

Diss. Nr. 4077

DIE SYNTHESE METALLFREIER CORRINE

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

ALBERT FISCHLI

dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 29. Mai 1940
von Basel und Dießenhofen (TG)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. A. Eschenmoser, Referent
Prof. Dr. O. Jeger, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1968

Seite Leer /
Blank leaf

Meiner lieben
Irmgard
und meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Seite Leer /
Blank leaf

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. Eschenmoser,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Promotionsarbeit durchführen konnte,
danke ich herzlich für seine belehrende Führung und die vielen anspornenden An-
regungen und Ratschläge.

Der MARTHA SELVE-GERDTZEN-STIFTUNG danke ich für die grosszügige finanzielle Unterstützung, die mir während der Ausführung der vorliegenden Promotionsarbeit zuteil wurde.

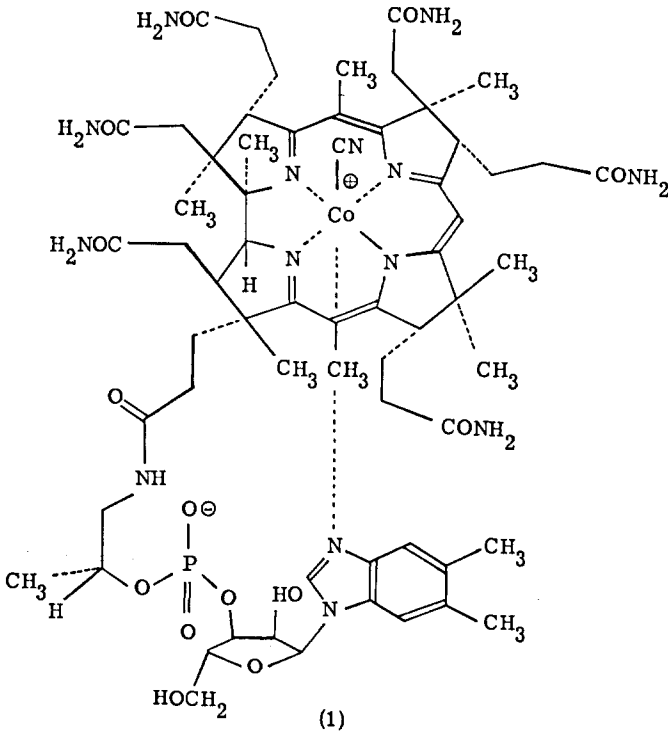
INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	9
Theoretischer Teil	12
A) Synthese von ($\overset{+}{\square}$)-Dicyano-cobalt(III)-7, 7, 12, 12-tetramethylcorrin und ($\overset{+}{\square}$)-Dicyano-cobalt(III)-1, 2, 2, 7, 7, 12, 12-heptamethyl-15-cyan- corrin	12
B) Ligandreaktivität in Kobalt(III)- und Nickel(III)-corrin-Komplexen	32
C) Synthese eines metallfreien Corrins	48
Experimenteller Teil	78
A) Synthese von ($\overset{+}{\square}$)-Dicyano-cobalt(III)-7, 7, 12, 12-tetramethylcorrin und ($\overset{+}{\square}$)-Dicyano-cobalt(III)-1, 2, 2, 7, 7, 12, 12-heptamethyl-15-cyan- corrin	80
B) Ligandreaktivität in Kobalt(III)- und Nickel(II)-corrin-Komplexen	100
C) Synthese eines metallfreien Corrins	111
Zusammenfassung	133
Literaturverzeichnis	135

Seite Leer /
Blank leaf

EINLEITUNG

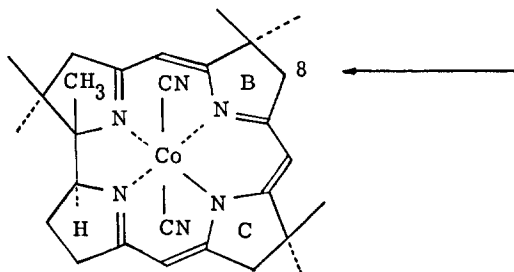
Als im Jahre 1955 die Röntgenanalyse^{[1][2]} des Vitamins B₁₂ (1) veröffentlicht wurde, war dadurch die Strukturanalyse eines neuartigen komplizierten Naturstoffs abgeschlossen. Das Neuartige an der Molekel war unter anderem das Auftreten eines porphyrinähnlichen Kobalt-Komplexes. In der Folge stellte sich das Problem einer Totalsynthese des Vitamins B₁₂, sowie des dem Vitamin zu Grunde liegenden Corringerüstes (2)^[3]. Die Synthese eines Corrins in Form des



Nickel-^[4] und des Kobalt-Komplexes^[5] als (±)-7,7,12,12,19-Pentamethyl-corrin wurde von der hiesigen Arbeitsgruppe durchgeführt. Analog dem dabei angewandten Verfahren wurden in der vorliegenden Arbeit verschieden substituierte Kobalt-corrine, d. h. (±)-Dicyano-cobalt(III)-7,7,12,12-tetramethyl-corrin und (±)-Dicyano-

die Herstellung von kristallinem (+)-Dicyano-cobalt(III)-8,8-dideutero-7,7,12,12-tetramethyl- und (+)-Nickel(II)-8,8-dideutero-7,7,12,12,19-pentamethyl-corrin (vergleiche (6)) beschrieben. Ebenfalls wird eine selektive Substitution an C-8 an einem Nickel-corrin-Komplex erwähnt.

Da kürzlich aus photosynthetisierenden Bakterien cobaltfreie corrinoide Verbindungen isoliert worden sind [12] [13], stellte sich das Problem einer Total-synthese von metallfreien Corrinen. Trotz vielfältigen Versuchen ist es indessen bis heute weder bei natürlichen, noch bei synthetischen Kobalt-corrin-Komplexen gelungen das Kobalt unter Erhaltung des Ligandsystems zu entfernen. Es kamen dabei solvolytische und reduktive Methoden zur Anwendung [12] [14]. Deshalb wurde angestrebt, einen Corrin-Komplex mit dem nachträglich entfernbaren Zink(II)



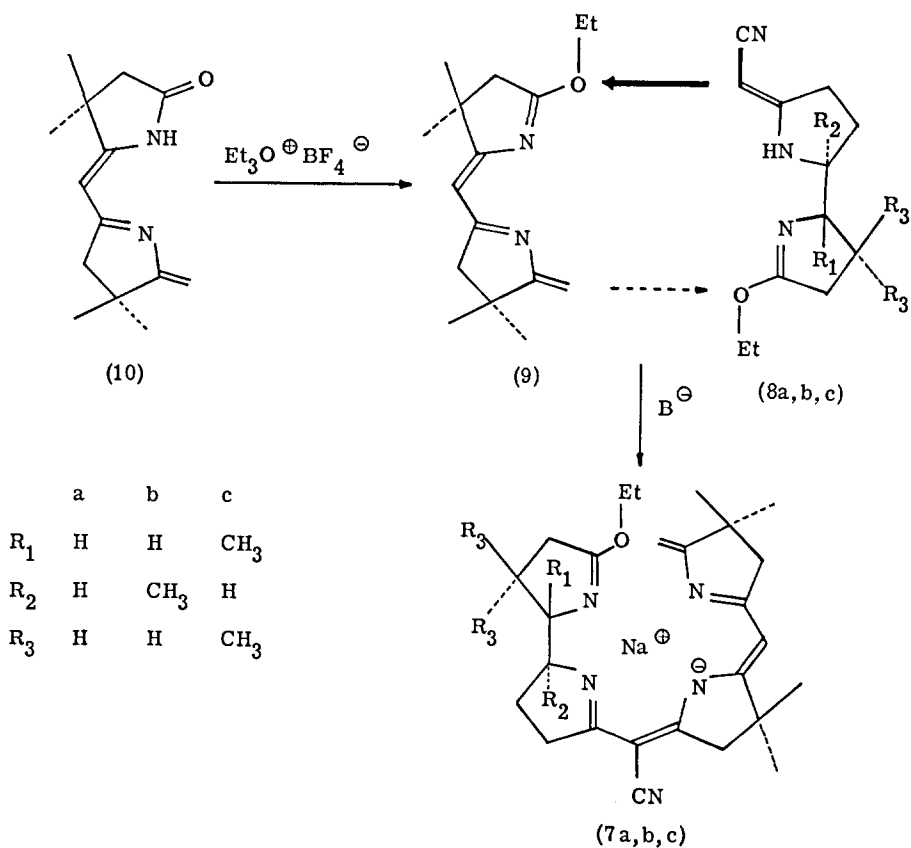
als Zentralkation aufzubauen. Da es aber nicht möglich war einen Zink-corrin-Komplex nach der klassischen Methode [4] [5] [6] herzustellen [15], musste eine neuartige Cyclisationsmethode gefunden werden. Sie stützt sich auf ein in unserem Laboratorium entwickeltes, neuartiges Kondensationsprinzip zum Aufbau vinyloger Amidinsysteme [16]. Aus dem primär hergestellten Zink-corrin-Komplex konnte das Metallkation leicht acidolytisch entfernt werden, wobei ein metallfreies Corrin erhalten wurde. Das auf diesem Wege hergestellte metallfreie Corrin wurde mit Kobaltionen umgesetzt, wobei man einen Kobalt(III)-Komplex erhielt, der mit dem auf klassischem Wege erhaltenen analogen Produkt identisch war.

THEORETISCHER TEIL

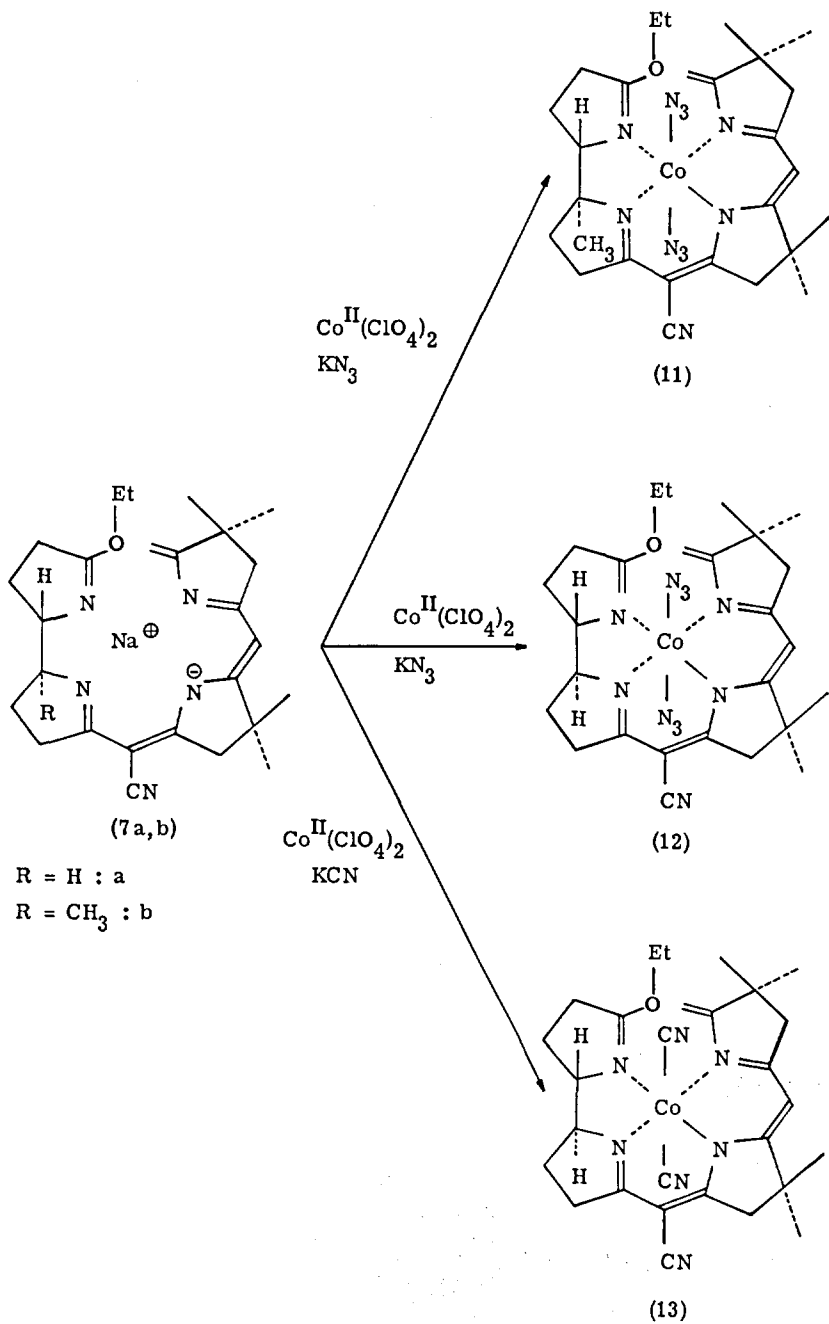
A) Synthese von (+)-Dicyano-cobalt(III)-7, 7, 12, 12-tetramethyl-corrin und (+)-Dicyano-cobalt(III)-1, 2, 2, 7, 7, 12, 12-heptamethyl-15-cyan-corrin

Um das tetracyclische Ligandsystem (7) aufzubauen, wurde nach dem schon in [4], [5] und [6] angewandten Konzept verfahren. Man geht dabei von zwei kondensationsfähigen Molekeln aus, die beide über verschieden starke elektrophile und nukleophile Kondensationsstellen verfügen. Dabei überwiegt das stark nukleophile β -Cyano-enamin der linken Hälfte (8) die schwächer nukleophile exocyclische Doppelbindung der rechten Hälfte (9) und der reaktivere konjugierte Iminoester rechts (9) den weniger elektrophilen isolierten Iminoester der linken Seite (8). Dadurch kam eine Kondensation im gewünschten Sinne zustande. Der bicyclische konjugierte Iminoester (9) musste aus dem entsprechenden bicyclischen Lactam (10) durch Umsetzen mit Triäthylloxonium-tetrafluorborat^[17] hergestellt werden^[18], wobei der dabei in 90% Ausbeute entstandene Iminoester (9) jeweils sofort mit dem Natriumsalz der erwünschten linken Hälfte (8) kondensiert wurde. Aus dem Reaktionsgemisch konnte das Natriumsalz (7) roh kristallin erhalten werden^[19].

Durch Umsetzen der tetracyclischen Natriumsalze (7a bzw. 7b) mit dem kinetisch labilen Kobalt(II)-perchlorat und Natriumazid resp. Kaliumcyanid gelangte man zu den oktahedralen, inerten Kobalt(III)-Komplexen (11), (12) und (13) mit noch nicht geschlossenem Corrinmakrocyclus. Die Oxydation der primär entstandenen Kobalt(II)-Komplexe wurde durch einfaches Rühren an der Luft durchgeführt. Nach abgeschlossener Oxydation fielen die doppelt geladenen Kobalt(III)-Komplexe aus der Lösung aus (Lösungsmittel: Äthylalkohol), lösten sich aber wieder nach Zugabe der negativ geladenen axialen Liganden als neutrale Komplexe. Nach der Isolation der schön kristallisierenden Kobalt(III)-Komplexe liess sich die Oxydationsstufe des zentralen Kobaltatoms leicht durch ein Kernresonanzspektrum bestimmen. Vorhandener Kobalt(II)-Komplex sollte in einem oktahedralen Feld und bei Annahme einer low spin Anordnung der d Niveaus ein ungepaartes Elektron besitzen ($\text{Co}^{\text{II}} = d^7$) und damit als paramagnetische Substanz die Aufnahme eines



Kernresonanzspektrums verunmöglichen. Die vorhandenen Kernresonanzspektren zeigen aber, dass ein Kobalt(III)-Komplex ($\text{Co}^{\text{III}} = d^6$) vorliegen muss. Das Ultraviolettpektrum des Kobalt-Komplexes (13) ist in Abbildung 1 ersichtlich. Es zeigt zwei Hauptbanden bei 318 m μ (4,05) und 465 m μ (4,28). Das Infrarotspektrum des gleichen Komplexes besitzt eine intensive Bande bei 2205 cm^{-1} , welche dem konjugierten Nitril des Chromophors zuzuordnen ist. Die beiden axialen Cyano-Liganden sind als schwache Bande bei 2138 cm^{-1} erkennbar. Die beiden Diazido-Komplexe (11) und (12) lassen im Infrarotspektrum, neben der intensiven Streck-schwingung des konjugierten Nitrils bei 2202 cm^{-1} für (12) und 2200 cm^{-1} für (11), die sehr intensive Azidbande bei 2020 cm^{-1} für (12) und bei 2030/2000 cm^{-1}



(Doppelbande) für (11) erkennen.

Die Komplexe (12) und (13) besitzen den gleichen planaren tetracyclischen Liganden, sind aber axial verschieden substituiert. Während einerseits der starke δ -Donor und starke π -Acceptor Cyanid an das zentrale Kobalt(III)-ion gebunden ist (13), befinden sich andererseits zwei Azidionen, schwächere δ -Donoren und π -Donoren, in den axialen Positionen (12). Eine starke δ -Donor- und eine π -Donoraktivität sollte die Elektronenverarmung im zentralen Kobalt(III)-ion etwas vermindern und dabei den Elektronensog des Metallkations an den Ring-Stickstoff-Ligandatomen herabsetzen. Dabei sollte die Lage der allylischen Wasserstoffatome (an C-1, C-3, C-8, C-13, C-17, C-19) im Kernresonanzspektrum gegen höheres Feld verschoben werden, da sich als over all Effekt der unterschiedlichen axialen Ligandierung die Elektronegativität der Ring-Stickstoffatome ändert. Andererseits sollte eine schwache δ -Donor- und eine π -Acceptoraktivität die Elektronegativität der Ring-Stickstoffatome heraufsetzen und damit die Resonanzsignale der allylischen Wasserstoffatome im Kernresonanzspektrum gegen tieferes Feld verschieben. Da das Azidion eine schwache δ -Donor- und eine π -Donoraktivität, das Cyanidion aber eine starke δ -Donor und eine π -Acceptoraktivität besitzt, würde sich bei gleicher Auswirkung der δ - und der π -Anteile kein drastischer Unterschied in der Lage der allylischen Protonen im Kernresonanzspektrum ergeben. Offenbar überwiegt aber der δ -Effekt den π -Effekt um einen bestimmten Betrag, da sich die Lage der allylischen Wasserstoffatome gesamt-haft gegen tieferes Feld verschiebt, falls man vom Dicyano-(13) zum Diazido-Komplex (12) übergeht (siehe Tabelle 1).

Da beide axialen Liganden lineare Anordnung besitzen und somit sterische Einflüsse ausgeschlossen werden können, dürfte die unterschiedliche Lage der Wasserstoffatome (vergleiche Tabelle 1) im Kernresonanzspektrum auf die besprochenen elektronischen Unterschiede, bedingt durch die axialen Liganden, zurückzuführen sein.

Ein weiteres Charakteristikum der praecorrinoiden Kobalt-Komplexe (11), (12) und (13) ist ihr massenspektrographisches Verhalten. Bei keinem der drei oben genannten Komplexe erscheint im Massenspektrum ein Molekülion, sondern alle drei Komplexe cyclisieren unter Verlust von Aethylalkohol, wobei das Spaltprodukt Aethanolat bei 45 Masseneinheiten erscheint. Die base peaks der drei Spektren sind die entsprechenden cyclisierten Makrocyclen, wobei das monoisotope Kobalt (Co^{59} , [20]) als zentrales zweiwertiges Metallkation (Co^{II}) mit dem

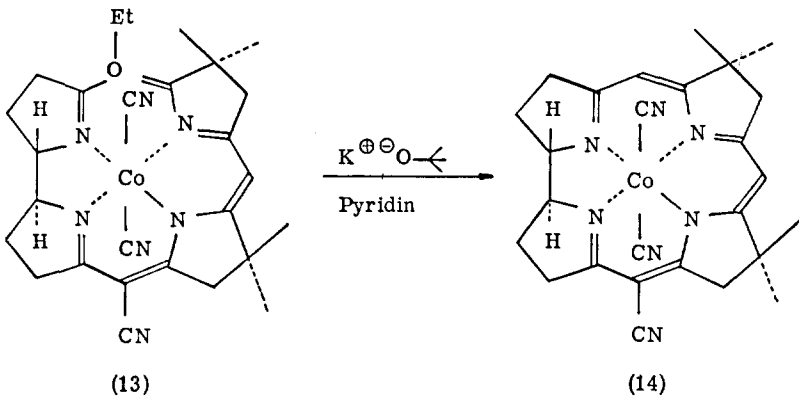
Tabelle 1 Lage der allylischen Wasserstoffatome in den NMR-Spektren der Kobalt-Komplexe (12) und (13)

60 MC NMR in CDCl_3 (Standard: Tetramethylsilan)			
Komplex	Lage der allylischen Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen		
	C-3 und C-17	C-8 und C-13	C-1 und C-19
Dicyano (13)	2,55-3,55 ppm	2,69/2,81 ppm	1H bei mehr als 3,70 ppm 1H bei weniger als 3,70 ppm
Diazido (12)	2,85-3,85 ppm	2,96/3,09 ppm	2H bei mehr als 3,85 ppm

planaren Corrin-Liganden fest verbunden bleibt. Die axialen Liganden hingegen sind beide abgespalten und erscheinen als solche bzw. in protoniertem Zustand bei kleineren Massen; d. h. die beiden Cyano-Liganden des Komplexes (13) werden als Cyanid bei 26 und als Cyanwasserstoffsäure bei 27 Masseneinheiten gefunden. Bei den Diazido-Komplexen (11) und (12) erhält man Massenspektren bei 43 Masseneinheiten für Stickstoffwasserstoffsäure, bei Masse 42 für das Azidion und bei Masse 28 für den elementaren Stickstoff. Dabei ist die Intensität der abgespaltenen axialen Liganden meist grösser als diejenige des base peaks des entsprechenden Spektrums. Die weiteren Peaks bei höheren Massen können Komplexen zugeschrieben werden, die aus dem base peak durch Abspaltung der Methylgruppen entstanden sind. Daneben sind immer noch die doppelt geladenen Kobalt(III)-Komplexe mit niedrigeren Intensitäten erkennbar. Auch diese doppelt geladenen Komplexe erscheinen immer ohne die beiden axialen Liganden und zeigen wiederum eine, wenn auch nicht ganz gleiche, Methylgruppenabspaltung. Die einfach geladenen Kobalt(II)-Komplexe, die base peaks der Spektren, spalten die Methylgruppe immer in der Reihenfolge -16, -12, -16, -12, ... etc. ab, wobei die doppelt geladenen Kobalt(III)-Komplexe eine weniger gleichmässige Methylgruppenabspaltung aufweisen. Bei den drei Komplexen (11), (12) und (13) ist aber kein Zerfallsprodukt der ursprünglichen praecorrinoiden Struktur zu erkennen. Ganz im Gegensatz zum entsprechenden Kobalt-Komplex (16), der im Massenspektrum einen Peak zeigt, welcher durch Abspaltung des Ringes A und Verlust der beiden axialen Liganden aus dem Molekül entstanden ist. Diese Daten legen nahe, dass die praecorrinoiden Komplexe (11), (12) und (13) leichter cycli-

sierbar sind. Immerhin Versuche den Diazido-Komplex (11) thermisch zu schließen scheiterten; ungeachtet der Tatsache, dass der Komplex (11) 60 Minuten lang in Substanz auf 195°C (UV-Spektrum) geheizt worden war. Dabei ist noch anzufügen, dass das Massenspektrum des Kobalt-Komplexes (11), welches den geschlossenen Komplex zeigt, bei einer direkten Zuführtemperatur von 140°C aufgenommen wurde.

