



Doctoral Thesis

## **Synthetische und mechanistische Studien zum Aufbau corrinoider Metallkomplexe durch lichtinduzierte A/D-Cycloisomerisierung**

**Author(s):**

Bühler, Niklaus

**Publication Date:**

1973

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000107848> →

**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. 5154**

**Synthetische und mechanistische Studien  
zum Aufbau corrinoider Metallkomplexe  
durch lichtinduzierte A/D-Cycloisomerisierung**

**ABHANDLUNG**

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

vorgelegt von

**NIKLAUS BÜHLER**  
dipl. Chem. ETH  
geboren am 20. September 1945  
von Alt St. Johann (Kt. St. Gallen)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. A. Eschenmoser, Referent  
Prof. Dr. U. Wild, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich  
1973

### ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Aufbau deuterierter seco-corrinoider und corrinoider Systeme, mit der Synthese eines (-)-19-carboxymethyl-15-cyano-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-Cadmium(II)-corrin-chlorids 38 und mit photochemischen Studien zur A/D-Cycloisomerisierung seco-corrinoider Zink(II)- und Palladium(II)-Komplexe, unter besonderer Berücksichtigung des Isotopeneffekts.

- Durch Kondensation eines aus  $\delta, \delta$ -dideutero- $\gamma$ -Pyrrolidon 19 (Deuterierungsgrad  $88\% \pm 2\%$ , aufgebaut durch Deuterierung von Monothiosuccinimid 17) hergestellten 5,5-dideutero-Cyan-enamins 10 an ein die Ringe A-B-C umfassendes Ligandsystem konnten die 19,19-dideutierten seco-corrinoiden Zink(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe erhalten werden. Photochemische Zyklisierung des Palladium(II)-Komplexes ergab das 19,20-dideuterte Palladium(II)-corrin. Durch säurekatalysierte Deuterierung wurden polydeuterte Palladium(II)-corrine und -seco-corrine erhalten.
- Kondensation eines aus L-Pyroglytaminsäure abgeleiteten Ring-D-Teils an den A-B-C-Ligandteil ergab selektiv die linksschraubende Anordnung der natürlichen B<sub>12</sub>-Derivate. Die chiroptischen Eigenschaften der A-B-C-D gebrückten Vorläufer wurden mit den entsprechenden Metallkomplexen aus der B<sub>12</sub>-Reihe verglichen.
- Die Zyklisierungseigenschaften der seco-corrinoiden Zink(II)- und Palladium(II)-Komplexe wurden durch monochromatische Einstrahlung bei verschiedenen Wellenlängen und spektrophotometrische Umsatzbestimmung untersucht. Während der Palladium(II)-Komplex in einer einheitlichen Reaktion zyklisiert, erfolgt die Cycloisomerisierung des seco-corrinoiden Zink(II)-Komplexes hauptsächlich auf einem durch das Produkt sensibilisierten Reaktionspfad.