



Doctoral Thesis

## **Eine neue Methode zur Darstellung von $\beta$ -Dicarbonylverbindungen**

**Author(s):**

Roth, Martin

**Publication Date:**

1971

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000096196> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Diss. Nr. 4668**

**A) Eine neue Methode zur Darstellung  
von  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen**

**B) Beitrag zur Kenntnis  
synthetischer Corrin-Komplexe**

ABHANDLUNG

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften  
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von

**MARTIN ROTH**

dipl. Naturwissenschaftler ETH  
geboren am 9. August 1941  
von Kirchberg (Kt. St. Gallen)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. A. Eschenmoser, Referent  
Prof. Dr. E. Hardegger, Korreferent

Juris Druck+Verlag Zürich  
1971

## ZUSAMMENFASSUNG

---

### Teil I

Die Anwendung des Prinzips der kontrahierenden Entschwefelung via alkylative Kupplung zur Synthese von  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen wurde untersucht. Es liess sich zeigen, dass damit eine erfolgreiche Darstellung von  $\beta$ -Diketonen und  $\beta$ -Ketoestern möglich ist. Für den Ablauf der Reaktion ist normalerweise die Anwesenheit einer stärkeren Base (z.B. Metallalkoholat) notwendig. Die Beobachtung, dass bei Anwesenheit von Lithiumionen eine schwache Base (tertiäres Amin) genügt, gestattete die Synthese von  $\beta$ -Diketonen unter milden Bedingungen. Um die Durchführung der Reaktion zu vereinfachen, wurde ein kombiniertes Base-Phosphin-Reagens (Bis-(dimethylaminopropyl)-phenyl-phosphin) hergestellt. Damit liessen sich  $\beta$ -Diketone mit einfacher Aufarbeitung und hohen Ausbeuten (70 - 93%) gewinnen.

### Teil II

Die (A-B)-Cyclisierung verschiedener präcorrinoide Derivate wurde untersucht. Die Resultate interessierten besonders im Zusammenhang mit analogen Versuchen in der synthetischen Vitamin B<sub>12</sub>-Reihe.

- a) Die Cyclisierung des an der exo-Doppelbindung methylsubstituierten rac.-Dicyanocobalt(III)-1,2,2,5,7,7,12,12-octamethyl-15-cyano-präcorrins zum in Stellung 5 ligandmethylierten rac.-Dicyanocobalt(III)-1,2,2,5,7,7,12,12-octamethyl-15-cyano-corrin erfolgte nur schwierig und in geringen Ausbeuten. Ohne Komplikationen verlief die Entfernung der Nitrilgruppe durch saure Hydrolyse gefolgt von Decarboxilierung zum rac.-Dicyanocobalt(III)-1,2,2,5,7,7,12,12-octamethyl-corrin.
- b) Die Untersuchung der thioanalogen Variante der Iminoester-Enaminkondensation zeigte, dass die Cyclisierung eines rac.-Dicyanocobalt(III)-heptamethyl-15-cyano-thiomethyl-präcorrins zum rac.-Dicyanocobalt(III)-heptamethyl-15-

cyano-corrin unter milden Bedingungen (tertiäres Amin / 50<sup>0</sup>) in guten Ausbeuten erfolgte. Das Thiomethyl-präcorrins konnte ausgehend von einem schwefelgebrückten präcorrinoide Cobaltkomplex durch basenkatalysierte Öffnung und nachfolgende Methylierung dargestellt werden.

- c) Die Synthese eines zwischen den Ringen A und D cis-konfigurierten Corrin durch (A-B)-Iminoester-Enamin-Cyclisierung wurde versucht. Die Herstellung des rac.-Dicyanocobalt(III)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-15-cyano-cis-präcorrins geschah in analoger Weise wie beim entsprechenden trans-Komplex. Cyclisationsversuche mit dem cis-Komplex blieben ohne Erfolg. Möglicherweise können ungünstige sterische Verhältnisse bei den cis-Komplexen dafür verantwortlich gemacht werden.