Der Ringschluss zum Makrocyclus konnte jedoch durch Einwirkung von Kaliumtertiärbutoxid auf den Kobalt-Komplex (13) gelöst in reinem Pyridin glatt durchgeführt werden. Aus dem Reaktionsgemisch konnte das geschlossene Kobalt-corrin (14) in über 90 % Ausbeute kristallin gewonnen werden. Das Vorliegen



der geschlossenen Form kann an der bathochromen Verschiebung im Ultraviolettspektrum leicht erkannt werden. Das Spektrum zeigt die typische Strukturierung in drei Hauptbanden, welche durch alle bisher bekannten Corrinchromophore hervorgerufen wird. Die Nitrilgruppe in Stellung 15 hat dabei fast keinen Einfluss auf die Lage der Banden, wohl aber auf die Intensität der verschiedenen Paks (vergleiche Tabelle 2, Abbildung 1, Abbildung 2). Im Kernresonanzspektrum deutet die Abwesenheit der Aethylprotonen aus der Iminoestergruppierung und das Fehlen des dritten Vinylprotonen auf den geschlossenen Makrocyclus hin. Dass dabei eines der beiden allylischen Methylensinglette im Ring B oder C in ein AB-System ($J = 1-2$ cps) aufgespalten erscheint, ist leicht aus der Verbiegung des Makrorings durch die direkte Verknüpfung zwischen den Ringen A und D zu ersehen. Eine solche Verbiegung macht die Ober- und die Unterseite der

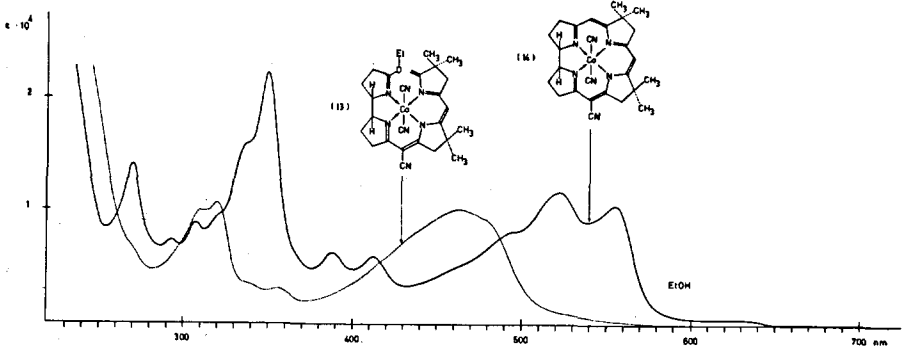


Abb. 1 Ultraviolettspektren der Kobalt-Komplexe (13) und (14)

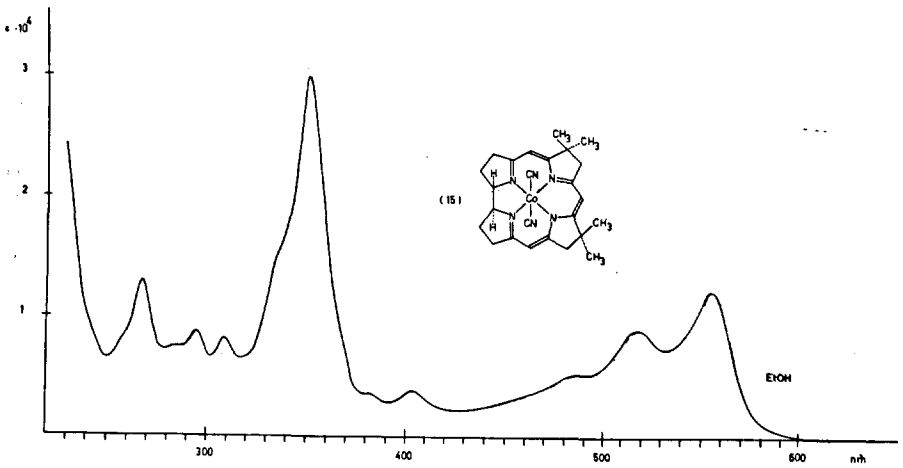


Abb. 2 Ultraviolettspektrum des Kobalt-Komplexes (15)

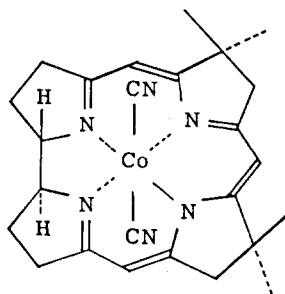
Fünfringe nicht mehr identisch, was in diesem Falle zu einer Aufspaltung der beiden Methylenprotonen in ein AB-System führt.

Tabelle 2 Hauptbanden in den Ultraviolettsppektren der Kobalt-Komplexe (13), (14) und (15)

Praecorrin (13)		318(4,05)	465(4,28)	477(3,99/Schulter)
15-CN-corrin (14)	270(4,17)	350(4,37)	523(4,09)	557(4,04)
Corrin (15)	268(4,14)	352(4,49)	519(3,99)	555(4,12)

Die Wellenlängen sind in $\mu\mu$, die Intensitäten in $\log \xi$ (eingeklammerte Werte) angegeben.

Im weiteren Verlauf der Synthese galt es die Nitrilgruppe in Stellung 15 zu entfernen, um zum eigentlichen Corrinchromophor zu gelangen. Dabei war es nötig, den Komplex (14) unter strengem Sauerstoffausschluss während 18 Stunden in 0,1 N Salzsäure auf 250°C zu heizen. Derart drastische Bedingungen werden vermutlich gebraucht, da primär durch die wässrige Säure der Dicyano-Komplex (14) in den entsprechenden positiv geladenen Aquo-cyano-Komplex überführt wird [21]. Eine saure Verseifung eines positiv geladenen Nitrils dürfte erheblich



(15)

extremere Bedingungen erfordern, als eine analoge Nitrilverseifung unter normalen Voraussetzungen. Das saure Reaktionsgemisch wurde nach beendigter Verseifung mit überschüssigem Cyanid aufgearbeitet, worauf mit 72 % Ausbeute der kristalline Kobalt-Komplex (15) isoliert werden konnte. Das Ultraviolettsppektrum zeigt eine schöne Uebereinstimmung mit den analogen Spektren von (+)-Dicyano-cobalt(III)-7,7,12,12,19-pentamethyl-corrin und mit Dicyanoheptamethylcobyrinoat (vergleiche [21] p. 320). Im Infrarotspektrum konnte das Fehlen der intensiven

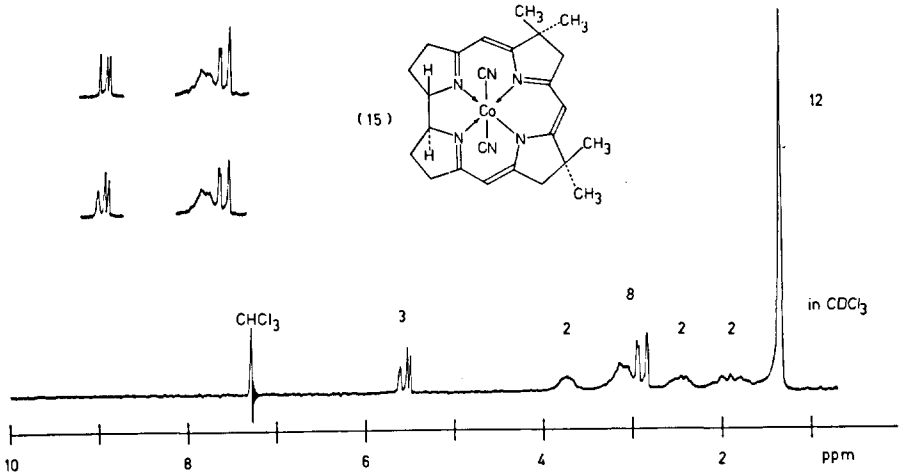


Abb. 3 Kernresonanzspektrum des Kobalt-Komplexes (15)

Bande bei 2208 cm^{-1} herrührend vom konjugierten Nitril des Eduktes festgestellt werden. Das Kernresonanzspektrum zeigt deutlich das Auftreten eines dritten triplettoid verbreiterten Vinylprotons bei 5,60 ppm, welches allylisch mit dem Methylen-signal bei 2,83 ppm gekoppelt ist. Durch Entkopplung nach der Doppelresonanzmethode konnte das Vorliegen dieser allylischen Spaltung bewiesen werden (siehe Abbildung 3). Nach einer von D. Bormann [10] durchgeführten Untersuchung wird bewiesen, dass das triplettoid verbreiterte Vinylproton bei 5,60 ppm dem Methinproton in Stellung 15 entspricht. Dadurch kann das Methylen-singlett bei 2,83 ppm den beiden allylischen Wasserstoffatomen in Position 13, also im Ring C, zugeordnet werden. Eine weitere genaue Zuordnung folgt aus dem Angeführten; das zum AB-System ($J = 1\text{-}2\text{ cps}$) verbreiterte Signal bei 2,92 ppm entspricht den beiden allylständigen Protonen im Ring B (C-8). Trotzdem die vier geminalen Methylgruppen sich nicht symmetrisch zueinander an den Kohlenstoffatomen C-7 und C-12 befinden, erscheinen sie als scharfes Singlett bei 1,35 ppm.

Die beiden Multiplette bei 1,60-2,20 und 2,20-2,70 ppm werden durch die gesättigten Methylenprotonen an C-2 und C-18, also im Ring A und D, hervorgerufen. Eine Erklärung für das Auftreten von zwei Multipletten für die insgesamt vier gesättigten Methylenwasserstoffatome wäre die Annahme, dass die beiden cis zu den angulären Wasserstoffen (C-1 und C-19) ständigen Methylenwasserstoffe, je ein Proton an C-2 und C-18, als Multiplett bei höherem Feld erscheinen, während die beiden trans zu den Wasserstoffatomen an C-1 und C-19 ständigen Wasserstoffe, je ein Proton an C-2 und C-18, das Multiplett bei tieferem Feld ergäben. Das Multiplett bei 2,98-3,50 ppm ist das Resonanzsignal der allylischen Wasserstoffatome an den Stellen C-3 und C-17, also im Ring A und D. Die beiden angulären Wasserstoffatome an den Zentren C-1 und C-19 sind als stark aufgespaltenes Multiplett bei 3,55-3,95 ppm zu erkennen. Die zwei olefinischen Wasserstoffatome an C-5 und C-10 erscheinen als scharfe Singlette bei 5,47 und 5,51 ppm. Hier ist noch keine direkte Zuordnung der einzelnen Signale zu den entsprechenden Wasserstoffatomen an C-10 resp. C-5 möglich.

Aus diesem Kernresonanzspektrum sind zwei Fragen abzulesen, deren Antworten wichtige Aussagen über die genaue Struktur der Kobalt-corrin-Komplexe liefern.

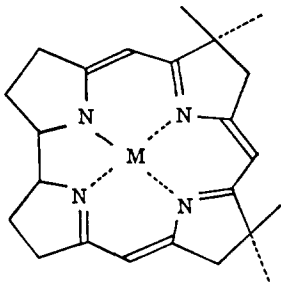
1. Weshalb erscheint das Resonanzsignal der allylischen Protonen aus den Ringen A und D bei tieferem Feld als dasjenige der entsprechenden Protonen in den Ringen B und C?
2. Warum werden nicht alle Methinprotonen gleichartig allylisch aufgesplittet, trotzdem sie alle mindestens über eine allylische Methylengruppe verfügen?

Die Antwort zur ersten Frage wird in der speziellen elektronischen Struktur der Kobalt-corrin-Komplexe gefunden. Die vier möglichen mesomeren Grenzstrukturen 1-4 (vergleiche Abbildung 4) des Corrinchromophors sind nicht zu gleichen Anteilen im elektronischen Grundzustand der Molekel vorhanden. Die Strukturen 2 und 3 sind zu grösseren Prozentsätzen vertreten. In der Röntgenanalyse von (+)-Nickel (II)-7,7,12,12,19-pentamethyl-15-cyan-corrin [22] wird gezeigt, dass die Bindungen zwischen dem Stickstoff im Ring A und dem Kohlenstoffatom in Stellung 4 einerseits und zwischen dem Stickstoff im Ring D und dem Kohlenstoffatom in Stellung 16 andererseits kurz sind (vergleiche Abbildung 4); oder anders ausgedrückt, es kommt ihnen mehr Doppelbindungscharakter zu. Die Bindungen zwischen C-4 und C-5 resp. C-15 und C-16 sind eher lang, d.h. sie zeigen mehr Einfachbindungs-

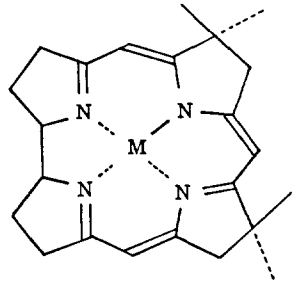
charakter. Zwischen C-5 und C-6 bzw. C-14 und C-15 sind wieder kurze Bindungsabstände gemessen worden, was auf einen vergrösserten Doppelbindungscharakter hinweist. Die Bindungslängen zwischen dem Stickstoffatom in Ring B und C-9, C-9 und C-10, C-10 und C-11, C-11 und dem Stickstoffatom im Ring C sind von mittlerer Länge, was auf eine gut funktionierende Delokalisation der Ladung zwischen den Ring-Stickstoffatomen in den Ringen B und C hinweist. Das sich daraus ergebende Bild weist eine ungefähr gleichmässig verteilte Anwesenheit der beiden Grenzstrukturen 2 und 3 im elektronischen Grundzustand der Molekel auf. Das Kernresonanzspektrum des röntgenographisch untersuchten Nickel-Komplexes zeigt eine gleichartige Anordnung der Resonanzsignale der allylständigen Wasserstoffatome^[21], wie sie aus der Signalverteilung im Spektrum des Kobalt-Komplexes (15) in der Abbildung 3 ersichtlich ist. Es kann also geschlossen werden, dass im Kobalt-Komplex (15) ebenfalls die Grenzstrukturen 2 und 3 zu etwa gleichen Anteilen dominant vertreten sind. Eine solche elektronische Anordnung des Corrinchromophors muss auch die richtige Veränderung der chemischen Verschiebung der besprochenen allylständigen Methylenprotonen mit sich bringen. Ein erhöhter Doppelbindungscharakter der im Chromophor enthaltenen C-N Bindungen in den Ringen A und D muss auf die α -ständigen Methylenprotonen einen vergrösserten deshielding Effekt ausüben, der dann die entsprechenden Resonanzsignale bei etwas tieferem Feld erscheinen lässt. Und analog werden die allylischen Wasserstoffe in den Ringen B und C durch den dort in geringerem Masse vorhandenen Doppelbindungscharakter weniger stark gegen tieferes Feld verschoben.

Die zweite Frage ergibt sich aus der Beobachtung der ungleichen Aufspaltung der verschiedenen Methinprotonen des Kobalt-Komplexes (15). Eine Erklärung dieses Aufspaltungsphänomens liefert der Hinweis auf die grösste π -Bindungsordnung zwischen den Zentren C-15 und C-14, was zur grössten Aufspaltung der allylischen Splittungspartner führt (vergleiche Röntgenanalyse des Nickel-Komplexes in Abbildung 4). Dies steht in Uebereinstimmung mit der von der Theorie^[23],^[24] geforderten Parallelität zwischen Kopplungskonstante und π -Bindungsordnung in Vinyl-Allyl-Systemen. Da die Bindungen zwischen den anderen splittungsfähigen Paaren einen geringeren π -Bindungscharakter aufweisen, müssen sie sich mit kleineren Kopplungskonstanten aufspalten.

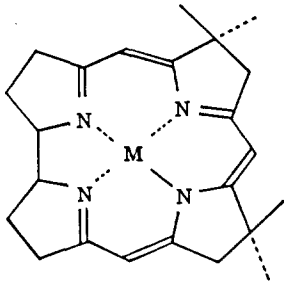
In der vorliegenden Arbeit wurde immer mit dem trans Racemat der linken Hälfte gearbeitet, was zu Corrinssystemen führt, die immer an der direkten Ver-



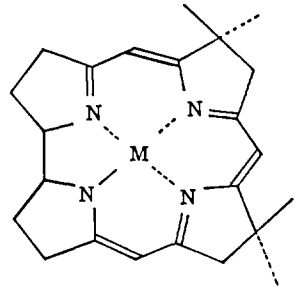
I



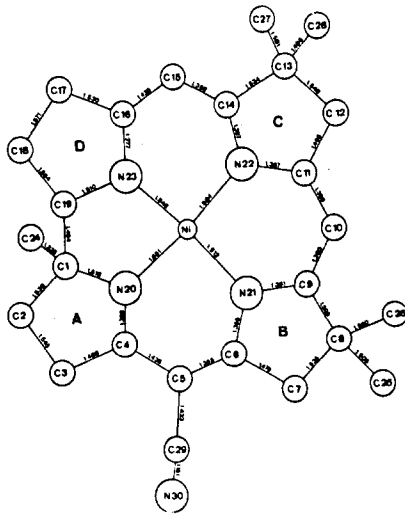
II



III



IV



(22)

Abb. 4 Mesomere Grenzstrukturen des Corringerrüsts und Röntgenanalyse des (\pm)-Nickel(II)-7, 7, 12, 12, 19-pentamethyl-15-cyan-corrins

knüpfungsstelle zwischen den Ringen A und D eine trans Anordnung besitzen. Wie sich anhand von Modellen zeigen lässt, ist der trans verknüpfte Corrin-Ligand nicht planar, sondern in Form einer Helix angeordnet (vergleiche Abbildung 5). Dabei bildet das eine Enantiomere eine α - und das zweite eine β -Helix. Eine solche durch eine Achse hervorgerufene Chiralität sollte grosse molare Drehungen hervorrufen, die aber nicht wahrgenommen wurden, da immer mit dem trans Racemat gearbeitet wurde.

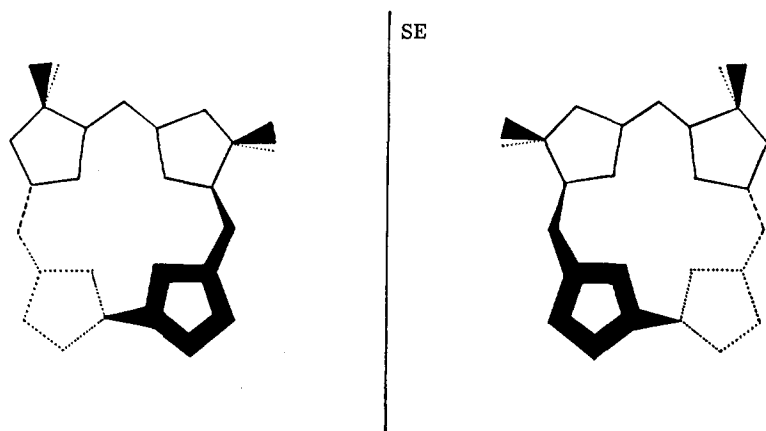


Abb. 5 Helicale Struktur des Corringerüstes

Im weiteren Verlauf der Arbeit stellte sich das Problem ein heptamethyliertes Kobalt-corrin aufzubauen. Dabei verfuhr man wiederum in der in [4], [5] und [6] beschriebenen Weise, indem als linke Hälfte die Verbindung (8c) gebraucht wurde^[25], welche als trans Racemat vorliegt. Die kondensationsfähige rechte Hälfte (9) wurde durch Umsetzen des bicyclischen Lactams (10) mit Triäthylxoniumtetrafluorborat^[17] in ca. 90 % Ausbeute erhalten. Die beiden Hälften wurden mit einem Äquivalent Natriumaethanolat in Diaethylenglycol-dimethyläther während vier Stunden bei 50°C kondensiert, und anschliessend konnte aus dem Reaktionsgemisch das Natriumsalz (7c) direkt kristallin erhalten werden. Das Ultraviolettpektrum zeigt zwei Hauptbanden bei 264 m μ (4,28) und 405 m μ (4,28), welche beide bei der anschliessend durchgeführten Komplexierung mit Kobaltionen

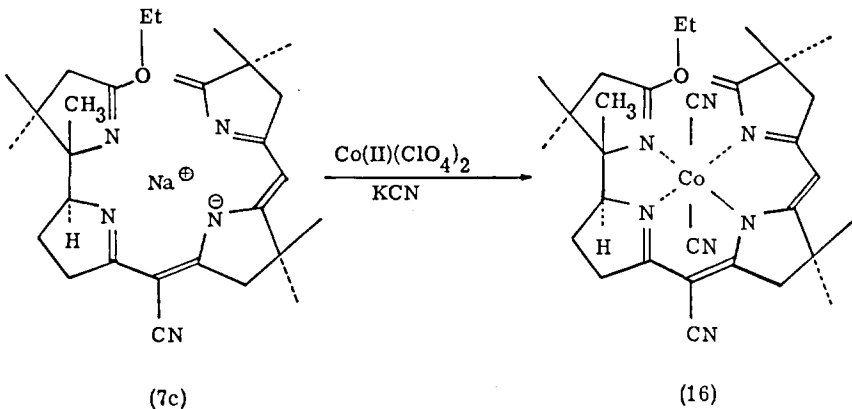
bathochrom verschoben werden. Im Kernresonanzspektrum lassen sich die drei olefinischen Wasserstoffatome leicht erkennen. Man sieht auch das Quadruplett der Methylengruppe aus dem Iminoester und die beiden Methylenwasserstoffatome im Ring A erscheinen als AB-System ($J = 16$ cps), da sie auf Grund der β -ständigen direkten Verknüpfungsstelle zwischen den Ringen A und D nicht mehr identisch sind. Abgetrennt von den übrigen Resonanzsignalen der Methylgruppen kommt das Signal der angulären Methylgruppe an C-1 bei höherem Feld (0,91 ppm). Das Massenspektrum zeigt einen Pik bei der Massenzahl 473, welche dem freien tetracyclischen Liganden minus einem Wasserstoffatom entspricht. Das Natriumion scheint also nicht mit dem Liganden komplexiert zu sein. Der freie tetracyclische Ligand spaltet im Massenspektrographen den ganzen Ring A ab, unter Ausbildung eines stabilen tricyclischen Ions, welches den intensivsten Pik des ganzen Spektrums liefert (base peak). Der abgespaltene Ring A lässt sich bei den kleineren Massen leicht finden, wobei er selbst wieder Aethylen verliert und in das stabilere Lactam übergeht. Sowohl das Lactam als auch das abgespaltene Aethylen lassen sich im Massenspektrum nachweisen. Da das Metallion im Natriumsalz (7c) aus dem käuflichen, metallischen Natrium stammt, welches durch wenig Lithium und Kupferionen verunreinigt ist, werden im gleichen Massenspektrum ebenfalls Komplexe dieser beiden Metalle mit dem tetracyclischen Liganden aus dem Natriumsalz (7c) gesehen. Dabei fällt auf, dass sowohl Lithium wie auch Kupfer mit dem Liganden derart stabile Komplexe bilden, dass die entsprechenden Molekülionen im Massenspektrum erkannt werden können. Die beiden Metallkationen der Komplexe können nicht nur anhand der Massenzahl der entsprechenden Komplexe, sondern auch an der charakteristischen Isotopenverteilung innerhalb der Massenpikgruppe erkannt werden. Lithium ist beinahe monoisotop, während Kupfer zwei Isotopen im Verhältnis von ca. 7:3 aufweist^[26] (vergleiche Tabelle 3). Die beiden offenen, praecorrinoiden Komplexe cyclisieren aber nicht im Massenspektrum, wie das entsprechende Kobaltanaloge (siehe Seite 27), sondern sie verlieren wie der freie Ligand den leicht abspaltbaren Ring A unter Ausbildung der entsprechenden tricyclischen Komplexe. Diese tricyclischen Komplexe von Lithium und Kupfer lassen sich im Massenspektrum nachweisen. Der Verlust des Ringes A im Massenspektrum scheint ein Charakteristikum von schwer schliessbaren praecorrinoiden Liganden, mit oder ohne Zentralmetallkation, zu sein.

