januar 1972

Hans J. Wild

Seite Leer /  
Blank leaf