Im weiteren Verlauf der Synthese eines heptamethylierten Corringerrüsts

Tabelle 3 Natürliche Isotopenverteilung von Kupfer und Lithium

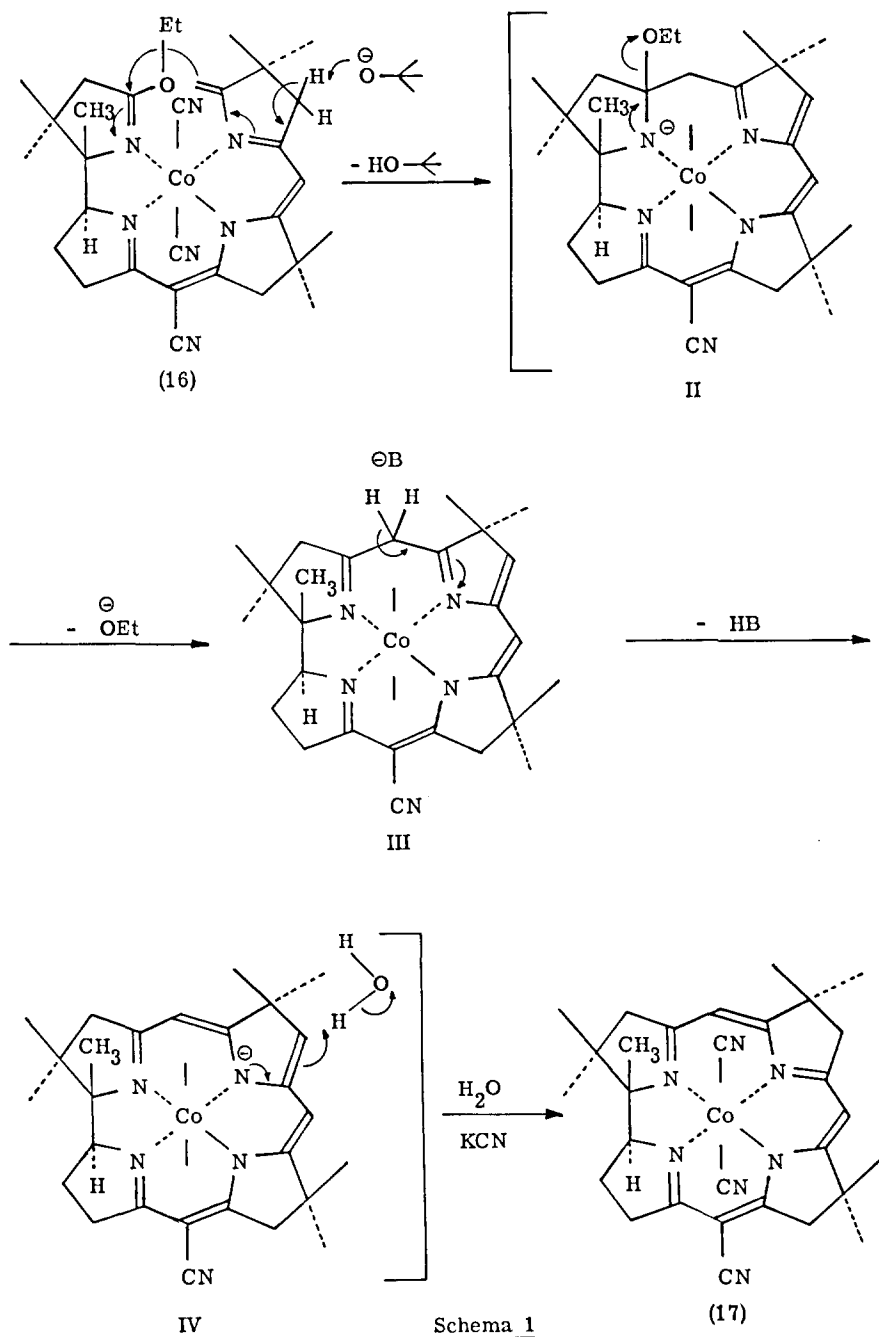
Metall	prozentualer Anteil in der natürlichen Isotopenverteilung
Li ⁶	7,40 %
Li ⁷	92,60 %
Cu ⁶³	69,09 %
Cu ⁶⁵	30,91 %

galt es das zentrale Kobaltion und die beiden axialen Liganden einzuführen. Dabei wurde in gleicher Weise verfahren, wie bei der Herstellung des praecorinoiden Kobalt-Komplexes (13). Der dabei erhaltene kristalline Komplex (16) zeigte im Ultraviolettpektrum zwei Hauptbanden bei 318 m μ (4,09) und 461 m μ (4,08), was eine schöne Uebereinstimmung mit den hauptsächlichsten Banden im Ultraviolettpektrum des Kobalt-Komplexes (13) ergibt (vergleiche Tabelle 2). Im Infrarotspektrum war eine schwache Bande bei 2140 cm⁻¹ zu erkennen, welche der Streckschwingung der beiden axialen Cyano-Liganden zuzuschreiben ist. Dadurch wird die Anwesenheit des Zentralmetallkations sowie der beiden axialen Liganden des oktaedralen Komplexes bewiesen. Das Kernresonanzspektrum zeigt



drei olefinische Wasserstoffatome und das Quadruplett der Methylengruppe aus dem Iminoester, was auf eine praecorrinoide Struktur mit noch nicht geschlossenem Makrocyclus hinweist. Das Massenspektrum zeigt ein interessantes Phänomen, das Rückschlüsse auf die Cyclisierbarkeit des vorhandenen praecorrinoiden Gerüsts (16) zulässt. Wie beim ähnlichen Kobalt-Komplex (13) erscheint auch in diesem Fall kein Molekülion im Spektrum, sondern unter Abspaltung von Aethylalkohol und den beiden axialen Cyano-Liganden erkennt man das geschlossene, einfach geladene Kobalt-corrin (Co^{II}), wobei die Intensität aber viel geringer ist (14 %) als im ähnlichen Fall des Kobalt-Komplexes (13) (100 %). Die Spaltstücke lassen sich als Aethanolat, Cyanwasserstoffsäure und Cyanid nachweisen. Der base peak dieses Spektrums ist aber ein tricyclischer Kobalt(II)-Komplex, der durch Abspaltung des ganzen Ringes A und der beiden axialen Cyano-Liganden aus der Molekel entstanden ist. Ein analoger Pik ist in den Massenspektren der drei praecorrinoiden Kobalt-Komplexe (11), (12) und (13) nicht zu entdecken. Dieses Verhalten erinnert an das Massenspektrum des Natriumsalzes (7c). Es scheint also, dass der vorliegende Kobalt-Komplex (16) schwieriger zu cyclisieren ist als der sehr ähnliche Kobalt-Komplex (13). Das drückt sich auch in der Höhe der Ausbeute der aus den beiden praecorrinoiden Komplexen (13) und (16) erhaltenen cyclischen Komplexen (14) und (17) aus. Während der Kobalt-Komplex (14) in über 90 % Ausbeute in kristalliner Form erhalten wird, ist der cyclische Komplex (17) nach der gleichen Methode in nur 47 % Ausbeute kristallin zugänglich^{*)}; dabei ist noch anzuführen, dass im Cyclisationsschritt zum Produkt (17) bedeutend drastischere Bedingungen zur Anwendung kommen (24 Stunden/50°C), als im analogen Fall der Cyclisation zu (14) (7 1/2 Stunden/Raumtemperatur). Die Cyclisationsmethode besteht in einer Umsetzung des gelösten praecorrinoiden Kobalt-Komplexes mit überschüssigem Kalium-tertiärbutanolat, gelöst in tertiärem Butanol, wobei vermutlich durch eine intermediäre Deprotonierung an der Peripherie des Kobalt-Komplexes (16) (vergleiche

*) E. Winnacker konnte die Ausbeute des Kobalt-Komplexes (17) auf 65 % steigern.



Schema 1) die nukleophile Reaktivität der exocyclischen Doppelbindung stark erhöht wird, was zum Ringschluss des Makrocyclus führt. Die dabei entstehende tetraedrale Konfiguration an C-4 (siehe II im Schema 1) ist im Falle der Cyclisation zu (17) durch vier nicht klassische 1-3 Interaktionen beeinträchtigt. In Stellung 3 zum Kohlenstoffatom 4 befinden sich drei Methylsubstituenten und die direkte Verknüpfungsstelle zwischen den Ringen A und D. Bei der Cyclisation zu (14) sind drei der vier genannten nicht klassischen 1-3 Interaktionen nicht vorhanden, da im entsprechenden praecorrinoiden Gerüst die drei Methylgruppen an den Stellungen C-1 und C-2 fehlen. Das könnte der Grund für das unterschiedliche massenspektroskopische Verhalten der praecorrinoiden Komplexe und für die verschiedenen Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Cyclisation sein. Im weiteren Verlauf der Ausbildung des Corrinchromophors dürfte durch das überschüssige Tertiärbutanolat die vermutlich braune basische Form IV (im Schema 1) hergestellt werden. Beim Versetzen der braunen alkalischen Lösung mit cyanidhaltigem Wasser entsteht die rote Corrinfarbe des Komplexes (17). Das basische Verhalten von verschiedenen Corrin-Komplexen wird im folgenden Kapitel behandelt.

Der Kobalt-Komplex (17) zeigt im Ultraviolettspektrum eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Kobalt-Komplex (14), welcher den identischen Chromophor besitzt (siehe Tabelle 4). Das Kernresonanzspektrum zeigt nur noch zwei olefinische Wasserstoffatome und die Wasserstoffatome aus der Iminoesterfunktion sind nicht mehr vorhanden. Die Methylengruppe im Ring A erscheint als AB-System ($J = 17$ cps), da die beiden Wasserstoffatome nicht identisch sind. Das Massenspektrum zeigt den geschlossenen Kobalt-Komplex (Co^{II}) ohne die beiden axialen Cyano-Liganden. Beim halben Massenwert des base peaks ist der doppelt geladene Kobalt-Komplex (Co^{III}) ohne die beiden axialen Liganden zu erkennen. Die axialen Liganden sind als Cyanwasserstoffsäure und als Cyanid mit intensiven Piks im Spektrum leicht erkennbar.

Die Kobalt-corrine sind alle nicht streng oktaedrale Komplexe, sondern sind auf Grund der Unterschiede zwischen dem ungefähr planaren Corrinring und den axialen Liganden quadratisch deformierte Oktaeder. Die Unterschiede zwischen den beiden Ligandarten beziehen sich nicht nur auf die δ -Ligandaktivität, wobei das Cyanidion mit Kohlenstoff als Ligandatome eine stärkere, der Corrinring mit Stickstoff als Ligandatome eine schwächere Ligandaktivität besitzt, sondern auch auf das verschieden starke π -back bonding der beiden Liganden. Beide Ligandar-

Tabelle 4 Hauptbanden in den Ultraviolettspektren der Corrin-Komplexe (14) und (17)

Tetramethyl-Komplex (14)	270(4, 17)	350(4, 37)	523(4, 09)	557(4, 04)
Heptamethyl-Komplex (17)	271(4, 14)	351(4, 38)	527(4, 04)	560(3, 99)

Die Wellenlängen sind in μp , die Intensitäten in $\log \epsilon$ (eingeklammerte Werte) angegeben.

ten üben eine π -Acceptorwirkung auf das zentrale Kobalt(III)-ion aus. Eine quadratische Deformation eines streng oktahedralen Komplexes hat zur Folge, dass man sich im Diagramm^[27] in der Abbildung 6 von links nach rechts bewegt. Im Extremfall einer gänzlichen Entfernung der beiden axialen Liganden erhält man einen quadratisch, planaren Komplex. Das Diagramm in Abb. 6 gilt nur streng für Komplexe des Kobalt(II)-, des Nickel(II)- und des Kupfer(II)-ions. Die verschiedenartige Stabilisierung resp. Destabilisierung der einzelnen Niveaus gilt aber allgemein für jede quadratisch, planare Deformation eines oktahedralen

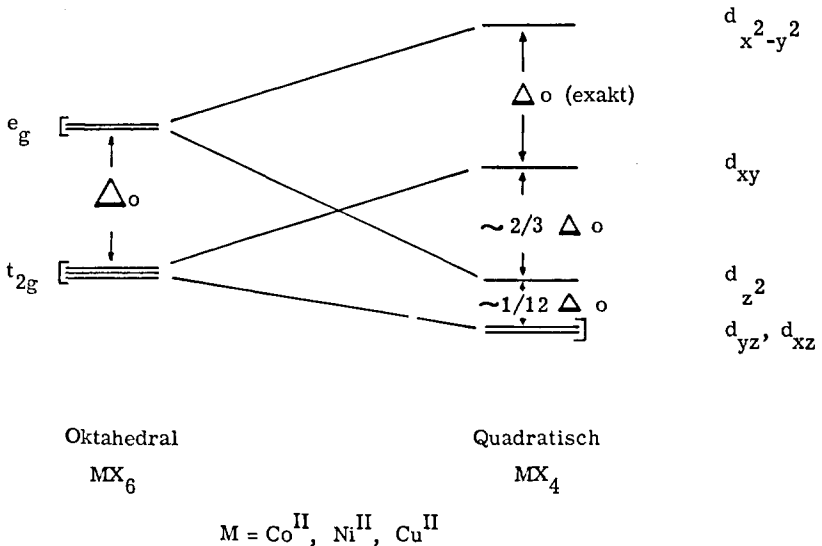


Abb. 6 Aufspaltung der d Niveaus bei oktahedralen und quadratischen Komplexen

Komplexes. Für den allgemeinen Fall können aber die genauen Energieunterschiede zwischen den einzelnen Niveaus in Δ -Einheiten nicht mehr angegeben werden. Im Spezialfall eines Dicyano-corrins werden die 3d-Niveaus des Kobalt-(III)-ions ($\text{Co}^{\text{III}} = d^6$) also nicht nach dem streng oktahedralen Splittungsschema aufgespalten, sondern die relative Lage der aufgespaltenen 3d Orbitale entspricht einer bis jetzt nicht näher bestimmbar Lage zwischen den beiden Extremen dem oktahedralen und dem quadratisch, planaren Komplex. Eine einfache LCAO-MO macht zu den bis jetzt gemachten Aussagen noch weitere, indem sie etwas über den Charakter der einzelnen Orbitale aussagt. In einem streng oktahedralen Feld erhält man eine Aufspaltung der in Abbildung 6 gezeigten Orbitale in drei nicht bindende, degenerierte π -Orbitale und zwei antibindende δ^* -Orbitale (vergleiche Abbildung 7). Die nichtbindenden π -Orbitale befinden sich in der richtigen Lage, um mit p- oder π -Orbitalen der Liganden zu überlappen. Sie sind nur dann genau nicht bindend, wenn keine Überlappungsmöglichkeit vorhanden ist. Bei Anwesenheit von Liganden mit p- oder π -Orbitalen werden die nicht bindenden π -Orbitale verschoben^[29]. Dieser Effekt spaltet die besprochenen Orbitale eines Kobalt-corrin-Komplexes weiter zu einem komplizierteren Niveauschema auf. Es sei noch angeführt, dass sich die Ultraviolett-spektren der Corrine nicht auf einen d-d Übergang von Elektronen zurückführen lassen. Es handelt sich dort um $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge, da auch das metallfreie Corrin über die charakteristischen Corrinbanden verfügt^[30]. Ein weiterer Hinweis auf die Anwesenheit von $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen im Ultraviolett-spektrum der Corrine sind die relativ hohen Exstinktionswerte der Hauptbanden, welche weit über den normalen Exstinktionswerten für d-d Übergänge bei Übergangsmetallen liegen.

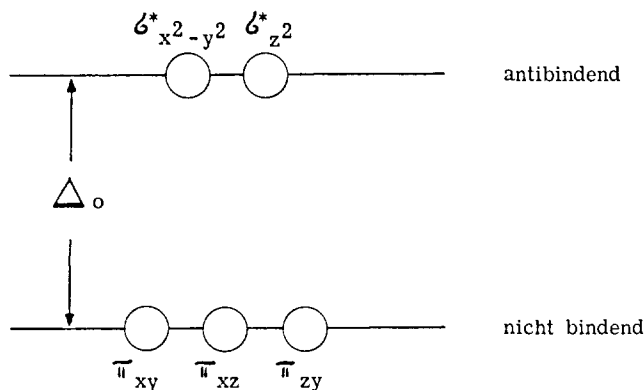


Abb. 7 Nicht bindende und erste antibindende Niveaus in einem streng oktahedralen Komplex ohne π -Überlappung.

B) Ligandreaktivität in Kobalt(III)- und Nickel(II)-corrin-Komplexen

Das Corringerrüst besitzt saure Eigenschaften. Durch Abspaltung eines allyl-ständigen Protons an der Peripherie des Corrin-Liganden entsteht ein durch Mesomerie stabilisiertes Anion, welches den einfach geladenen Liganden in ein doppelt negativ geladenes Ligandensystem transformiert. Der periphere pK des Corringerrüstes hängt auch von der Art des Zentralkations ab, indem stärker elektronegative Metallkationen die Eigenelektronegativität der Ligand- sp^2 -stickstoffatome heraufsetzen und damit die Abspaltung eines β -ständigen Protons erleichtern dürften. Von den vier aequivalenten Positionen C-3, C-8, C-13 und C-17 (Abbildung 8) wird aber nur spezifisch in Stellung 8 im (+)-Dicyano-cobalt-(III)-7,7,12,12-tetramethyl-corrin und im (+)-Nickel(II)-7,7,12,12,19-pentamethyl-

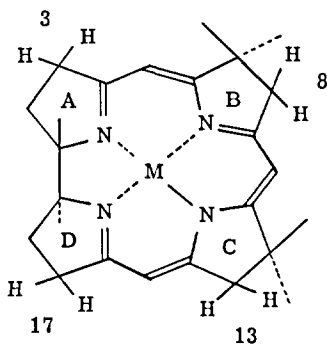


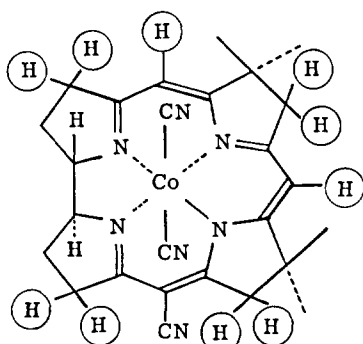
Abb. 8 Die vier peripher deprotonisierbaren Stellen im Corringerrüst

corrin deprotonisiert. Diese Stellung scheint im Corringerrüst ausgezeichnet zu sein, da F. Wagner ^[11] bei der elektrophilen Chlorierung von Cobalaminen neben einem Chloreintritt in Stellung 10 eine spezifische Chlorierung in Stellung 8 findet. Die Stellung 8 ist ebenfalls durch eine Cyclisationsmöglichkeit der α -ständigen Essigsäuregruppe an C-7 in Cobalaminen ausgezeichnet. Dabei wird zwischen der Essigsäureseitenkette an C-7 und dem Kohlenstoffatom in Stellung 8 ein γ -Lacton- resp. γ -Lactamring unter basischen Bedingungen an der Luft geschlossen ^[31]. Eine unspezifische Deuterierung des (+)-Dicyano-cobalt(III)-

7,7,12,12-tetramethyl-15-cyan-corrins wurde bei länger andauernden Deuterierungsbedingungen erhalten. Dabei wurden neben den Wasserstoffen an C-8 und C-13 auch die Wasserstoffatome an den Stellen C-3 und C-17, also in den Ringen A und D, durch Deuterium ersetzt. Erstaunlicherweise verschwindet zusätzlich noch spezifisch ein Vinylproton, während das andere vollkommen intakt und nicht deuteriert erscheint. Eine Zuordnung ist in diesem Falle leider noch nicht möglich. Im (\pm)-Dicyano-cobalt(III)-7,7,12,12-tetramethylcorrin werden unter sauren Bedingungen, wie D. Bormann ^[10] zeigen konnte, alle drei Vinylprotonen nacheinander ausgetauscht. Dabei reagiert das Vinylproton am Kohlenstoffatom C-15 am schnellsten, gefolgt von den beiden andern Vinylprotonen in Stellung 5 und 10. Bei einem pD 4,8 hingegen bleiben alle Wasserstoffatome am (\pm)-Dicyano-cobalt(III)-7,7,12,12-tetramethyl-corrin nach einer Reaktionsdauer von 44 Stunden bei Raumtemperatur (Lösungsmittel: tertiäres Butanol-OD und 0,1 m Deuterotrifluoressigsäure in schwerem Wasser) im Kernresonanzspektrum sichtbar. Bei diesen Bedingungen werden also überhaupt keine Protonen des Corringerrüsts ausgetauscht ^[32].

Wird (\pm)-Dicyano-cobalt(III)-7,7,12,12-tetramethyl-15-cyan-corrin in einem Gemisch von tertiärem Butanol-OD und 0,14 m Natriumdeuteroxid in schwerem Wasser während 44 Stunden bei Raumtemperatur belassen und anschliessend aufgearbeitet und isoliert ^{*)}, erhält man ein hoch deuteriertes Produkt, bei welchem 6,6 der zehn austauschbaren Protonen wegdeuteriert worden sind (siehe Abbildung 9). Dabei lässt sich im Vergleich mit dem nicht deuterierten Kobalt-Komplex (14) aus den beiden Kernresonanzspektren (Abbildung 10) ablesen, dass die beiden singlettoiden Signale der Methylenwasserstoffe in den Ringen B und C wegdeuteriert sind. Ausserdem wurde das bei höherem Feld erscheinende Vinylproton wegdeuteriert. Das andere wird unter diesen Bedingungen nicht angetastet. Eine genaue Zuordnung der einzelnen Resonanzsignale der Vinylprotonen ist leider bis jetzt nicht möglich. Es verbleiben noch 1,6 Protonen, die in diesem Experiment

*) Genauere Reaktionsbedingungen im experimentellen Teil.



(14)

Abb. 9 Austauschbare Wasserstoffatome im Kobalt-Komplex (14)

ausgetauscht worden sind. Das weniger intensive Multiplett bei 3,00-3,50 ppm zeigt, dass die ausgetauschten Wasserstoffe an den Zentren C-3 und C-17 fehlen. Damit sind von den vier allylischen Wasserstoffatomen in den Ringen A und D noch 2,4 Protonen vorhanden. Ob die ausgetauschten Protonen nur im Ring A, nur im Ring D oder an beiden Positionen fehlen, kann nicht genau bestimmt werden. Das Massenspektrum des Kobalt-Komplexes (18) zeigte zuerst einen zum Kernresonanzspektrum widersprüchlichen Gesamtdeuterierungsgrad, sowie eine prozentuale Verteilung zwischen dem nicht deuterierten, dem monodeutero etc. bis zum oktadeutero Komplex, die nicht mit dem aus dem Kernresonanzspektrum erhaltenen Bild übereingestimmt hätte. Es lässt sich aber anhand von massenspektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass sowohl der Gesamtdeuterierungsgrad (100 % Deuterierungsgrad: alle zehn mechanistisch austauschbaren Wasserstoffe sind durch Deuterium ersetzt), wie auch die genaue Zusammensetzung aus den einzelnen verschieden hoch deuterierten Produkten von der Aufnahmetemperatur und dem Verdampfungsweg abhängig sind (Tabelle 5). Die Daten der Tabelle 5 legen nahe, dass eine massenspektroskopische Aufnahme des Kobalt-Komplexes (18) keine richtige Aussage über den Deuterierungsgrad des tatsächlich vorhandenen Komplexes machen kann. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens wäre die Annahme, dass unter den massenspektroskopischen Bedingungen ein rascher Deuterium- bzw. Protiumaustausch stattfindet, der zu einem Gemisch von ver-

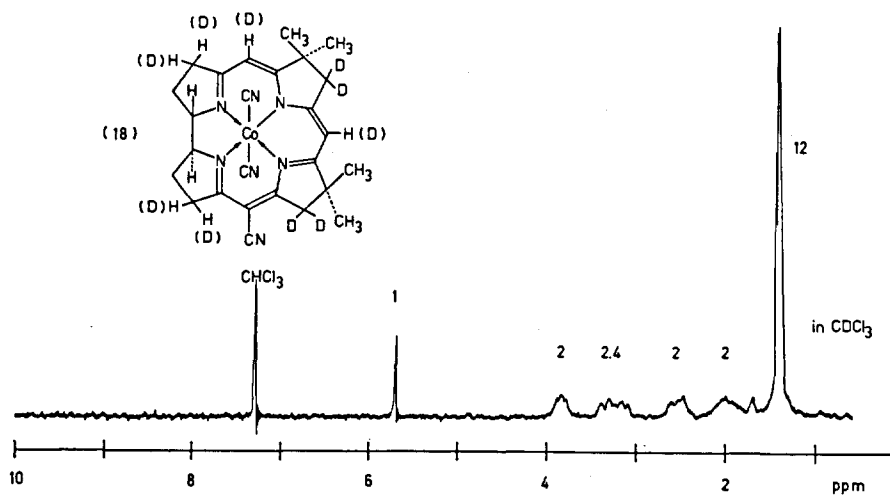
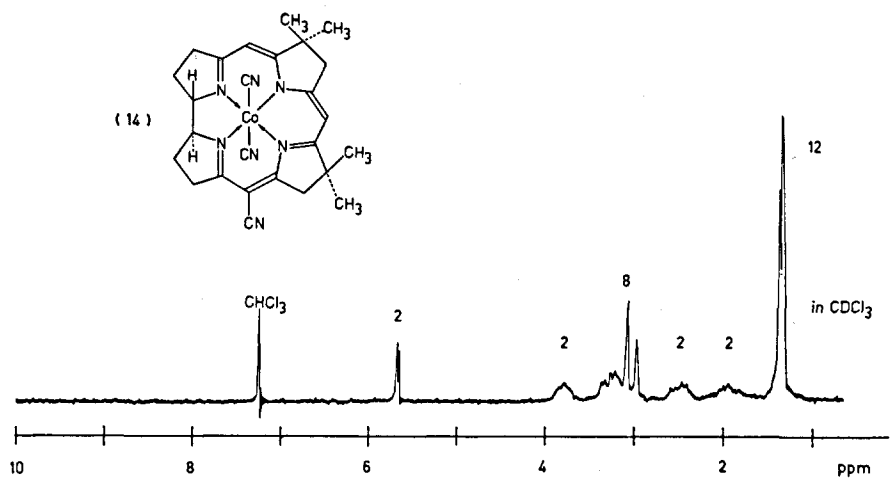


Abb. 10 Kernresonanzspektren der Kobalt-Komplexe (14) und (18)

schieden hoch deuterierten Produkten führt, aus welchem abhängig von Verdampfungsweg und Temperatur bevorzugt die leichteren Komplexe übergehen. Ein Hinweis für einen Wasserstoff- resp. Deuteriumaustausch sind die in Kobalt-corrinen immer auftretenden Piks mit schwacher Intensität bei den Massen M^+ -(2CN+H) und M^+ -(2CN+2H). Die hier gemachten Erfahrungen führten dazu, dass das Massenspektrum nicht mehr zur Charakterisierung der beiden folgenden deuterierten Komplexe gebraucht wurde.

Tabelle 5 Massenspektroskopische Untersuchungen des Kobalt-Komplexes (18)

Aufnahme Fokussierung	Temperatur (Direktzuführung)	Verdampfungsweg	Gesamtdeuterierungsgrad	intensivster Pik beim:
MS 1798 einfach	155°C	25 cm	36 %	tetradeutero Komplex
MS 1780 doppelt	143°C	1-2 cm	26,6 %	dideutero Komplex
zum Vergleich:				
NMR -	-	-	66 %	-

Behandelt man den in tertiärem Butanol-OD gelösten Kobalt-Komplex (15) mit 0,14 m Natriumdeuteroxid in schwerem Wasser während sieben Stunden bei 31°C und einem pD 12,1, erhält man nach der anschließenden Isolierung den spezifisch in Stellung 8 dideuterierten Kobalt-Komplex (19)*). Das Kernresonanzspektrum (siehe Abbildung 11) zeigt deutlich die Abwesenheit des singlettoiden Methylensignals bei 2,94 ppm und das verbleibende Methylensinglett bei 2,83 ppm koppelt mit dem Vinylproton bei 5,61 ppm, was durch ein Entkopplungsexperiment bewiesen ist. Da nun aber das verbreiterte Vinylproton der Stellung 15 im Corrin-gerüst zugeordnet werden kann und folglich die damit koppelnde Methylengruppe im Ring C an C-13 sitzen muss, ist also der vorhandene Kobalt-Komplex (19) in Stellung 8 dideuteriert. Die restlichen Signale im Kernresonanzspektrum sind

*) Genauere Reaktionsbedingungen im experimentellen Teil.

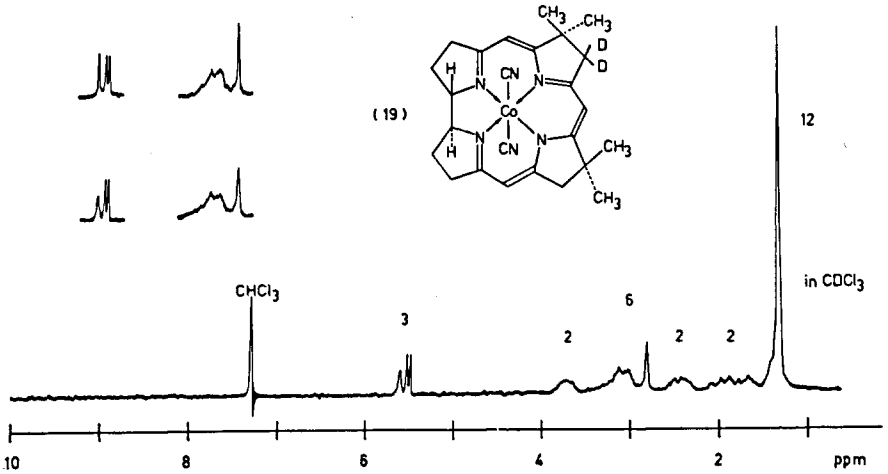
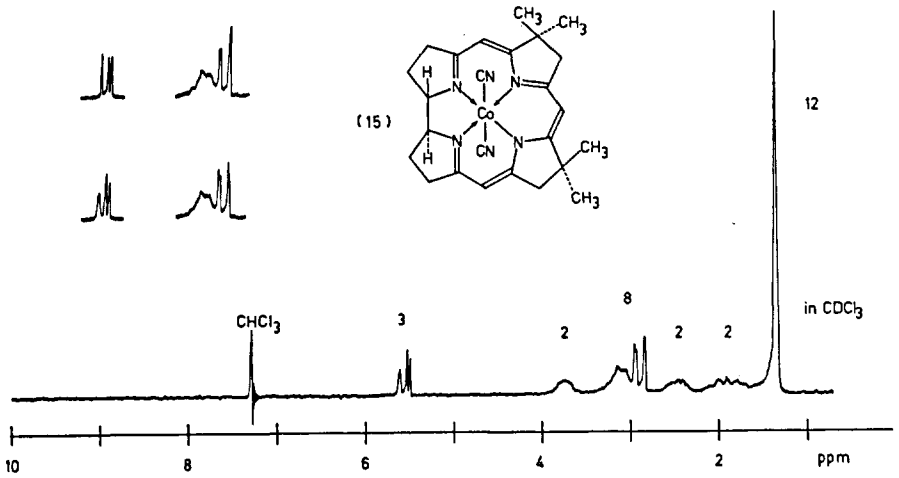


Abb. 11 Kernresonanzspektren der Kobalt-Komplexe (15) und (19)

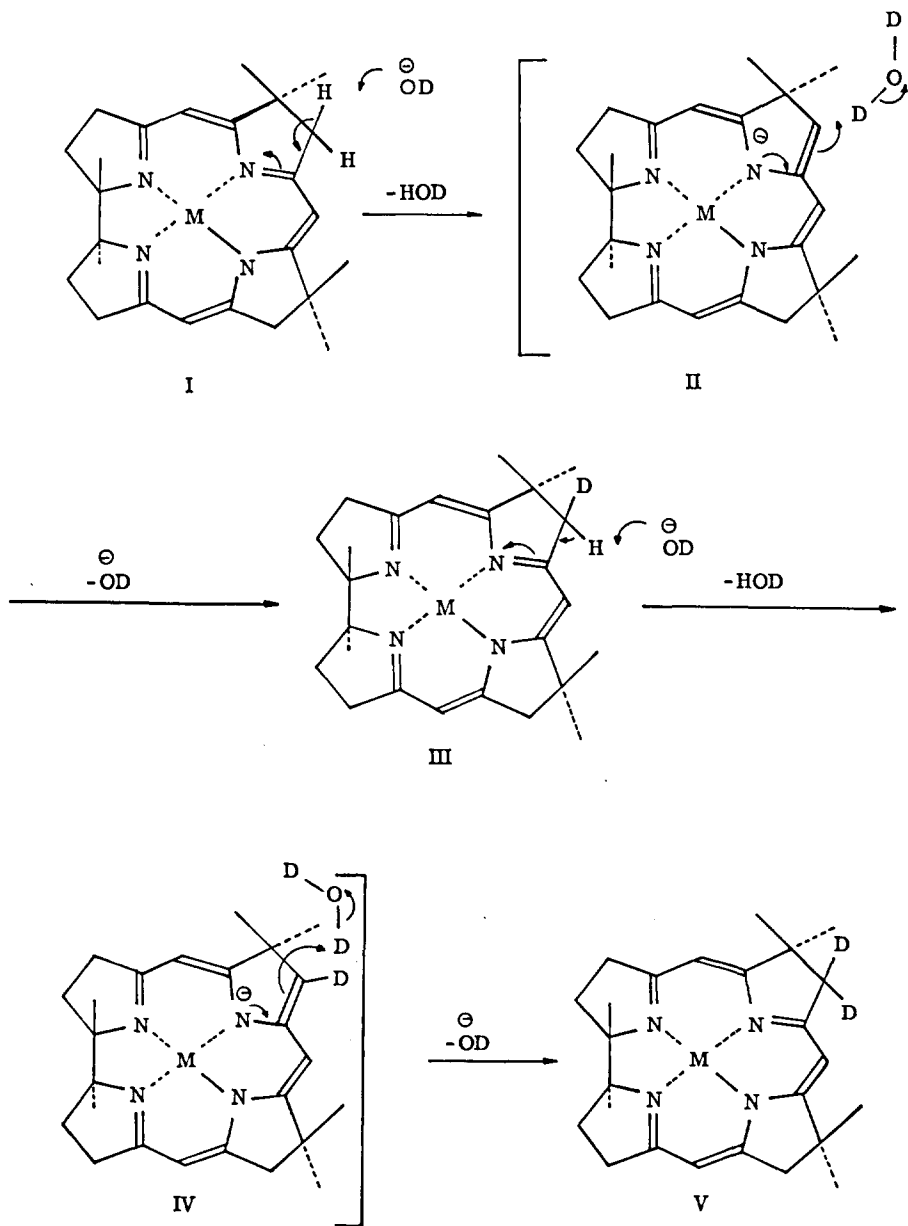
identisch mit den Signalen des nicht deuterierten Produktes, bis auf die Intensität des bei höchstem Felde erscheinenden Vinylprotons. Dieses Signal erscheint beim deuterierten Produkt mit gleicher Intensität wie das mittlere der drei Vinylprotonen, während es beim nicht deuterierten Analogon, verglichen mit dem mittleren Vinylproton, mit etwas kleinerer Intensität erscheint. Die Anzahl der durchgeführten Experimente ist aber zu klein, um gültige Schlüsse aus diesen kleinen Unterschieden ziehen zu können. Das Ultraviolettpektrum ist mit demjenigen des nicht deuterierten analogen Kobalt-Komplexes (15) identisch. Das Infrarotpektrum weist ganz kleine aber charakteristische Differenzen auf.

Die Bildung eines an der gleichen Stelle dideuterierten Produktes folgt wahrscheinlich dem im Schema 2 gezeigten Weg. Dabei dürfte die over all Reaktion bei den gebrauchten Konzentrationen ($c = 0,5 - 1,0 \cdot 10^{-4}$ Mol Komplex pro Liter Lösung) erster Ordnung sein. Im Fall der Dideuterierung des Kobalt-Komplexes (15) wurde auch gezeigt, dass der oktaedrale Dicyano-Komplex austauscht, und nicht etwa eine mit dem vorhandenen schweren Wasser gebildete Aquo-cyano-Form, die dann positiv geladen wäre und folglich besser austauschen sollte (Aquo-cyano-Formen sind in der Vitamin B₁₂ Reihe näher untersucht worden [33]). Eine unterschiedliche Cyanidzugabe zum Deuterierungsgemisch änderte nichts an der Reaktionsgeschwindigkeit der over all Reaktion (siehe Tabelle 6). Folglich tauscht im genannten Fall ein neutrales Dicyano-cobalt(III)-corrin aus, und damit ergeben sich negativ geladene Zwischenstufen im Verlauf der Deuterierung in Stellung 8 (vergleiche Schema 2). Von der Zwischenstufe III im Schema 2 kann basisch entweder ein Proton oder ein Deuteron abgespalten werden, da aber das Proton auf Grund des Isotopeneffektes leichter abgespalten wird als das Deuteron, wird zum grossen Teil eine Abspaltung des Protons von dieser Zwischenstufe stattfinden. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung auf folgendem Weg berechnet:

$$\dot{[A]} = -k[A] \qquad k = -\frac{\ln 2}{t_{1/2}} [\text{sec}]^{-1}$$

$$k = -\frac{0,693}{t_{1/2}} [\text{sec}]^{-1}$$

$t_{1/2}$ = Halbwertszeit in Sekunden



Schema 2

Tabelle 6 Reaktionsgeschwindigkeit der over all Reaktion bei der Dideuterierung des Kobalt-Komplexes (15) in Abhängigkeit der Cyanidkonzentration

Versuch	Konzentration des Corrins in [Mol/l]	Konzentration des zugegebenen Cyanids in [Mol/l]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in [sec] ⁻¹
1	$7,42 \cdot 10^{-2}$	0,697	$- 1,23 \cdot 10^{-4}$
2	$6,63 \cdot 10^{-2}$	0,231	$- 1,18 \cdot 10^{-4}$
3	$7,08 \cdot 10^{-2}$	0,513	$- 1,25 \cdot 10^{-4}$
4	$7,08 \cdot 10^{-2}$	0,128	$- 1,29 \cdot 10^{-4}$

Das arithmetische Mittel der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei 31°C ist:

$$k = - 1,24 \cdot 10^{-4} \pm 0,023 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

Das Schwankungsmass wurde aus dem mittleren Fehler des arithmetischen Mittels der geschätzten experimentellen Fehler ermittelt.

Analog dem Kobalt-Komplex (15) lässt sich auch das (+)-Nickel(II)-7,7,12,12,19-pentamethyl-corrin (20) spezifisch in Stellung 8 dideuterieren. Dabei stört die jetzt vorhandene anguläre Methylgruppe in Stellung 19 in keiner Weise die spezifische Deuterierung. Löst man den Nickel-Komplex (20) in einem 1:1 Gemisch von schwerem Wasser und Pentadeuteropyridin und lässt man anschliessend die Lösung bei 31°C während 16½ Stunden bei einem pD 10,7 stehen, kann nach der Isolierung das kristalline (±)-Nickel(II)-8,8-dideutero-7,7,12,12,19-pentamethyl-corrin (21) erhalten werden*). Auf dem Kernresonanzspektrum (vergleiche Abbildung 12) sieht man klar, dass das Resonanzsignal der Methylenprotonen bei 3,17 ppm fehlt. Das verbleibende Methylensinglett bei 3,01 ppm koppelt allylisch mit dem verbreiterten Vinylproton bei 6,08 ppm, was durch ein Entkopplungsexperiment bewiesen wird. Da das breite Vinylproton dem Wasserstoff an C-15 entspricht und folglich die damit allylisch koppelnde Methylengruppe im Ring C liegen

*) Genauere Reaktionsbedingungen im experimentellen Teil.

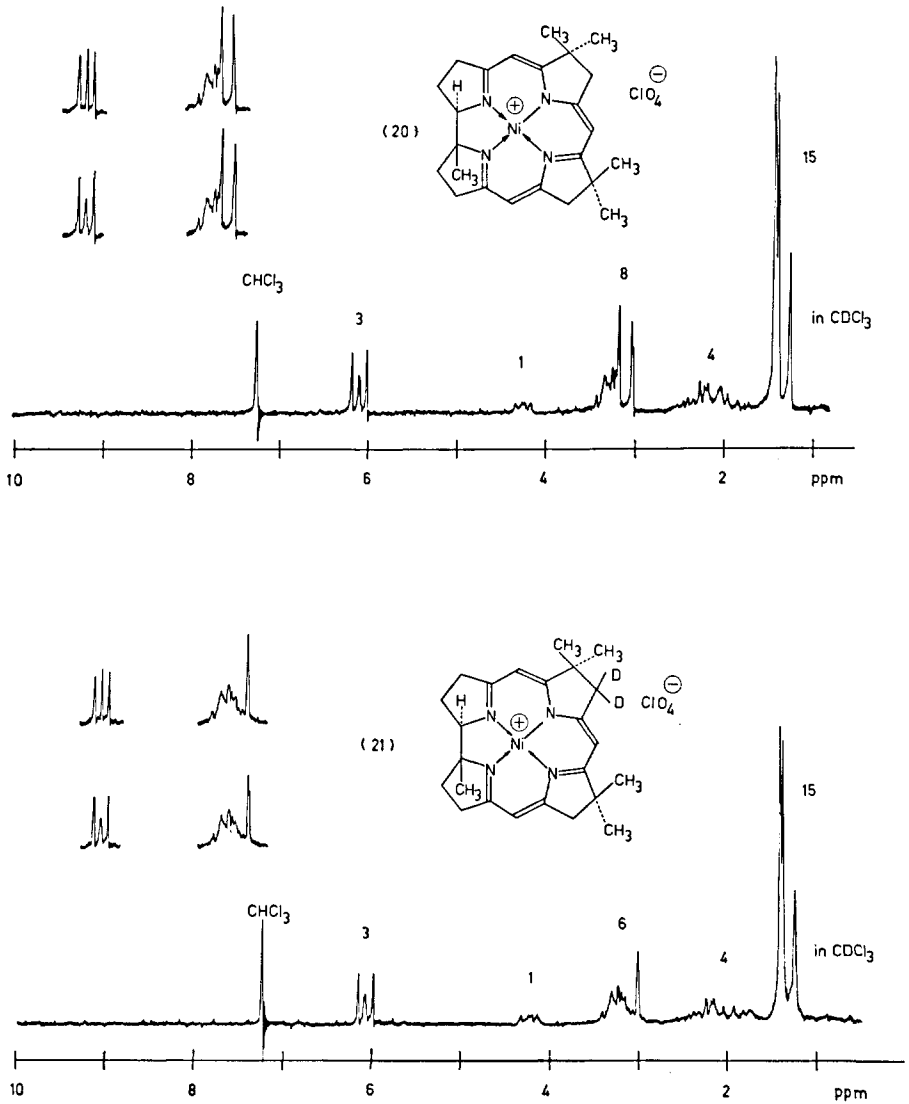


Abb. 12 Kernresonanzspektren der Nickel-Komplexe (20) und (21)

muss, ist der Nickel-Komplex (21) im Ring B in Stellung 8 dideutert. Die verbleibenden Resonanzsignale sind identisch mit den entsprechenden Signalen im nicht deutertierten Nickel-Komplex (20). Das Ultraviolettpektrum von (21) war erwartungsgemäss identisch mit demjenigen des Eduktes (20). Im Infrarotpektrum fanden sich kleine aber charakteristische Unterschiede.

Der positiv geladene Nickel-Komplex (20) sollte im Vergleich mit dem neutralen Kobalt-Komplex (15) schneller austauschen, da die zentrale positive Ladung den peripheren sauren Charakter des Corringerrustes durch die Stabilisierung der hier neutralen deprotonierten Zwischenstufen II und IV im Schema 2 verstärken sollte. Leider sind zu wenig kinetische Messdaten der Deuterierung des Nickel-Komplexes (20) vorhanden, so dass kein genauer Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der beiden Deuterierungen möglich ist. Eine ganz grobe Abschätzung zeigt, dass der positiv geladene Nickel-Komplex (20) etwa sechs mal schneller als der neutrale Kobalt-Komplex (15) austauscht.

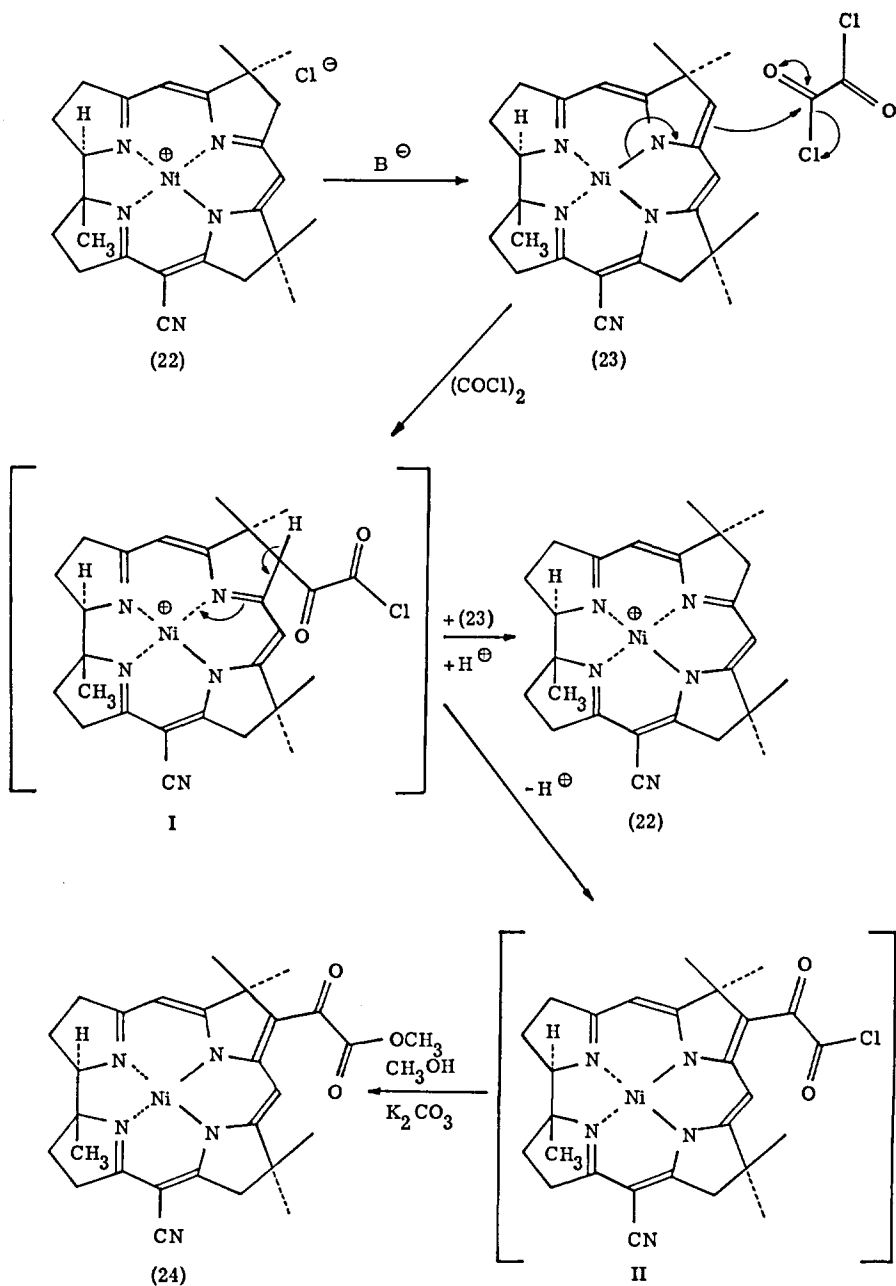
Ein Hinweis auf die Existenz der neutralen deprotonierten Zwischenstufen II und IV im Schema 2 ist die früher erfolgte Isolierung des Nickel-Komplexes (23) ^[21] (Schema 3), von dem D. Bormann gezeigt hat, dass ihm die in der Formel (23) abgebildete Struktur zukommt ^[10]. Der neutrale Nickel-Komplex (23) wird durch eine basische Behandlung des (+)-Nickel(II)-7,7,12,12,19-pentamethyl-15-cyan-corrins (22) erhalten. Ein elektrophiles Reagens dürfte im neutralen Nickel-Komplex (23) an der nukleophilsten Stelle (also an C-8) angreifen. Nach dem auf Schema 3 abgebildeten Weg wurde ein Oxalyl-addukt des Nickel-Komplexes (23) erhalten.

Eine Behandlung des Nickel-Komplexes (22), der als Chlorid vorliegt, mit Natriumaethanolat in Aethanol führte zum nicht isolierten Nickel-Komplex (23), der sofort mit überschüssigem Oxalylchlorid versetzt wurde. Dabei trat ein Farbumschlag von gelb nach rot auf, der auf eine durchgehende Konjugation zwischen dem Corrinchromophor und der Oxalylgruppierung hinwies. Das zunächst verbleibende Wasserstoffatom an C-8 (vergleiche I im Schema 3) muss also als Proton abgespalten worden sein. Dabei wurde der noch nicht umgesetzte Nickel-Komplex (23) als die am meisten basische Molekel im System zum Nickel-Komplex (22) zurückprotoniert. Eine anschliessende Behandlung des Reaktionsgemisches mit Methanol und Pottasche führte das intermediäre Säurechlorid (II im Schema 3) in den entsprechenden Methylester (24) über. Nach einer chromatographischen Auftrennung konnte man die kristallinen Nickel-Komplexe (22) und (24) in ca. 75%

Gesamtausbeute erhalten, wobei sich ein Produktenverhältnis von ungefähr 1:1 ergab. Die Isolierung des Monooxalyl-adduktes (24) zeigt, dass unter den angewandten Reaktionsbedingungen die Zentren C-5 und C-10 der Nickel-Komplexe (22) und (23) sowie die gleichen Zentren der Zwischenprodukte I und II im Schema 3 nicht genügend nukleophil sind, um das überschüssige Oxalylchlorid anzugreifen.

Die bathochromste Bande im Ultraviolettpektrum des Nickel-Komplexes (24) ist, verglichen mit dem gleichen Spektrum des Nickel-Komplexes (22), um 90 m μ nach längeren Wellenlängen verschoben, was auf das ausgedehntere Chromophor im Oxalyl-addukt (24) hinweist. Die charakteristischen corrinoiden Hauptbanden sind aber nicht mehr vorhanden wie aus der Abbildung 13 ersichtlich ist. Bei Behandlung mit 1 N Salzsäure wird die bathochromste Bande im Spektrum um 65 m μ hypsochrom verschoben. Das deutet darauf hin, dass in saurem Medium der Nickel-Komplex (24) wahrscheinlich in der positiv geladenen Enolform (24a) (siehe Abbildung 13) vorliegt. Die hypsochrome Verschiebung der Banden kann mit Base wieder rückgängig gemacht werden, wobei man das Spektrum des neutralen Nickel-Komplexes (24) zurückerhält. Der neutrale Charakter des Oxalyl-adduktes (24) lässt sich leicht im Dünnschichtchromatogramm nachweisen, wo es mit einem R_f -Wert von 0,76 (Silicagel/Chloroform:Methanol = 10:1) bedeutend schneller läuft als der ähnliche aber positiv geladene Nickel-Komplex (22), der auf der gleichen Dünnschichtplatte mit einem R_f -Wert von 0,16 läuft. Im Infrarotspektrum ist eine intensive Bande bei 1730 cm $^{-1}$ zu erkennen, die durch die Streckschwingung des Carbonyldipols der Esterfunktion hervorgerufen wird. Das Kernresonanzspektrum zeigt klar erkennbar die fünf nicht mehr identischen Methylgruppen des Corringengerüsts bei hohem Feld (vergleiche Abbildung 14). Bei 1,55-2,30 ppm sind die vier gesättigten Wasserstoffatome an den Zentren C-2 und C-18 ersichtlich. Im Intervall 2,80-3,35 ppm kommen die Resonanzsignale der sechs allylischen Protonen, wobei das Singlett bei 2,90 ppm das Signal der Methylenwasserstoffe im Ring C also in Stellung 13 ist. Bei 3,50-4,05 ppm ist das anguläre Wasserstoffatom im Ring A als Multipllett und das Singlett des Methyl-esters bei 3,87 ppm erkennbar. Eines der beiden olefinischen Wasserstoffatome kommt bei viel tieferem Feld (6,40 ppm) als Multipllett, während das andere als Singlet bei 5,36 ppm erscheint. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten eines als Multipllett erscheinenden Vinylprotons bei tieferem Feld ist die Annahme, dass es sich dabei um das Vinylproton in Stellung 10 handelt. Die allylständige Oxalyl-

Schema 3



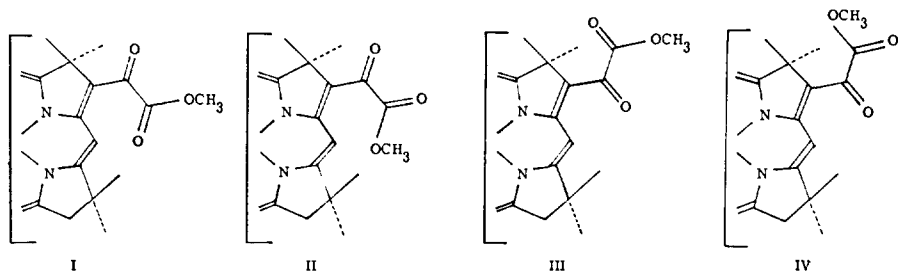
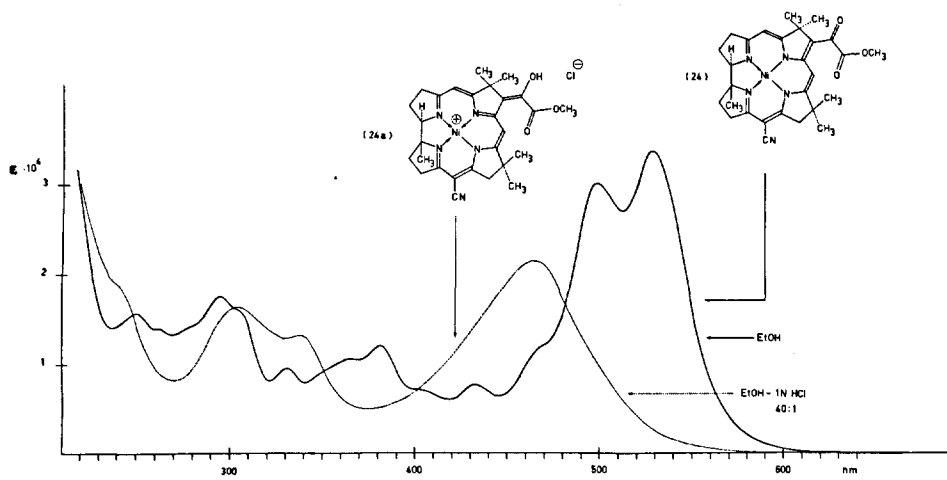


Abb. 13 Ultraviolettpektren und geometrische Isomeren des Nickel-Komplexes (24)

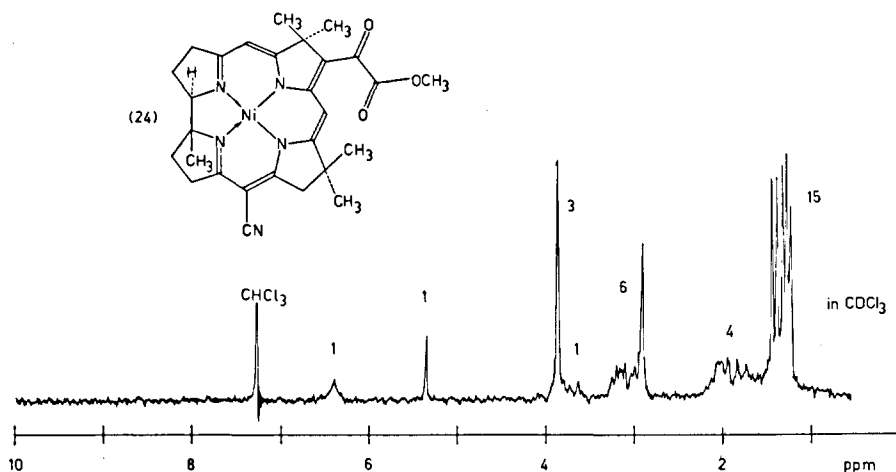


Abb. 14 Kernresonanzspektrum des Nickel-Komplexes (24)

estergruppierung wäre dann für das deshielding des Wasserstoffs in Stellung 10 verantwortlich, und aus der Anwesenheit eines Isomerengemisches der vier möglichen Stellungsisomeren des Nickel-Komplexes (24) (vergleiche Abbildung 13), wobei die einzelnen Isomeren noch zu verschiedenen Prozentsätzen vorhanden sein können, lässt sich das Auftreten eines Multipletts für das Vinylproton in Stellung 10 erklären. Dabei muss als Grundlage dienen, dass nicht alle der vier Isomeren des Nickel-Komplexes (24) eine identische chemische Verschiebung für das Vinylproton in Stellung 10 haben dürfen.

Das Massenspektrum zeigt eine Pikgruppe mittlerer Intensität bei denjenigen Massen, welche dem Molekülion minus einem Wasserstoff entsprechen. Da Nickel nicht monoisotop ist, erhält man nicht nur die einfachen C¹³-Zusatzpiks, sondern eine kompliziertere Verteilung, welche die natürliche Isotopenverteilung von Nickel widerspiegelt^[34] (vergleiche Tabelle 7). Die einzelnen, Nickel enthaltenden Pikgruppen im Massenspektrum zeigen ein der natürlichen Isotopenverteilung entsprechendes Fingerprint. Das Molekülion verliert im Massenspektrographen die Carboxymethylgruppe und kommt bei den entsprechenden Massenzahlen mit mittlerer Intensität. Das verbleibende Gerüst spaltet weiter Kohlenmonoxid ab und geht

Tabelle 7 Natürliche Isotopenverteilung von Nickel

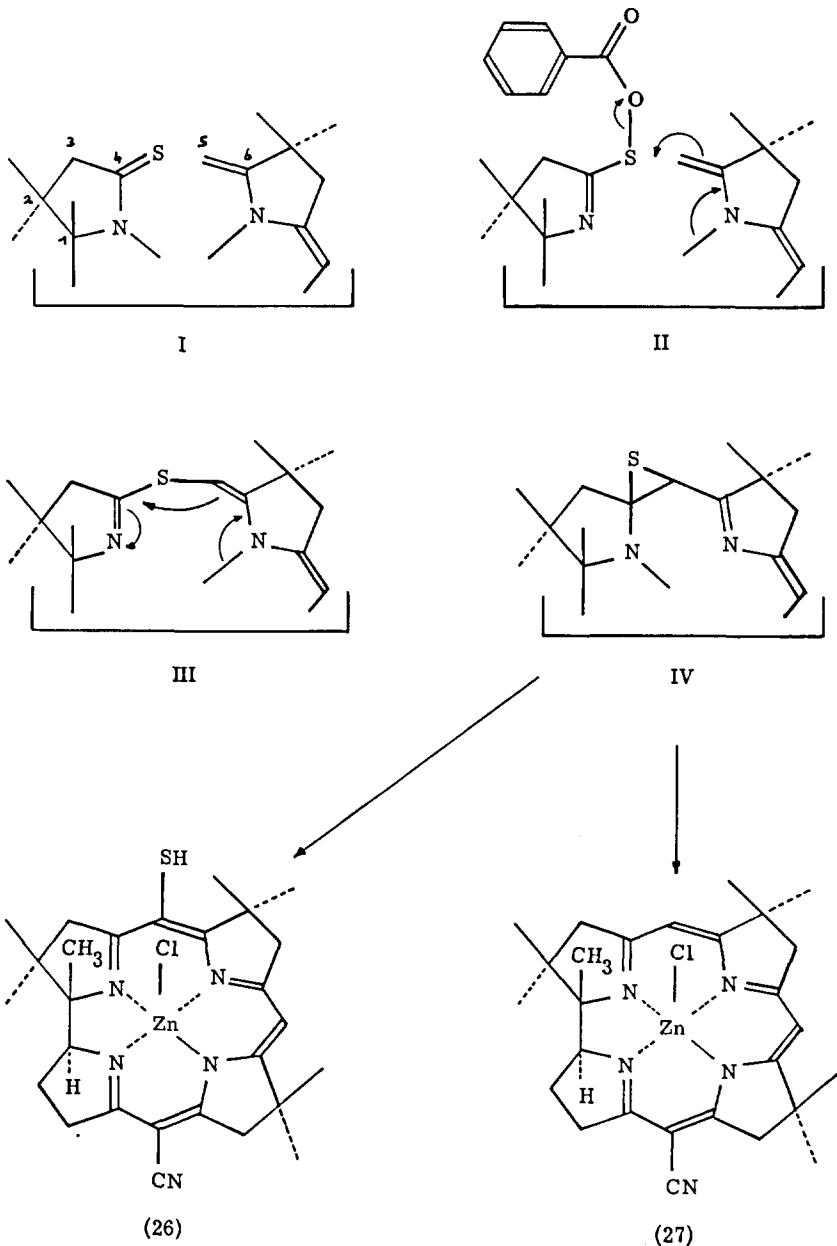
Kerne	prozentualer Anteil
Ni ⁵⁸	67,8 %
Ni ⁶⁰	26,2 %
Ni ⁶¹	1,2 %
Ni ⁶²	3,7 %
Ni ⁶⁴	1,1 %

damit in einen unsubstiierten corrinoiden Nickel-Komplex über. Dazu lässt sich noch die für methylierte corrinoide Verbindungen typische Methylgruppenabspaltung beobachten. Bei kleineren Massen erscheinen die Spaltstücke Kohlendioxid und Kohlenmonoxid mit sehr intensiven Piks.

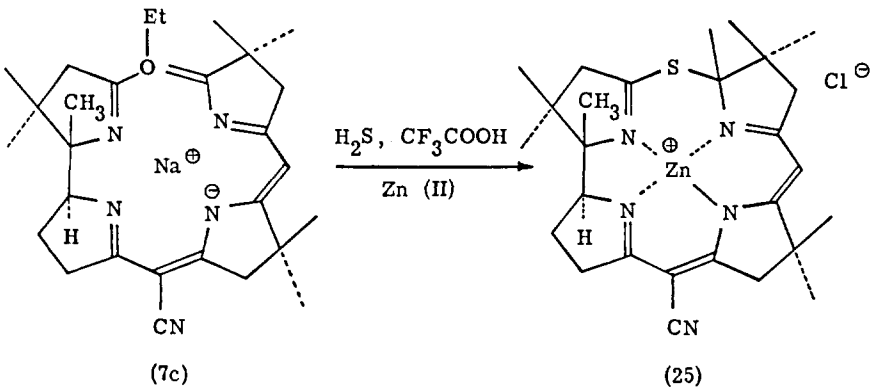
C) Synthese eines metallfreien Corrins

Verschiedene Eigenschaften eines metallfreien Corringerüsts wären von allgemeinem Interesse, darunter die Struktur des Ultraviolettpektrums, insbesondere hinsichtlich der Erklärung der entsprechenden Spektren der corrinoiden Metallkomplexe. Da aber eine Entfernung der zentralen Metallkationen aus verschiedenen Corrin-Komplexen nicht zum Ziel führte [12] [14], war man gezwungen einen neuen Weg einzuschlagen. Auf die Koordinationswirkung eines zentralen Metallkations konnte aber nicht verzichtet werden, da sie benötigt wird, um die beiden reaktionsfähigen Stellen in eine richtige sterische Lage zueinander zu bringen, was dann zum Ringschluss des Makrocyclus führen kann. Der neue Weg bestand im Aufbau eines Zink-corrins, aus dem dann nachträglich das zentrale Zinkion leichter zu entfernen wäre. Ein solches Zink-corrin liess sich aber nach der Methode der baseninduzierten Cyclisierung nicht herstellen [15], da die entsprechenden praecorrinoiden Zink-Komplexe nicht cyclisierbar waren. Es musste also ein neues Verfahren gesucht werden, nach welchem auch Zink-corrine hergestellt werden können. Zur Anwendung gelangte ein in unserem Laboratorium entwickeltes neuartiges Kondensationsprinzip zum Aufbau vinyloger Amidinsysteme [16]. Eine analoge Anwendung dieses Prinzips führte primär zur Herstellung eines praecorrinoiden Zink-Komplexes, welcher als cyclisierbare funktionelle Gruppen ein Thiolactam im Ring A und eine exocyclische Doppelbindung im Ring D besitzen muss (vergleiche I im Schema 4). Anschliessend wurden die beiden Kohlenstoffatome C-4 und C-5 (vergleiche I im Schema 4) über eine Schwefelbrücke verknüpft (vergleiche III im Schema 4), und das resultierende makrocyclische System über ein hypothetisches Zwischenprodukt IV (vergleiche Schema 4) zum Zink-Komplex (26) isomerisiert, bzw. zum Zink-Komplex (27) entschweifelt. Diese neuartige Cyclisationsmethode zur Herstellung von Corrinen lässt sich auch am labilen Zink(II)-Komplex durchführen.

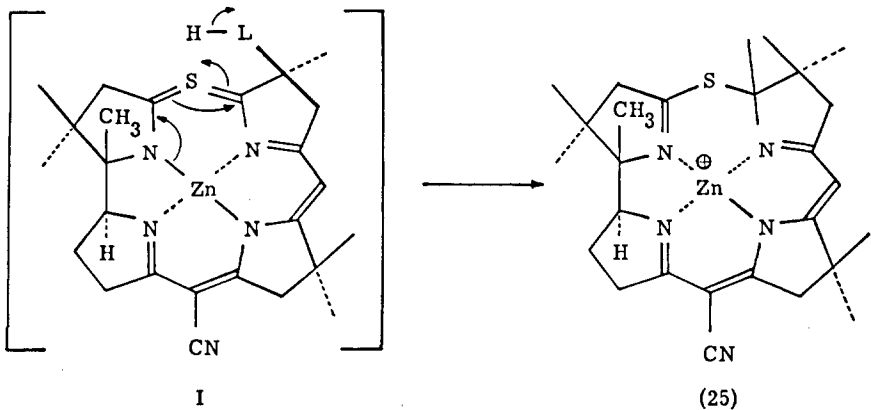
Behandelt man das tetracyclische Natriumsalz (7c) in einer säurekatalysierten Reaktion mit flüssigem Schwefelwasserstoff, und wird das dabei erhaltene Thiolactam als Zink-Komplex isoliert, erhält man den gelben schön kristallisierenden Zink-Komplex (25). Dieser liegt in einer geschlossenen makrocyclischen Form vor, wie sich anhand des Kernresonanzspektrums (1CH_3 bei 1,98 ppm und nur ein Vinylproton) zeigen lässt. Es scheint, dass der primär entstehende hypothetische neutrale Zink-Komplex (I im Schema 5) auf Grund des stark nukleophilen



Schema 4



Schwefels cyclisiert (vergleiche Schema 5), wobei zur Neutralisation des entstehenden Carbanions ein Proton aus dem Lösungsmittel (Aethanol-Wasser) abstrahiert wird. Das positiv geladene cyclische Isomere (25) kann aber nicht mehr direkt als Ausgangsprodukt für die auf Schema 4 skizzierte Cyclisationsmethode gebraucht werden, da die erforderliche nukleophile exocyclische Doppelbindung nicht mehr vorhanden ist (vergleiche I und II im Schema 4). Es ist also nötig vor der oxydativen Schwefelverknüpfung der Ringe A und B, den cyclischen Zink-Komplex (25) zu öffnen oder ins Gleichgewicht mit dem offenen Isomeren zu bringen. Versetzt man den in Methylenchlorid gelösten cyclischen Zink-Komplex (25)



Schema 5

mit Trifluoressigsäure, so verändern sich die Banden im Ultraviolettpektrum (vergleiche Abbildung 15). Die dabei zu beobachtende Verschiebung der bathochromsten Bande nach längeren Wellenlängen zeigt, dass am Chromophor des Zink-Komplexes (25) eine Veränderung eingetreten ist. Da unter diesen Bedingungen der oxydative Ringschluss vorgenommen wird, und anschliessend die corrinoiden Zink-Komplexe (26) und (27) isoliert werden, liegt es nahe, dass die bathochrom verschobenen Banden in Abbildung 15 dem Ultraviolettpektrum des, eventuell protonisierten, offenen Isomeren des Zink-Komplexes (25) zukommen (vergleiche Schema 5).

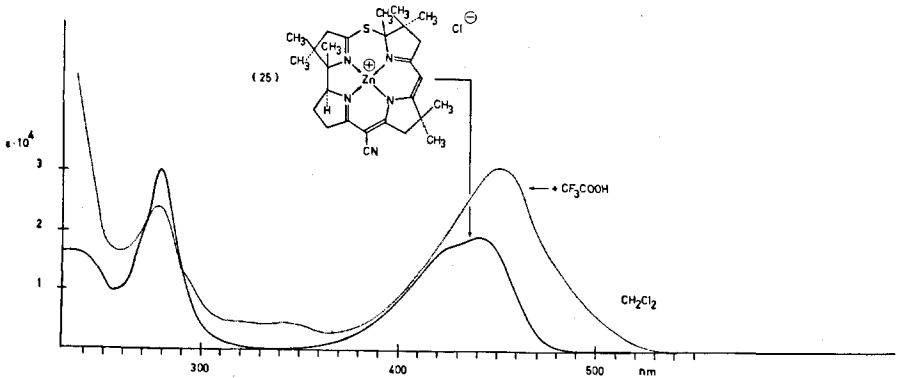


Abb. 15 Ultraviolettspektren des Zink-Komplexes (25) in neutralem und saurem Milieu
Lösungsmittel: Methylenchlorid

Das Ultraviolettspektrum des cyclischen, positiv geladenen Zink-Komplexes (25) in Feinsprit zeigt eine sehr intensive Hauptbande bei 275 m μ (4,49) und eine Doppelbande bei 416 m μ (4,26)/429 m μ (4,30). Im Infrarotspektrum erkennt man neben der intensiven Bande des konjugierten Nitrils bei 2200 cm⁻¹ mehrere intensive Banden zwischen 1500 und 1600 cm⁻¹. Da keine intensive Bande bei mehr als 1600 cm⁻¹ auftritt, ist keine Iminoesterfunktion in der neuen Molekel mehr vorhanden, und die Abwesenheit von Banden zwischen 800 und 900 cm⁻¹ ist ein Hinweis auf das Fehlen der exocyclischen Doppelbindung im Zink-Komplex (25).

Im Kernresonanzspektrum erkennt man zwischen 1,0 und 1,5 ppm sechs Singlette, die durch die sieben schon im Edukt vorhandenen Methylgruppen verursacht werden (vergleiche Abbildung 16). Bei 1,60 - 2,10 ppm erkennt man das Multipllett der beiden Wasserstoffatome an C-18 und eine Methylgruppe bei 1,98 ppm, welche der neuen angulären Methylgruppe an C-6 entspricht. Die chemische Verschiebung dieser neuen Methylgruppe gegen tieferes Feld entspricht ungefähr den erwarteten Werten, da das Zentrum, an welchem sich die neue Methylgruppe befindet, sowohl durch Stickstoff als auch durch Schwefel substituiert ist. Da zusammen mit diesem neuen Methylsignal bei 5,01 ppm nur ein Vinylproton auftaucht, muss man annehmen, dass der vorhandene Zink-Komplex (25) mit über den Schwefel geschlossenem Makrocyclus vorliegt. Eine derart geschlossene Form verlangt aber das Auftreten eines zusätzlichen AB-Systems hervorgerufen durch die Wasserstoffatome an C-8. Tatsächlich sind zwischen 2,3 - 3,3 ppm zwei AB-Systeme erkennbar, wobei das andere AB-System das Resonanzsignal der Wasserstoffatome an C-3 darstellt. Daneben lässt sich noch ein fein aufgespaltenes Singlett bei 2,85 ppm erkennen, das durch die Methylenwasserstoffe an C-13, also im Ring C, gebildet wird. die beiden Wasserstoffatome an C-17 erscheinen als Multipllett, versteckt unter den Signalen der andern allylischen Protonen. Ferner ist noch das anguläre Wasserstoffatom an C-19 als triplettoid verbreiter-tes Multipllett bei 3,83 ppm erkennbar.

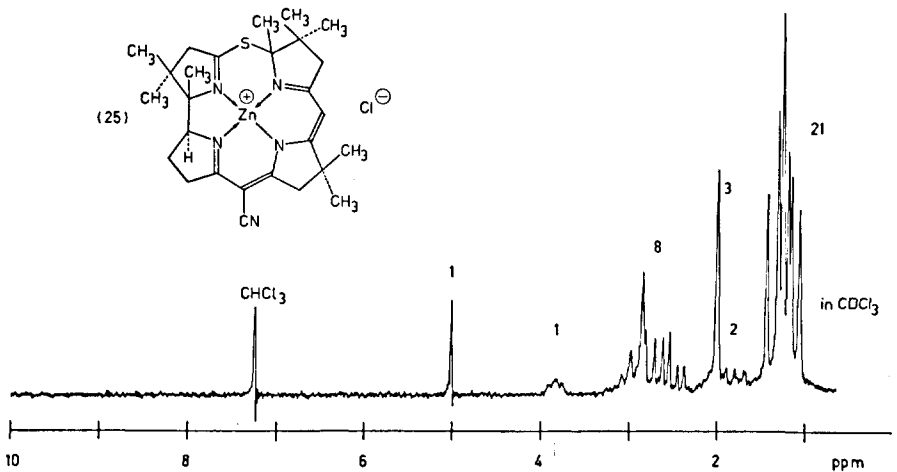


Abb. 16 Kernresonanzspektrum des Zink-Komplexes (25)

Durch den über eine Schwefelbrücke zustandegewonnenen Ringschluss wird ein neues Chiralitätszentrum an C-6 hergestellt. Bei den gebrauchten Edukten waren die Ringe A und D immer trans verknüpft, so dass die bis jetzt erhaltenen Verbindungen immer in Form eines trans Racemates vorlagen. Wird der

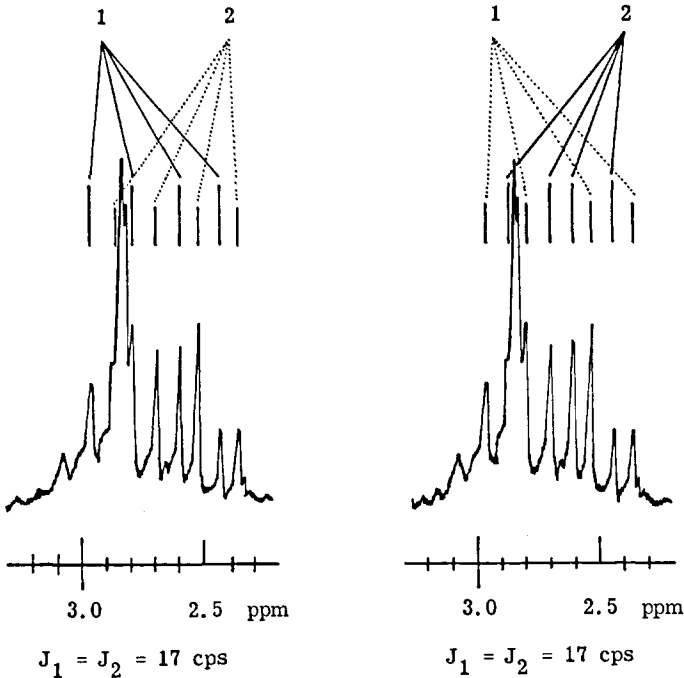


Abb. 17 Allylische Wasserstoffatome im Kernresonanzspektrum des Zink-Komplexes (25)

schon erwähnte Ringschluss nun nicht stereospezifisch durchgeführt, muss ein Gemisch von zwei diastereomeren Enantiomerenpaaren entstanden sein, wobei die Kernresonanzspektren der beiden Racemate nicht deckungsgleich sein können. Da aber das Kernresonanzspektrum des isolierten Zink-Komplexes (25) besonders die Signale in der Region der allylischen AB-Systeme und der neuen Methylgruppe bei 1,98 ppm als schöne Singlette erscheinen und keine Signale eines nicht ganz deckungsgleichen analogen Spektrums zeigen, liegt die Annahme nahe, dass der

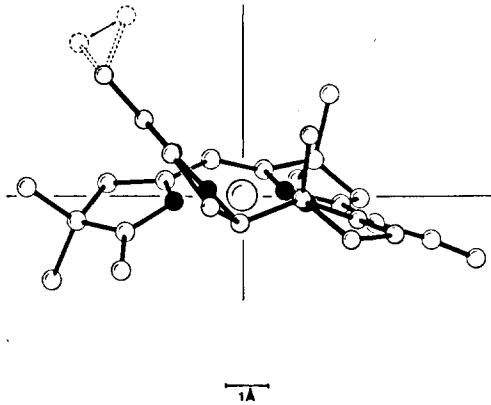
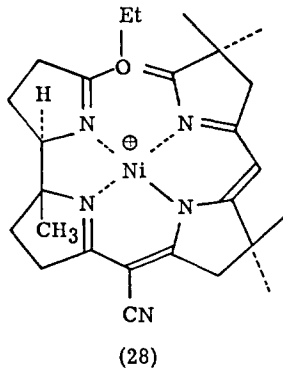


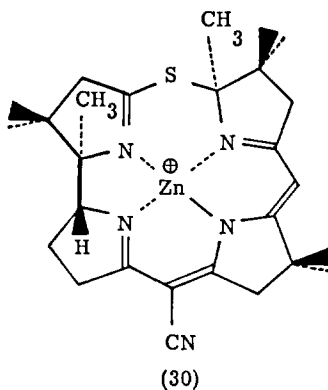
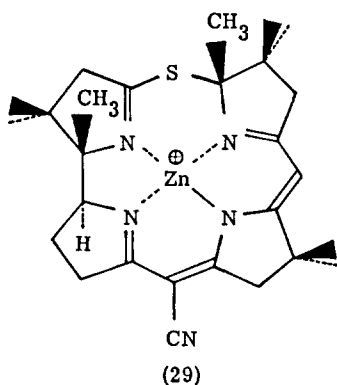
Abb. 18 Röntgenanalyse des praeocorrinoiden Nickel-Komplexes (28)

Makroring im isolierten Zink-Komplex (25) über die Schwefelbrücke stereospezifisch geschlossen vorliegt (vergleiche Abbildung 17). Da eine Röntgenanalyse des praeocorrinoiden Nickel-Komplexes (28) ^[35] verfügbar ist, lässt sich auch eine



Abschätzung der relativen Stereochemie am neu eingeführten Chiralitätszentrum an C-6 machen. Der Nickel-Komplex (28) ist ein tetrahedral deformierter quadratischer Komplex, wobei der Ring A mit dem isolierten Iminoester leicht aus der Ebene der drei übrigen miteinander in Konjugation stehenden Stickstoffatome

herausragt (vergleiche Abbildung 18). Nimmt man nun im primär entstehenden offenen Isomeren des Zink-Komplexes (25) ähnliche Verhältnisse an, so sieht man, dass beim nukleophilen Angriff des Schwefels am Zentrum C-6 die dabei neu entstehende Methylgruppe nach unten gedrückt wird. Sie ragt damit auf der gleichen Seite des Makrocyclus hinaus wie die anguläre Methylgruppe an C-1 im Zink-Komplex (25), resp. das angeuläre Wasserstoffatom an C-1 im Nickel-Komplex (28). Damit erhält man also ausgehend von einem trans Racemat und bei Annahme eines stereospezifischen Ringschlusses im kristallisierten Zink-Komplex (25) analog der im Nickel-Komplex (28) gezeigten Anordnung die beiden zueinander enantiomeren Zink-Komplexe (29) und (30).



Das Kernresonanzspektrum des racemischen Zink-Komplexes (25) zeigt, wie schon weiter vorne erwähnt, zwei AB-Systeme bei den Signalen der allylischen Wasserstoffatome. Ein Versuch die einzelnen Piks einem bestimmten AB-System zuzuordnen scheidet. Es ergeben sich zwei verschiedene Anordnungsmöglichkeiten mit gleich grossen Kopplungskonstanten ($J = 17$ cps) (vergleiche Abbildung 17), von denen bis jetzt keine mit Sicherheit als die richtige bezeichnet werden kann.

Im Massenspektrum lässt sich bei den entsprechenden Massenzahlen eine Pikgruppe für das Molekülion minus einem Wasserstoff erkennen. Da Zink nicht monoisotop ist (vergleiche Tabelle 8), lässt sich das Zentralkation nicht nur anhand der Gesamtmasse feststellen, sondern auch an der charakteristischen Pikfolge, welche die natürliche Isotopenverteilung von Zink reflektiert^[34]. Eine sehr intensive Pikgruppe ist bei den Massen 384-390 zu erkennen (base peak),

Tabelle 8 Natürliche Isotopenverteilung von Zink

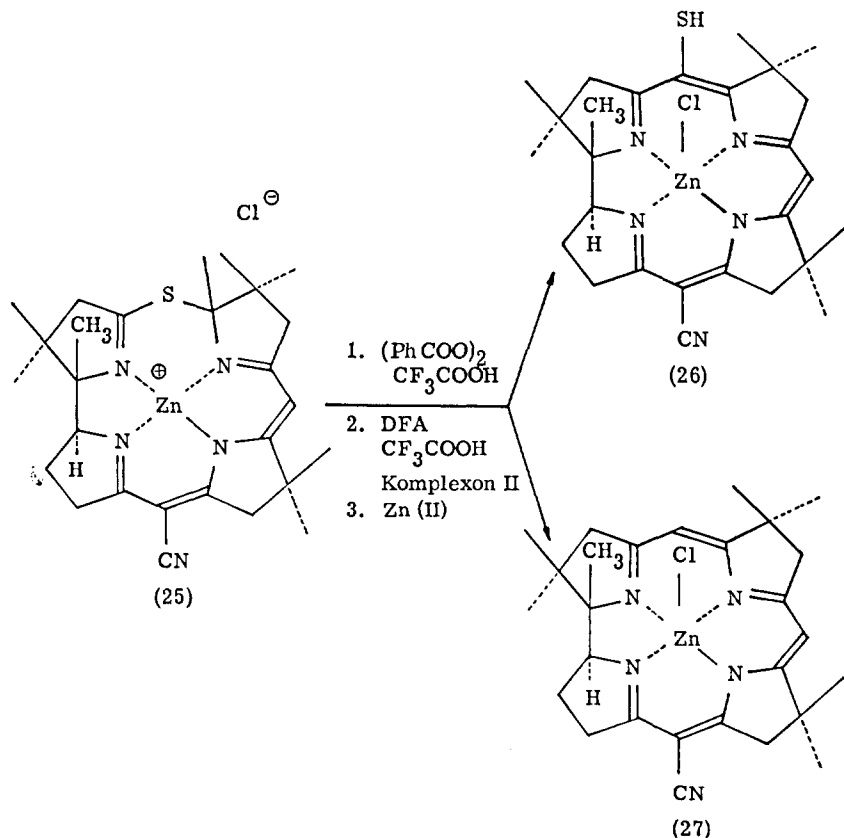
Kern	prozentualer Anteil
Zn ⁶⁴	48,87 %
Zn ⁶⁶	27,62 %
Zn ⁶⁷	4,12 %
Zn ⁶⁸	18,71 %
Zn ⁷⁰	0,69 %

welche einem tricyclischen Zink-Komplex zuzuordnen ist, der aus dem Molekülion durch Abspaltung des ganzen Ringes A und eines Wasserstoffs entstanden ist. Die Abspaltung des ganzen Ringes A wurde schon früher bei schwer cyclisierbaren praecorrinoiden Komplexen der Metalle Kobalt, Kupfer und Lithium sowie beim freien offenen Liganden beobachtet. Das Massenspektrum des Zink-Komplexes (25) zeigt weiterhin die für alle methylierten Corrine zu beobachtende Methylgruppenabspaltung.

Die Elektrophorese bei den beiden pH 7,0 und 10,0 zeigt, dass das gelbe Ligandgerüst als einfach geladenes Kation in Form des Zink-Komplexes wandert. Als negatives Gegenion wurde immer Chlorid verwendet. Das dünnschichtchromatographische Verhalten deutet ebenfalls auf einen positiv geladenen Zink-Komplex hin.

Versetzt man den in Methylenchlorid gelösten Zink-Komplex (25) mit Dibenzoylperoxid und Trifluoressigsäure, erhält man eine bis jetzt noch nicht isolierte Verbindung, die noch kein corrinoides Ultraviolettpektrum zeigt. Eine weitere Behandlung mit N,N-Dimethylformamid, Aethylendiamintetraessigsäure und Trifluoressigsäure mit anschliessend ausgeführter Nachkomplexierung mit Zinkionen führt zu einem Gemisch zwischen den beiden corrinoiden Zink-Komplexen (26) und (27), wobei der noch den Schwefel enthaltende Zink-Komplex (26) in bedeutend grösserer Ausbeute anfällt als der bereits entschwefelte Zink-Komplex (27) (vergleiche Schema 4). Wir nehmen an, dass die Trifluoressigsäure das Edukt (25) mit dem entsprechenden Thiolactam (vergleiche I im Schema 4) ins Gleichgewicht setzt, dieses durch Dibenzoylperoxid^[36]^[37] zum O-Benzoyl-S-oxid oxydiert wird (vergleiche II im Schema 4), und letzteres zur Methylidengruppe des Ringes B die

Schwefelbrücke schlägt (III im Schema 4). Die Behandlung mit *N,N*-Dimethylformamid, Aethylendiamintetraessigsäure und Trifluoressigsäure bewirkt die Ringkontraktion über die hypothetische Episulfidzwischenstufe (IV im Schema 4), wobei durch Isomerisierung resp. Entschwefelung die corrinoiden Verbindungen (26) und (27) entstehen. Dabei scheint intermediär eine Dekomplexierung einzutreten, da bei Zugabe von Zinkionen zur trifluoressigsäuren *N,N*-Dimethylformamidlösung und Weglassen der Aethylendiamintetraessigsäure unter sonst gleichen Bedingungen im Ultraviolettpektrum keine Ausbildung des Corrinchromophors zu beobachten ist. Eine analoge Behandlung ohne Zinkionen und ohne Aethylendiamintetraessigsäure führte spektroskopisch zu schlechten Ausbeuten, während eine Zugabe von Aethylendiamintetraessigsäure zum Reaktionsgemisch unter sonst gleichen Bedingungen gute spektroskopische Ausbeuten des gebildeten Corrinchromophors erkennen lässt. Nach der chromatographischen Auftrennung des Reaktionsgemisches konnten die kristallinen Zink-Komplexe (26) und (27) isoliert und charakterisiert werden. Die Tatsache, dass im Verlauf dieser oxydativen



Umlagerung der Schwefel vom Kohlenstoffatom C-4 im Zink-Komplex (25) zum Kohlenstoffatom C-5 im Zink-Komplex (26) wandert sowie das Auftreten von bereits entschwefeltem Produkt (27) zeigt, dass die Annahme des hypothetischen Zwischenproduktes mit einer Episulfidstruktur (IV im Schema 4) gut begründet ist.

Das Ultraviolettspektrum des Zink-Komplexes (26) zeigt das für Corrine charakteristische Auftreten von drei Hauptbanden, wobei im vorliegenden Fall die drastische bathochrome Verschiebung vor allem der langwelligsten Bande gegenüber dem an C-5 unsubstituierten Zink-Komplex (27) auffällt. Es liegt nahe diese bathochrome Verschiebung der an C-5 sitzenden Mercaptogruppe zuzuschreiben (vergleiche Tabelle 9). Wird der Zink-Komplex (26) in Substanz und unter Luftausschluss auf 285°C geheizt, so zeigt ein anschliessend aufgenommenes

Tabelle 9 Hauptbanden in den Ultraviolettspektren der corrinoiden Zink-Komplexe (26) und (27)

Komplex	Banden im Ultraviolettspektrum (in Feinsprit aufgenommen)		
5-Mercapto-zink-corrin-chlorid (26)	263(4, 31)	324(4, 41)	550(4, 29)
5-H-zink-corrin-chlorid (27)	260(4, 28)	316(4, 43)	502(3, 95/ Schulter)

Die Wellenlängen sind in μ , die Intensitäten in $\log \mathcal{E}$ (eingeklammerte Werte) angegeben.

Ultraviolettspektrum nicht mehr die Banden des roten Eduktes (26), sondern es erscheint das Spektrum des orangen entschwefelten Zink-Komplexes (27). Die Entfernung des Schwefel aus der Molekel lässt sich also thermisch bewerkstelligen. Im Infrarotspektrum sind neben der intensiven Bande des konjugierten Nitrils bei 2200 cm^{-1} keine für die Molekel besonders charakteristischen Banden vorhanden. Die schwache Streckschwingung für die S-H Bindung ist in 2,5 prozentigen Lösungen in Chloroform nicht zu finden. Dass der Schwefel aber dennoch vorhanden ist, zeigt neben dem Ultraviolettspektrum die Mikroanalyse, in welcher 5,75 % Schwefel (berechnet 5,71 %) gefunden werden. Da das dünn-schichtchromatographische

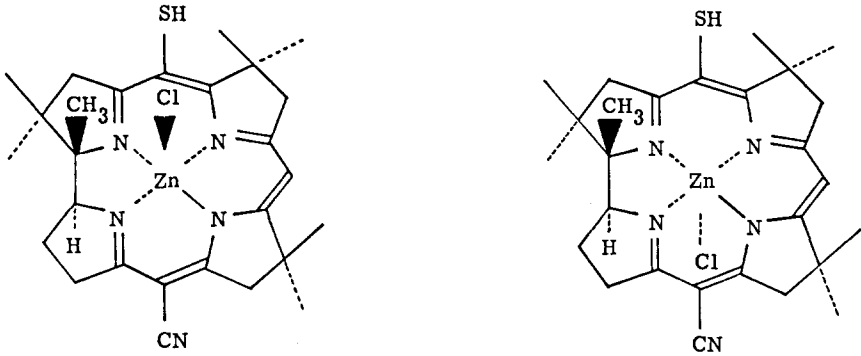


Abb. 19 Zwei Diastereomere des Zink-Komplexes (26)

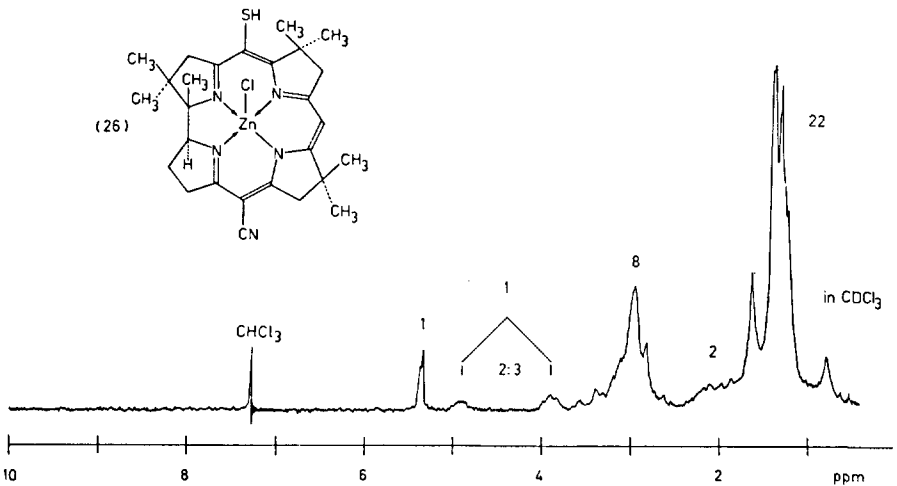


Abb. 20 Kernresonanzspektrum des Zink-Komplexes (26)

Verhalten des Zink-Komplexes (26) auf einen neutralen Komplex hindeutet, ist man gezwungen einen pentakoordinierten, tetragonal pyramidalen Komplex mit einem Chloro-Liganden in der apicalen Position zu formulieren. Damit ist man

aber gezwungen zwei diastereomere Enantiomerenpaare zu formulieren (vergleiche Abbildung 19), je nach dem auf welcher Seite der apicale Chloro-Ligand herausragt. Im Kernresonanzspektrum des kristallinen Zink-Komplexes (26) lässt sich ebenfalls erkennen, dass der vorliegende Zink-Komplex ein Gemisch von zwei Racematen ist (vergleiche Abbildung 19 und 20), die im Verhältnis von ca. 2:3 vorhanden sind. Zwischen 0,6 und 1,8 ppm sieht man die Signale der sieben Methylgruppen und des Mercaptoprotone, wobei sich letzteres bis jetzt noch nicht genau zu einem der Singlette zuordnen lässt. Bei sehr hohem Feld befindet sich ein singlettoides Signal, welches dem Resonanzsignal der angulären Methylgruppe an C-1 aus einem der beiden Racemate entspricht. Das entsprechende Signal des andern Racemates lässt sich leider nicht genau zuordnen. Bei 1,80 - 2,40 ppm sind die zwei Methylenwasserstoffe an C-17 als Multiplett zu erkennen. Bei 2,50-3,65 ppm erscheint ein Multiplett, welches den acht allylischen Wasserstoffatomen im Ligandgerüst entspricht. Bei 3,90 und 4,90 ppm lassen sich nun gut zwei Multiplette im Verhältnis von ca. 2:3 feststellen, die durch die angulären Wasserstoffatome an C-19 aus den beiden Racematen (vergleiche Abbildung 19) gebildet werden. Das verbreiterte Signal für das olefinische Proton an C-10 ist ebenfalls aus zwei bei fast gleichem Feld erscheinenden Resonanzsignalen der entsprechenden Vinylprotonen aus den beiden Racematen zusammengesetzt. Im Kernresonanzspektrum sollte aber der Unterschied der chemischen Verschiebung zwischen entsprechenden Wasserstoffatomen der beiden Racemate nicht für alle Protonen gleich gross sein. Während das Wasserstoffatom an C-19 und die Methylgruppe an C-1 je nach Lage der apicalen Liganden ungefähr koaxial oder antikoaxial zu stehen kommen, was einen grossen Unterschied in der chemischen Verschiebung hervorrufen sollte, hat die jeweilige Lage des apicalen Chloro-Liganden keinen derart drastischen Einfluss auf das Wasserstoffatom in Stellung 10, was in diesem Falle einen kleineren Unterschied in der chemischen Verschiebung der entsprechenden Resonanzsignale ergeben sollte. Ein entsprechendes Verhalten lässt sich leicht im Kernresonanzspektrum des Zink-Komplexes (26) nachweisen (vergleiche Abbildung 20). Während der Unterschied der chemischen Verschiebung für das anguläre Wasserstoffatom an C-19 1,0 ppm beträgt, erhält man beim vinylischen Wasserstoffatom in Stellung 10 einen Unterschied von nur 0,02 ppm.

Im Massenspektrum des Zink-Komplexes (26) erkennt man eine Pikgruppe mit mittlerer Intensität, welche dem makrocyclischen Zink-corrin-Komplex (27) entspricht. Das ursprüngliche Molekül erscheint also ohne den Schwefel in

Stellung 5 [48]. Das ist weiterhin nicht verwunderlich, denn anhand von ultraviolett-spektroskopischen Versuchen konnte ja gezeigt werden, dass der Schwefel thermisch aus der Molekel entfernt werden kann. Die schwefelhaltigen Spaltstücke erscheinen bei kleineren Massen in Form von Schwefelwasserstoff, dem HS-Ion und elementarem Schwefel. Interessanter ist, dass sogar unter massenspektroskopischen Bedingungen ein pentakoordinierter, tetragonal pyramidaler Zink-Komplex stabil ist. Im Gegensatz zu den Kobalt-corrinen, bei welchen nie die axialen Liganden im Molekülion miterscheinen, bleibt hier der apicale Chloro-Ligand fest mit der übrigen Molekel verbunden. Dass wirklich der pentakoordinierte Zink-Komplex (27) im Massenspektrum vorhanden ist, lässt sich nicht nur anhand der Gesamtmasse, sondern auch an der beobachteten Isotopenverteilung beweisen. Dabei lässt sich durch die charakteristische Isotopenverteilung von Chlor das Vorhandensein dieses Atoms im Molekülion ableiten (vergleiche Tabelle 10 und 11). Die für den Zink-Komplex (27) zu erwartende Isotopenverteilung des Molekülions (Massen 527-534) wurde auf Grund der natürlichen Isotopenverteilung der daran beteiligten Elemente berechnet. Man vernachlässigte dabei die Anteile der Isotopen H^2 , N^{15} und Zn^{70} (vergleiche Tabelle 10 und 11).

Tabelle 10 Natürliche Isotopenverteilung der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Chlor und Zink^[34]

Kerne	prozentualer Anteil
H^1	99,984 %
H^2	0,0156% (wird vernachlässigt)
C^{12}	98,892 %
C^{13}	1,108 %
N^{14}	99,64 %
N^{15}	0,36 % (wird vernachlässigt)
Cl^{35}	75,4 %
Cl^{37}	24,6 %
Zn^{64}	48,87 %
Zn^{66}	27,62 %
Zn^{67}	4,12 %
Zn^{68}	18,71 %
Zn^{70}	0,69 % (wird vernachlässigt)

Wie die in Tabelle 11 zusammengefassten Resultate der Berechnungen zeigen, lässt sich eine schöne Uebereinstimmung der berechneten und der im Massenspektrum gemessenen Intensitäten feststellen. Ein solcher Vergleich lässt sich noch stark verbessern, indem einerseits keine Vernachlässigungen gemacht werden, und wenn andererseits die Messungen aus mehreren Massenspektren der gleichen Verbindung berücksichtigt würden. Im vorliegenden Fall stammen die gemessenen Werte nur aus einem einzigen Massenspektrum. Im weiteren sind

Tabelle 11 Resultate der Berechnung der Isotopensequenz für die Massen 527-534 des Zink-Komplexes (26)

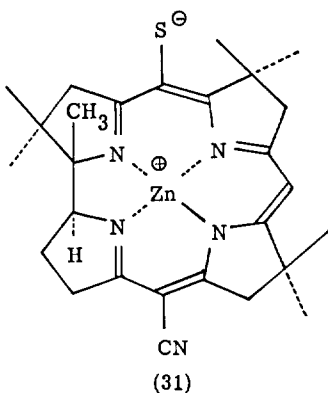
Bruttoformel der zu berechnenden Molekel: $C_{27}H_{34}N_5Cl Zn$

Masse	Pik	Prozentualer Anteil berechnete Werte	Prozentualer Anteil im Massenspektrum gemessene Werte
527	M	100 %	100 %
528	M+1	29,7 %	36 %
529	M+2	98,1 %	94 %
530	M+3	38,0 %	40 %
531	M+4	68,2 %	62 %
532	M+5	22,2 %	24 %
533	M+6	19,0 %	17 %
534	M+7	4,7 %	4 %

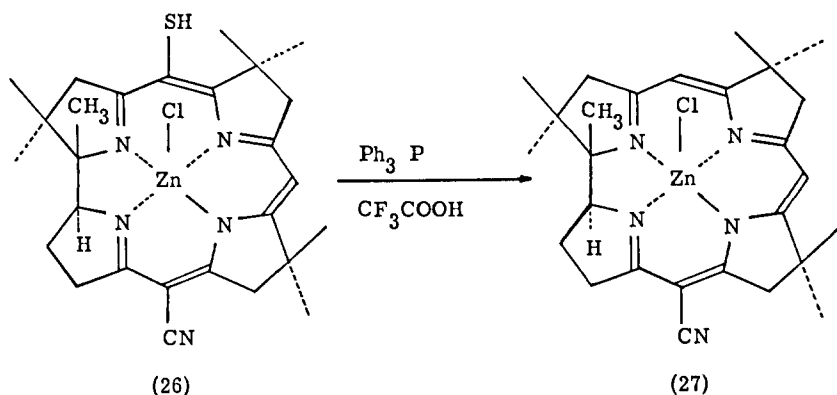
im Massenspektrum noch die Pikgruppen derjenigen Komplexe zu erkennen, die einerseits durch eine Chlor- andererseits durch eine Chlorwasserstoffsäureabspaltung aus der entschweiften Molekel entstanden sind. Daneben kann auch noch die charakteristische Methylgruppenabspaltung der methylierten Corrine beobachtet werden. Bei den doppelt geladenen Komplexen erscheinen die Analoga zu allen oben genannten Komplexen bei halben Massenzahlen. Man kann den doppelt geladenen pentakoordinierten entschweiften Zink-Komplex (26), sowie die doppelt geladenen, durch Chlorid- und Chlorwasserstoffsäureabspaltung, entstandenen Zink-

corrin-Komplexe erkennen. Endlich muss noch angeführt werden, dass keine Abspaltung des ganzen Ringes A sichtbar ist, was neben anderem auch ein Hinweis auf die corrinoid, makrocyclische Struktur des Zink-Komplexes (26) ist.

Trotzdem das Verhalten des roten Zink-Komplexes (26) auf der Dünnschichtplatte auf einen neutralen Komplex hindeutet, lässt sich das Stehenbleiben des gleichen Komplexes in der Elektrophorese bei den pH 7,0 und 10,0 nicht ebenfalls auf den neutralen Charakter des Komplexes zurückführen. Der entschwefelte Zink-Komplex (27) zeigt auf der Dünnschichtplatte ebenfalls das Verhalten eines neutralen Komplexes, unter den genau gleichen elektrophoretischen Bedingungen, bei welchen der Zink-Komplex (26) nicht wandert, bewegt sich aber der entschwefelte Zink-Komplex (27) als einfach geladenes Kation um 4 cm gegen die Kathode. Es ist daher besser anzunehmen, dass beide Zink-Komplexe in der Elektrophorese bei den pH 7,0 und 10,0 primär den apicalen Chloro-Liganden abspalten, und damit zu einfach geladenen Kationen werden. Während nun der durch eine Mercaptogruppe substituierte, rote Zink-Komplex (26) die Möglichkeit hat das saure Mercaptoproton abzuspalten und in ein, in der Elektrophorese nicht wanderndes, Zwitterion (31) überzugehen, besitzt der orange Zink-Komplex (27) diese Möglichkeit nicht, und wandert folglich als einfach geladenes Kation gegen die Kathode.



In einer glatt verlaufenden Reaktion lässt sich der rote Zink-Komplex (26) durch eine säurekatalysierte Entschwefelung mit Triphenylphosphin in den orangenen Zink-Komplex (27) überführen. Nach einer chromatographischen Abtrennung der Phosphine aus dem Reaktionsgemisch erhält man den schön kristallisierenden ent-



schwefelten Zink-Komplex (26) in 86 % Ausbeute. Der auf diesem Weg erhaltene entschwefelte Zink-Komplex (27) war mit dem orangen Nebenprodukt aus der vorangegangenen Reaktion identisch (vergleiche Schema 4).

Im Ultraviolettpektrum zeigt sich wiederum die für Corrine typische Aufteilung des Spektrums in drei Hauptbanden, dabei sind aber im Vergleich zum roten Zink-Komplex (26) alle Banden hypsochrom verschoben (vergleiche Tabelle 9). Die Abwesenheit des Schwefels liess sich durch eine Mikroanalyse, in welcher kein Schwefel nachgewiesen werden konnte, beweisen. Im Infrarotspektrum erkennt man die intensive Streckschwingung des konjugierten Nitrils bei 2200 cm^{-1} . Im Kernresonanzspektrum (vergleiche Abbildung 21) des Zink-corrin-chlorids (27) zeigt sich von neuem das Auftreten von α - und β -Chloro-Komplexen im kristallinen Zink-Komplex (27). Das Vorhandensein eines Gemisches führt also auch hier, wie schon bereits beim roten Zink-Komplex (26), zur Annahme eines pentakoordinierten Zink-Komplexes mit einem fünften Chloro-Liganden in der apicalen Position. Wie aus dem Spektrum ersichtlich ist, beträgt das Gemischverhältnis in diesem Fall ungefähr 1:4. Bei 0,90 und 1,16 ppm sind die singlettoiden Signale der angulären Methylgruppe an C-1 aus den beiden Racematen ersichtlich. Das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Signalen beträgt ungefähr 1 : 4,2. Bei 1,17 - 1,60 ppm erscheinen die Signale der übrigen sechs Methylgruppen am Corringerrüst. Das Multiplett bei 1,60 - 2,40 ppm entspricht den Signalen der Methylenwasserstoffe an C-18. Ein weiteres Multiplett, welches durch die acht allylischen Wasserstoffe hervorgerufen wird, ist bei 2,50 - 3,35 ppm zu erkennen.

Bei 3,80 und 4,90 ppm sind zwei weitere Multiplette ersichtlich, welche durch die Resonanzsignale der angulären Wasserstoffe an C-19 gebildet werden. Das Verhältnis dieser beiden Multiplette beträgt in diesem Fall ungefähr 1 : 4. Bei 5,33 und 5,36 ppm ist ferner ein singlettoides Signal erkennbar, das den beiden vinylicischen Wasserstoffen zuzuordnen ist. Da der apicale Chloro-Ligand die chemische Verschiebung der angulären Methylgruppe an C-1 und des angulären Wasserstoffs an C-19 stärker beeinflussen sollte als die Lage der Resonanzsignale der

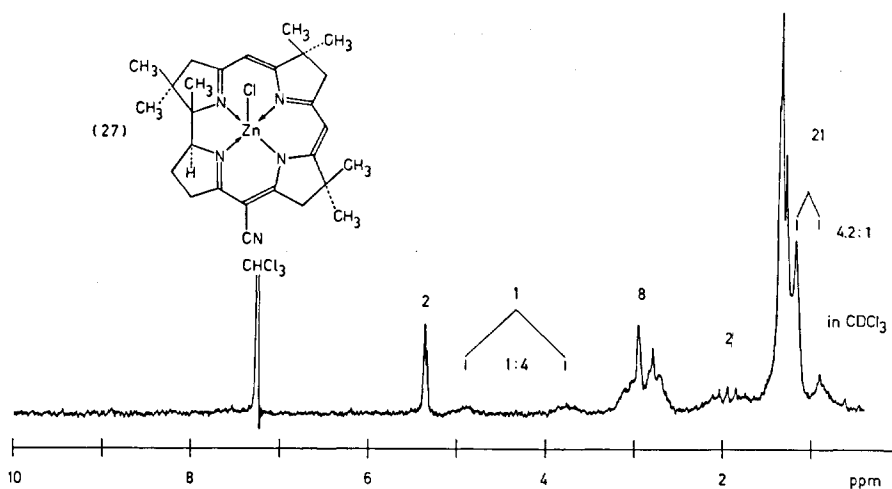


Abb. 21 Kernresonanzspektrum des Zink-Komplexes (27)

vinylicischen Protonen an C-5 und C-10, werden für die beiden Signale der angulären Methylgruppe resp. des angulären Wasserstoffs grössere Unterschiede in ppm-Einheiten erwartet als für die entsprechenden Signale der Vinylprotonen. Tatsächlich beträgt der Unterschied zwischen den beiden Signalen des angulären Wasserstoffs 1,1 ppm, bei der angulären Methylgruppe 0,26 ppm, und die Vinylprotonen erscheinen als singlettoides Signal. Es fällt auf, dass das Racemat mit der kleineren Konzentration im erhaltenen Gemisch, verglichen mit dem andern Racemat, die anguläre Methylgruppe an C-1 bei höherem, den angulären Wasserstoff an C-19 aber bei tieferem Feld zeigt. Dieses Verhalten kann wiederum auf Grund der Annahme eines pentakoordinierten, zwischen den Ringen A und D trans

verknüpften, Chloro-Komplexes erklärt werden. Greift man eines der vier Diastereomeren heraus, und nimmt es als β -Chloro-Komplex an, wobei es eine zum apicalen Chloro-Liganden koaxial ständige Methylgruppe an C-1 besitzen soll, so muss auf Grund der trans Verknüpfung zwischen den Ringen A und D das anguläre Wasserstoffatom an C-19 in eine antikoaxiale Lage zu stehen kommen (vergleiche Abbildung 22). Der apicale Chloro-Ligand verschiebt nun die Lage des Resonanzsignals der angulären Methylgruppe in eine bestimmte Richtung, während das antikoaxiale anguläre Wasserstoffatom bei umgekehrt verschobener Lage erscheint. Beim entsprechenden α -Chloro-Komplex (siehe Abbildung 22) werden folglich die Resonanzsignale des angulären Wasserstoffs und der angulären Methylgruppe ebenfalls gegenläufig aber jeweils in die andere Richtung verschoben. Das ergibt ein Verhalten im Kernresonanzspektrum, welches mit der Charakteristik des in Abbildung 21 gezeigten Kernresonanzspektrums übereinstimmt. Eine direkte Zuordnung der einzelnen Signale zu einem α - bzw. β -Chloro-Komplex lässt sich anhand der gemachten Ueberlegungen noch nicht mit Sicherheit bewerkstelligen.

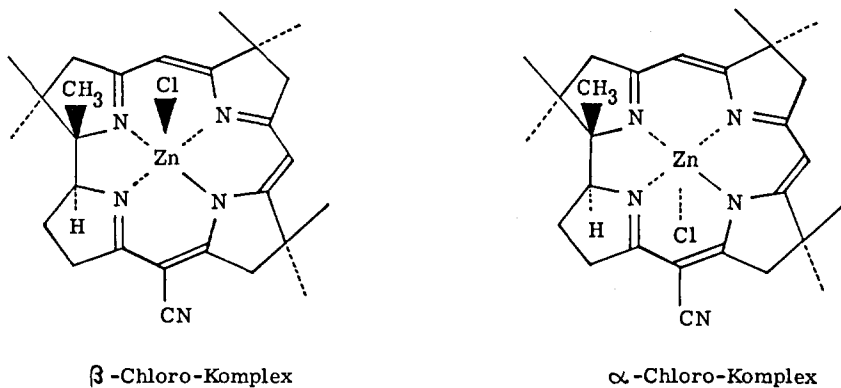


Abb. 22 Zwei Diastereomere des Zink-Komplexes (27)

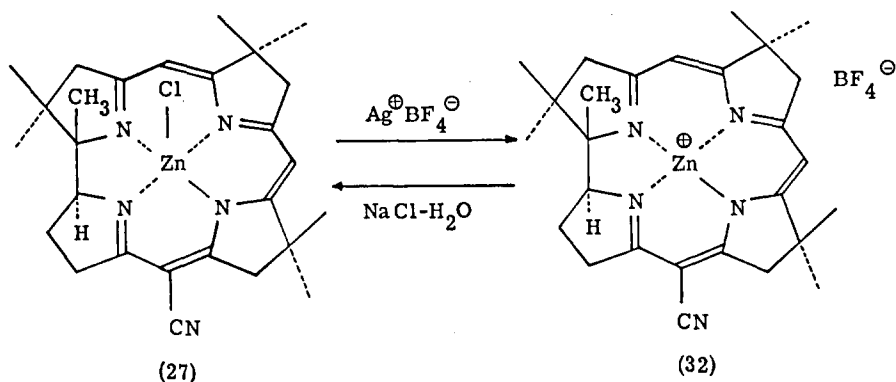
Das Massenspektrum des Zink-Komplexes (27) ist bis auf die nicht vorhandenen Piks für Schwefelwasserstoff, das HS-Ion und für den elementaren Schwefel mit dem Massenspektrum des Zink-Komplexes (26) identisch. Da der rote Zink-

Komplex (26), wie früher schon erwähnt, thermisch den Schwefel verliert, entspricht dieses Verhalten den Erwartungen. Immerhin zeigt die Abwesenheit der Piks mit schwefelhaltigen Bruchstücken, dass im vorliegenden Fall ein entschwefeltes Produkt charakterisiert wird. Das Molekülion ist also, wie beim Zink-Komplex (26), ein pentakoordiniertes Zink-corrin-chlorid, bei welchem das ans Zink gebundene Chlorid so fest im Molekülion verankert ist, dass es im Massenspektrum mit dem Zink-corrin zusammen als festgebundener Ligand erscheint.

Das dünn-schichtchromatographische Verhalten des orangen Zink-Komplexes (27) weist auf einen neutralen Zink-corrin-Komplex hin. Trotzdem läuft der gleiche Zink-Komplex (27) in der Elektrophorese bei den pH 7,0 und 10,0 als einfach geladenes Kation um 4 cm gegen die Kathode. Es scheint also, dass der apicale Chloro-Ligand unter den angewandten elektrophoretischen Bedingungen abdissoziiert wird.

Der Versuch das Chloridion durch das reine Gegenion Tetrafluorborat zu ersetzen, wobei das in Methylenchlorid gelöste Zink-corrin-chlorid mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Kaliumtetrafluorborat kräftig durchgeschüttelt wurde, scheiterte. Nach der Isolation erhielt man das tetragonal pyramidale Zink-corrin-chlorid zurück. Da das Tetrafluorboratanion keine Ligandaktivität mehr besitzt, wäre beim Gelingen eines derartigen Versuches ein quadratisch, planarer oder ein tetragonal pyramidaler Zink-corrin-Komplex zu erwarten gewesen, wobei im letzteren Fall eine Wassermolekel die apicale Position im Zink-Komplex besetzt hätte. Das Chlorid scheint aber als Ligand im Komplex zurückgehalten zu werden, und ist nicht nur ein anionoides austauschbares Gegenion zum positiv geladenen Zink-Komplex.

In einer Chloroformlösung lässt sich aber der apicale Chloro-Ligand mit Silberborfluorat entfernen. Dabei entsteht ein tetrakoordiniertes, positiv geladenes Zink-corrin mit Tetrafluorborat als anionoidem Gegenion. Als Nebenprodukt entsteht Silberchlorid, welches vor der Aufnahme eines Kernresonanzspektrums durch Filtration entfernt werden muss. Da man unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit arbeitete, darf angenommen werden, dass ein tetrakoordinierter Zink-Komplex vorliegt, welcher nach dem streng angewandten Hybridisierungsschema (siehe Seite 71) quadratisch, planar sein sollte. Der auf diese Weise hergestellte tetrakoordinierte Zink-Komplex (32) wurde nicht isoliert, d.h. die spektroskopischen Daten stammen von dem in Lösung hergestellten Zink-Komplex (32). Der kationoide Zink-corrin-Komplex (32) lässt sich durch einfaches Ausschütteln mit einer wässe-



rigen Natriumchloridlösung und Methylchlorid in den pentakoordinierten neutralen Zink-Komplex (27) zurückführen. Dabei kann das Edukt (27) nach der Planarisierung mit Silberborfluorat und der anschliessend ausgeführten Rückführung in 81 % Ausbeute kristallin erhalten werden.

Das Ultraviolettpektrum des Zink-Komplexes (32) in Chloroform zeigt eine dem pyramidalen Zink-Komplex (27) sehr ähnliche Bandenverteilung, ist aber im Gesamten etwas hypsochrom verschoben, was wohl auf die zentrale positive Ladung des Zink-Komplexes (32) zurückzuführen ist (vergleiche Tabelle 12). Im Infrarotspektrum lässt sich neben der intensiven Streckschwingung des konjugierten Nitrils bei 2205 cm^{-1} die breite Tetrafluoroboratbande des Gegenions bei 1060 cm^{-1} mit mittlerer Intensität erkennen. Im Kernresonanzspektrum (vergleiche Abbildung 23) erkennt man deutlich die Signale der sieben Methylgruppen bei 1,05-1,55 ppm. Bei 1,55 - 2,50 ppm sieht man das Multiplett der beiden Methylenwasserstoffe an C-18. Die acht allylischen Methylenprotonen erscheinen als Multiplett bei 2,60 - 3,25 ppm. Bei 4,26 ppm erkennt man das triplettoide Multiplett des angulären Wasserstoffs an C-19, und bei 5,50 bzw. 5,60 ppm sieht man deutlich die beiden Singlette der zwei olefinischen Wasserstoffe an C-5 und C-10. Da weder die Methylgruppe an C-1 noch das anguläre Proton an C-19 die aus dem Zink-Komplex (27) (vergleiche Abbildung 21) bekannten Charakteristiken für die Signale dieser Protonen zeigt, darf angenommen werden, dass im vorliegenden Fall ein tetrakoordinierter planarer Komplex vorliegt. Besonders schön sind in diesem Spektrum die beiden Vinylprotonen an C-5 und C-10 zu sehen, die im tetragonal pyramidalen Fall ein eher unerwartetes Resonanzsignal zeigten.

Tabelle 12 Hauptbanden in den Ultraviolettpektren der Zink-Komplexe (27) und (32)

Komplex	Hauptbanden in den Ultraviolettpektren (in Chloroform aufgenommen)			
tetrakoordinierter Zink-Komplex (32)	262(4, 33)	319(4, 44)	483(4, 12)	503(4, 07/Schulter)
pentakoordinierter Zink-Komplex (27)	262(4, 25)	323(4, 39)	496(4, 06)	516(3, 99/Schulter)

Die Wellenlängen sind in $m\mu$, die Intensitäten in $\log \xi$ (eingeklammerte Werte) angegeben.

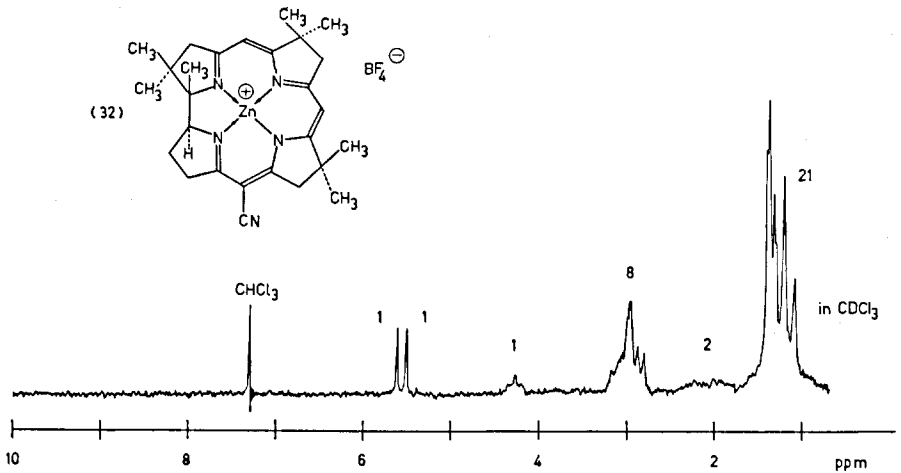


Abb. 23 Kernresonanzspektrum des Zink-Komplexes (32)

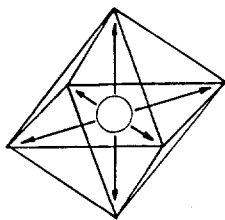
Auf dem Dünnschichtchromatogramm lässt sich der einfach positiv geladene Zink-Komplex (32) klar vom pentakoordinierten neutralen Zink-Komplex (27) unterscheiden. Während das neutrale Zink-corrin-chlorid (27) auf einer Silicagel-Dünnschichtplatte (Aethylacetat:Methylenchlorid = 1 : 1) mit dem R_f -Wert 0,54 läuft, bleibt der einfach positiv geladene Zink-Komplex (32) auf der gleichen Dünnschichtplatte am Start stehen.

Wie die valence bond Theorie die bekannten sp -, sp^2 - und sp^3 -Hybridorbitale für die Herstellung von Bindungen in linearen, trigonalen und tetrahedralen Verbindungen formuliert, sind auch unter Einbeziehung der d Niveaus oktaedrale, quadratisch planare und tetragonal pyramidale Hybridorbitale zur Beschreibung von Verbindungen mit entsprechender Geometrie bekannt. Dabei werden je nach angestrebter Geometrie verschiedene d Orbitale zur Herstellung der Hybridorbitale gebraucht, und die einzelnen Hybride können je nach Richtung in ihrer Grösse variieren. Da die oktaedralen, quadratisch planaren und tetragonal pyramidalen Komplexe in der vorliegenden Arbeit immer Metallkomplexe mit den zentralen Metallkationen Ni^{II} , Co^{III} und Zn^{II} sind, müssen die $3d$, $4s$ und $4p$ Niveaus zur Herstellung der Hybridorbitale mit der gewünschten Geometrie verwendet werden. Die Hybridisierungsschemata für den oktaedrischen, den quadratisch planaren und den tetragonal pyramidalen Fall sind in Abbildung 24 wiedergegeben [38].

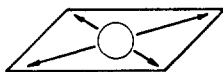
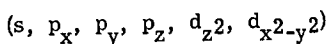
Im oktaedralen $d^2 sp^3$ Hybrid, bei welchem ausser dem $4s$ und den drei $4p$ Orbitalen, auch die Orbitale $3d_z^2$ und $3d_{x^2-y^2}$ bei der Hybridisierung verwendet werden, entstehen nach der Mischung sechs äquivalente Hybridorbitale, welche nach den Ecken eines regulären Oktaeders gerichtet sind. Die sechs Ligandatome in einem oktaedralen Kobalt-corrin-Komplex sollten also alle gleich weit vom Zentralatom entfernt sein. Das kann nun aber nicht der Wirklichkeit entsprechen, da unter anderem ganz verschiedene Ligandarten am Aufbau dieses oktaedralen Komplexes beteiligt sind.

Das quadratisch, planare dsp^2 Hybrid wird aus dem $4s$, dem $4p_x$, dem $4p_y$ und dem $3d_{x^2-y^2}$ Orbital aufgebaut. Nach diesem Hybridisierungsschema kommen die vier Ligandatome und das zentrale Metallkation in eine Ebene zu liegen. Ein solches Bild wird durch die Röntgenanalyse des $(\overset{+}{Ni})$ -Nickel(II)-7, 7, 12, 12, 19-pentamethyl-15-cyan-corrins [22] bestätigt. Das heisst aber auch, dass bei strenger Anwendung des Hybridisierungsschemas beim tetrakoordinierten Zink-corrin-Komplex (32) ein quadratisch, planarer Komplex vorliegen muss, bei welchem die vier Stickstoff-Ligandatome des Corrinrings und das Zinkion in eine Ebene zu liegen kommen.

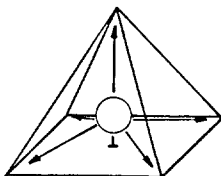
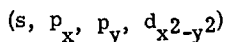
Die tetragonale Pyramide wird aus dem $4s$, den drei $4p$ und dem $3d_{x^2-y^2}$ Orbital aufgebaut, wobei fünf nicht äquivalente Hybridorbitale entstehen. Dabei ist interessant, dass nach dem strengen Hybridisierungsschema das zentrale Kation in einem tetragonal pyramidalen Komplex etwas aus der Ebene der vier planaren



$d^2 sp^3$ Oktaedral



dsp^2 Quadratisch



dsp^3 Tetragonal pyramidal

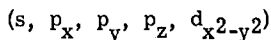


Abb. 24 Hybridisierungsschemata für das Oktaeder, das Quadrat und die tetragonale Pyramide^[38].

Liganden heraustritt, d. h. in einem pentakoordinierten Zink-corrin-chlorid sollte bei exakter Anwendung der tetragonal pyramidalen Hybridisierung am zentralen Zink(II)-ion das Metallkation etwas über die Ebene der vier Ligandatome des Corrinrings zu stehen kommen. Das bedeutet, dass die Entfernung des apicalen Chloro-Liganden aus dem Zink-Komplex (27) mit einem Absinken des im pentakoordinierten Komplex über der Ebene stehenden Zink(II)-ions in die Ebene des Corrinrings verbunden ist. Wie weit solche theoretischen Ueberlegungen mit dem tatsächlichen Verhalten der entsprechenden Metallkomplexe übereinstimmen, lässt sich bis jetzt noch nicht abschätzen. Das durch das tetragonal pyramidale Hybridisierungsschema wiedergegebene Bild findet eine schöne Bestätigung in der Rönt-

genanalyse von Aquo-zink(II)-tetraphenyl-porphyrin^[39] (33). Dabei steht das zentrale Zinkion um 0,20 Å über der Ebene des Porphyrin-Liganden, und weiterhin ist eine lange Bindung vom zentralen Metallkation zum apicalen Aquo-Liganden zu erkennen (vergleiche Abbildung 25).

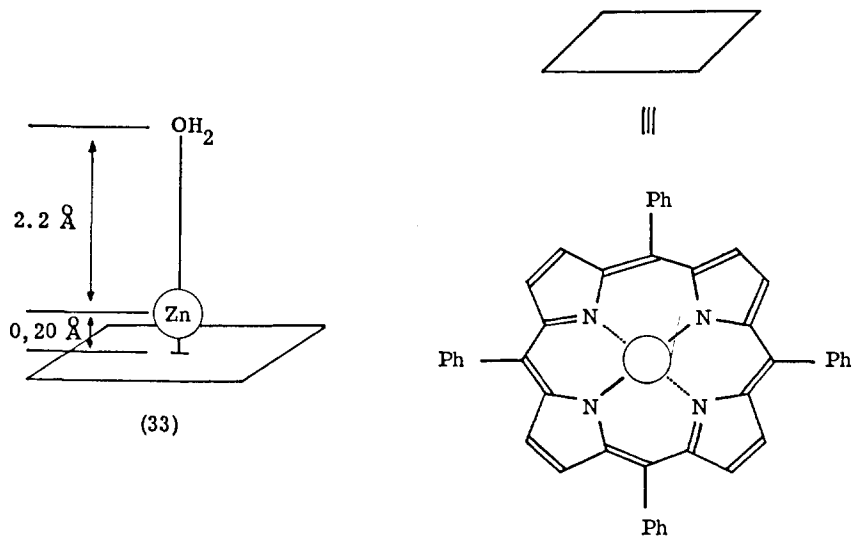
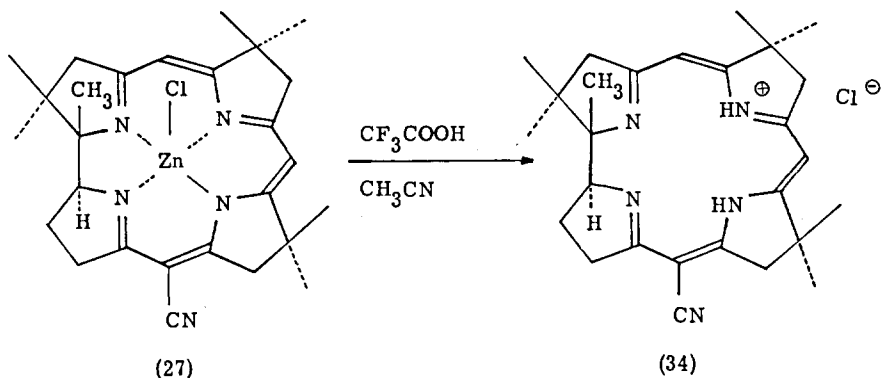


Abb. 25 Röntgenanalyse des tetragonal pyramidalen Aquo-zink(II)-tetraphenylporphyrins^[39]

In einer sauberen Reaktion liess sich das zentrale Zinkion acidolytisch aus dem Zink-Komplex (27) entfernen. Dabei wurde der Zink-Komplex (27) in Acetonitril gelöst und mit Trifluoressigsäure angesäuert. Nach fünf-minütigem Stehenlassen bei Raumtemperatur schüttelte man mit einer wässrigen Natriumchloridlösung und Methylenchlorid aus, wobei das freie Zink(II)-ion einerseits mit Dithizon^[40] in der wässrigen Phase nachgewiesen werden konnte, andererseits der metallfreie Corrin-Ligand in der organischen Phase zurückblieb. Um den nach einmaliger Behandlung immer noch zum Teil vorhandenen Zink-Komplex (27) zu dekomplexieren, wurde das ganze Verfahren nochmals wiederholt. Nach der Isolierung konnte der kristalline metallfreie Corrin-Ligand in 94 % Ausbeute in Form des Hydrochlorids (34) erhalten werden.



Das Ultraviolettpektrum des metallfreien Corrins (34) zeigt die charakteristische Aufteilung des Spektrums in drei Hauptbanden (vergleiche Abbildung 26), welche schon bei den corrinoiden Metallkomplexen von Co^{III} , Ni^{II} und Zn^{II} ersichtlich war. Da es sich aber bei den Banden im metallfreien Corrin (34) nur um $\pi \rightarrow \pi^*$ Uebergänge des Chromophors handeln kann, müssen die analogen Banden in den genannten Metallkomplexen ebenfalls $\pi \rightarrow \pi^*$ Uebergänge sein.

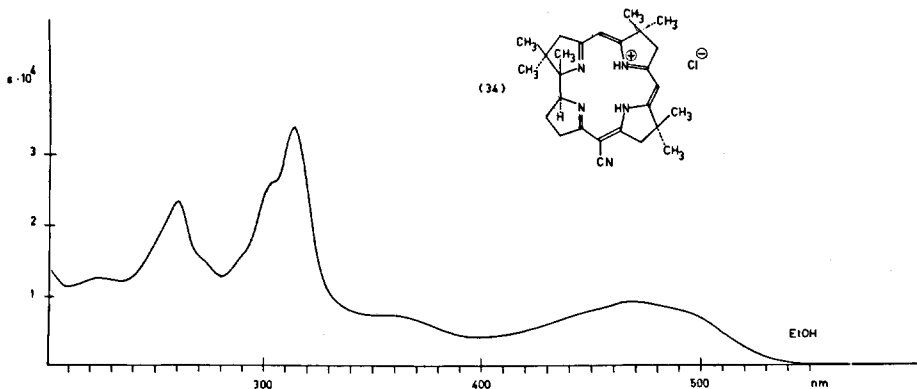


Abb. 26 Ultraviolettpektrum des metallfreien Corrins (34)

Auf dieser Grundlage lassen sich MO Berechnungen für die theoretisch zu erwartenden Banden in den verschiedenen Metallkomplexen durchführen. Das ganze Spektrum ist gegenüber dem entsprechenden Spektrum des neutralen Zink-Komplexes (27) hypsochrom verschoben, was wohl unter anderem auf die positive Ladung des freien Liganden (34) zurückzuführen ist. Im Infrarotspektrum erkennt man neben der intensiven Streckschwingung des konjugierten Nitrils bei 2210 cm^{-1} zwei breite schwache Banden bei $3400 - 3000\text{ cm}^{-1}$ und 2450 cm^{-1} , die den beiden N-H Streckschwingungen zugeordnet werden können. Das Kernresonanzspektrum (vergleiche Abbildung 27) zeigt zwischen 1,15 und 1,60 ppm fünf Singlette, die den sieben Methylgruppen des Corrinrings zugeordnet werden können. Bei 1,65 - 2,10 ppm und bei 2,10 - 2,60 ppm erkennt man zwei Multiplette für die beiden Wasserstoffatome an C-18. Die beiden Protonen sind nicht identisch, da das eine cis zum angulären Wasserstoff an C-19 steht, während das andere cis zur die Ringe A und D direkt verknüpfenden Bindung liegt. Bei 2,76 - 3,48 erscheint das Resonanzsignal der acht allylischen Wasserstoffe. Dabei ist ein AB-System erkennbar ($J = 18\text{ cps}$), das durch die Methylenprotonen im Ring A an C-3 hervorgerufen wird. Bei 4,56 ppm erkennt man das triplettoide Multiplett des angulären Wasserstoffs an C-19, und die beiden Vinylprotonen an C-5 und C-10 erscheinen als saubere Singlette bei 5,75 und 5,83 ppm. Die zwei an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sind als breite Signale bei 12,0 und 13,2 ppm bei tieferem Feld ersichtlich. Sie können beide mit schwerem Wasser ausgetauscht werden. Im Massenspektrum kommt das Molekülion minus einem Wasserstoff bei Masse 429. Die Intensität der anschliessenden Isotopenpiks entspricht der Grösse der natürlichen C^{13} -Zusatzpiks, wie sie sich aus der Summenformel der Molekel ergeben. Ferner zeigt sich auch hier die für alle methylierten Corrin typische Methylgruppenabspaltung. Bei kleineren Massen ist noch die aus dem freien Corrin-Liganden (34) abgespaltene Chlorwasserstoffsäure zu erkennen.

Eine Titration des Corrinhydrochlorids (34) mit Tetramethylammoniumhydroxid ergab den Wert $\text{pK}^* 8,64$ und die direkt anschliessend ausgeführte Rücktitration mit 0,1 N Salzsäure lieferte den $\text{pK}^* 8,65$ [41]. Die dabei erhaltenen Äquivalentgewichte 487 und 497 stimmen mit dem berechneten Äquivalentgewicht 466 innerhalb der Fehlergrenzen überein. Elektrophoretische Untersuchungen zeigten, dass zwischen den pH 2,0 - 8,0 das freie Corrin (34) als einfach geladenes Kation gegen die Kathode wandert. Parallel dazu erhält man bei allen diesen pH ein identisches Ultraviolettpektrum, welches mit dem in Abbildung 26 gezeigten

Tabelle 13 Ultraviolettspektren der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Kobalt-Komplexe (17)

Komplex	Hauptbanden im Ultraviolettspektrum			
1. Auf dem klassischen Wege erhaltener Komplex	271(4,06)	351(4,31)	527(3,98)	560(3,94)
2. Ueber das metallfreie Corrin erhaltener Komplex	271(4,06)	351(4,32)	527(3,99)	560(3,94)

Die Wellenlängen sind in $m\mu$, die Extinktionen in $\log \epsilon$ (eingeklammerte Werte) angegeben.

EXPERIMENTELLER TEIL

Für die Bestimmung der Analysen und Aufnahme der Spektren sei folgenden Herren und ihren Mitarbeitern gedankt:

- Herrn W. Manser für die unter seiner Leitung durchgeführten Mikroanalysen.
- Herrn PD Dr. J. Seibl für die Massenspektren, aufgenommen auf
- Hitachi RMU / 6A, einfache Fokussierung, Spannung 70 eV
 - Hitachi RMU / 6D, doppelte Fokussierung, Spannung 70 eV
- Die bei den Spektren angegebenen Temperaturen entsprechen den ungefähren Werten bei Substanz-Direktzuführung. In der Auswertung der Spektren sind alle Piks bis zu 5 % Intensität angegeben.
- Herrn Prof. Dr. W. Simon für IR-Spektren: in Chloroform aufgenommen auf Perkin-Elmer Spektrograph (PE 125) und Perkin-Elmer Spektrograph (PE 257)
- Die geschätzten Intensitätsbezeichnungen s, m, w bedeuten stark, mittel, schwach.
- UV-Spektren: auf Cary-Spektrophotometer Modell 14 und Perkin-Elmer Spektrophotometer 137 JV aufgenommen. Die eingeklammerten Werte hinter den Absorptionsmaxima (in μ) bedeuten $\log \epsilon$ -Werte.
- NMR-Spektren: aufgenommen auf einem Varian A 60 Spektrometer (60 MHz) und einem Varian Spektrometer Modell V 4311 (100 MHz) mit Tetramethylsilan ($\delta = 0$) als interner Referenz. Die chemische Verschiebungen wurden in ppm, Spin-Spin-Wechselwirkungen J

in cps (Hz) angegeben. s = Singlett, d = Doublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multi-
plett, b = breites Signal.

pK_{MCS}^* -Werte: für deren Definition und Bestimmung vgl. W. Simon et al. [41] und [44].

Molekulargewichtsbestimmungen: Die Messungen wurden im angegebenen Lösungsmittel nach der thermoelektrischen Methode (vgl. W. Simon et al. [45]) durchgeführt.

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in einem geschlossenen evakuierten Röhrchen in einer Apparatur nach Dr. Tottoli bestimmt und sind unkorrigiert.

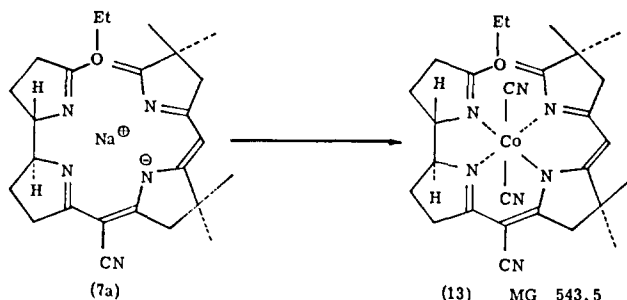
Die Dünnschichtchromatogramme wurden ausgeführt mit:

- a) "Kieselgel G für Dünnschichtchromatographie nach Stahl"
(Merck, Darmstadt) aktiviert bei ca. 120°C.
- b) Aluminiumoxid neutral für die Dünnschichtchromatographie (Woellm) aktiviert bei ca. 120°C.

Bei nicht farbigen Substanzen wurden die Flecken mit Joddämpfen entwickelt.

Die Hochspannungselektrophorese wurde auf einem Apparat nach Wieland und Pfeleiderer der Firma Hormuth, Heidelberg-Wiesloch, ausgeführt.

A) Synthese von (+)-Dicyano-cobalt(III)-7,7,12,12-tetramethyl-corrin und (-)-Dicyano-cobalt(III)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-15-cyan-corrin



552 mg ($1,21 \cdot 10^{-3}$ Mol) rohes kristallines Natriumsalz (7a) wurden in 60 ml absolutem Aethanol^{*)} gelöst und mit 927,5 mg (1,1 Moläquivalente) Hexadimethylformamido-cobalt(II)-perchlorat^{**)} in fester Form versetzt. Darauf rührte man die Suspension während einer Stunde an der Luft kräftig durch. Dabei entstand anfänglich eine klare dunkelbraune Lösung, aus der langsam braune Kristalle ausfielen. Anschliessend gab man 346 mg (4,0 Moläquivalente) Kaliumcyanid^{***)} in fester Form zu, spülte mit 5 ml absolutem Aethanol^{*)} nach und rührte vier Stunden bei offenem Kolben weiter. Darauf gab man 40 ml Methylenchlorid und 1,5 g Kaliumcyanid^{***)} in 80 ml Wasser zu und rührte fünf Minuten weiter. Anschliessend transferierte man in einen Scheidetrichter und schüttelte aus. Die organische Phase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Die letzten Resten Aethanol wurden am Hochvakuum bei Raumtemperatur entfernt. Der braune, harzartige Rückstand wurde durch ca. 500 mg basisches Aluminiumoxid mit Chloroform filtriert, wobei auf dem Adsorbens ein schwarzer Rückstand zurückblieb. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer abgesogen. Der braune, ölige Rückstand wurde mit wenig Methylenchlorid und Diisopropylaether^{****)} kristallisiert. Man erhielt 356 mg braune Kristalle.

*) Aethylalkohol, puriss., absolut, Ph. Helv. V~99,8 Vol.%, FLUKA AG, Buchs.

**) siehe [42].

***) Kaliumcyanid, p. a., MERCK, Darmstadt.

****) Diisopropylaether, frisch destilliert über Lithiumaluminiumhydrid bei Normaldruck unter Stickstoff.

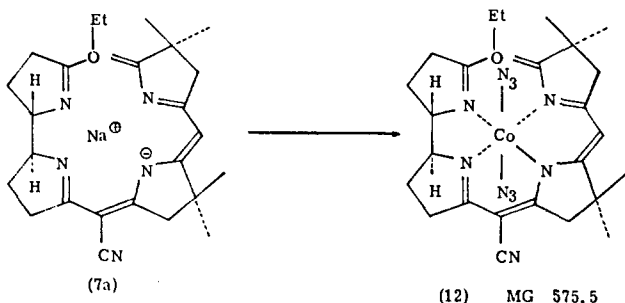
Ausbeute: 356 mg = 56 % braune Kristalle. Die in analogen Voransätzen (jedoch mit Hexaquo-cobalt(II)-perchlorat ausgeführt) auf diese Weise isolierten Kristallisate (Ausbeuten 73 % und 76 %) zeigten Infrarotspektren, die mit jenem der unten beschriebenen Analysenprobe praktisch übereinstimmten. Die Verwendung des Dimethylformamid-Komplexes bietet gegenüber dem Hexaquo-cobalt(II)-perchlorat keinen Vorteil.

Zur Charakterisierung gelangte eine noch zwei mal aus wenig Methylenchlorid und Diisopropylaether^{*)} umkristallisierte Probe vom Zersetzungspunkt 225-228°C. Die Analysenprobe wurde während 56 Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Dabei blieben noch 1,04 Mol Methylenchlorid in den Kristallen zurück, wie eine entsprechende Chloranalyse zeigte.

$C_{28}H_{34}O N_7Co$	ber. C 55,30 H 5,74 N 15,52 Cl 10,00
+ 1,04 Mol CH_2Cl_2	gef. C 55,60 H 5,60 N 15,52 Cl 9,87
μ :	269(3,86/Schulter), 308(4,02), 318(4,05), 337(3,57), 355(3,52), 465(4,28), 477(3,99/Schulter)
	(C_2H_5OH)
cm^{-1} :	2205 ^S , 2138 ^W , 1640 ^S , 1630 ^S (Schulter), 1616 ^S , 1550 ^S , 1483 ^S , 1423 ^m , 1405 ^S , 1389 ^S , 1370 ^W , 1350 ^W , 1315 ^S etc.
	($CHCl_3$)
ppm:	Dreimal mit $CHCl_3$ abgeblasen, zur Entfernung von Kristalllösungsmittel. 1,10-1,65(s(1,29)+t(1,46/J7)/15H), 1,80-2,50(m/4H), 2,60-3,70(2s(2,69/2,82)+m/9H), 3,80-4,60(s breit(4,45)+q(4,27/J7)+m/4H), 4,93(s breit/1H), 5,42(s/1H)
	($CDCl_3$)
m/e :	447(5%), 446(32%), 445(100%/M ⁺ -($C_2H_5OH+2CN$)), 430(5%), 429(13%/M ⁺ -($C_2H_5OH+2CN+CH_4$)), 416(5%), 415(23%/M ⁺ -($C_2H_5OH+2CN+CH_4+CH_2$)), 222,5(5%/M ⁺⁺ -($C_2H_5OH+2CN$)), ferner 45(260%/C ₂ H ₅ O), 27(430%/HCN) (ca. 150°C)

*) Diisopropylaether, frisch destilliert über Lithiumaluminiumhydrid bei Normaldruck unter Stickstoff.

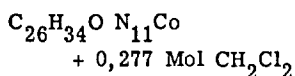
Dünnschichtchromatogramm: Aluminiumoxid, Woellm, neutral
 Aethylacetat: Methanol = 20:1
 R_f -Wert = 0,37 (ein Fleck)



160,4 mg ($0,35 \cdot 10^{-3}$ Mol) kristallines Natriumsalz (7a) wurden in 20 ml absolutem Aethanol ^{*)} gelöst und mit 144 mg (1,1 Molaequivalente) festem Hexaquocobalt(II)-perchlorat ^{**)} versetzt. Das Kobaltsalz löste sich, wobei die alkoholische Lösung sich braun anfärbte. Nach ungefähr zehn Minuten Rühren an der Luft fielen braune Kristalle aus. Man rührte 20 Minuten weiter und versetzte darauf mit 103 mg (4,5 Molaequivalente) Natriumazid in fester Form. Die Suspension wurde 2/2 Stunden an der Luft kräftig durchgerührt bis sich die Kristalle gelöst hatten. Anschliessend gab man 20 ml Methylenchlorid, 40 ml Wasser und 100 mg festes Natriumazid zu, transferierte in einen kleinen Scheidetrichter und schüttelte aus. Die organische Phase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Der braune, harzartige Rückstand wurde mit Aethylacetat ^{***)} kristallisiert. Man erhielt 120,3 mg braune Kristalle.
 Ausbeute: 120,3 mg = 58% braune Kristalle.

Zur Charakterisierung gelangte eine noch drei mal aus Methylenchlorid und Diisopropylaether ^{****)} umkristallisierte Probe vom Zersetzungspunkt 195-196⁰C. Die Analysensubstanz wurde während 56 Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Probe enthielt vermutlich noch Methylenchlorid.

- ^{*)} Aethylalkohol, puriss., absolut, Ph. Helv. V ~ 99,8 Vol.%, FLUKA AG, Buchs.
^{**)} Kobalt(II)-perchlorat, purum, cryst., FLUKA AG, Buchs.
^{***)} Aethylacetat, zwei Tage über basischem Aluminiumoxid getrocknet.
^{****)} Diisopropylaether, frisch destilliert über Lithiumaluminiumhydrid bei Normaldruck unter Stickstoff.



ber. C 52,90 H 5,85 N 25,74

gef. C 53,20 H 5,95 N 25,74

mp: 312(4,08), 355(3,96), 486(3,93/Schulter),
451(3,98)

(C_2H_5OH)

cm⁻¹: 2202^m, 2020^s, 1640^s, 1612^s, 1549^s, 1486^s,
1470^m(Schulter), 1420^m, 1405^m, 1388^s, 1369^w,
1348^w, 1315^m etc.

($CHCl_3$)

ppm: Dreimal mit $CHCl_3$ abgeblasen zur Entfernung
von Kristalllösungsmittel.

1,17-1,60(2s/15H), 1,70-2,70(m/4H),

2,70-3,80(m+s(3,09)/8H),

3,83-4,60(s breit(4,43)+m+q(4,20/J7)/5H),

4,98(s breit/1H), 5,54(s/1H)

($CDCl_3$)

m/e: 447(4%), 446(30%),

445(100%/M⁺-($C_2H_5OH+2N_3$)), 430(5%),

429(14%/M⁺-($C_2H_5OH+2N_3+CH_4$)), 416(4%),

415(17%/M⁺-($C_2H_5OH+2N_3+CH_4+CH_2$)),

222, 5(5%/M⁺⁺-($C_2H_5OH+2N_3$)),

ferner 45(235%/C₂H₅O), 43(810%/HN₃),

42(268%/N₃), 28(450%/N₂)

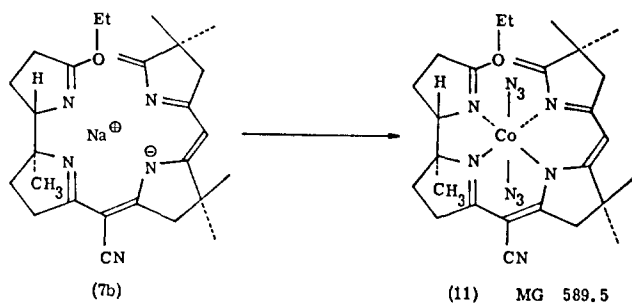
(ca. 85°C)

Dünnschichtchromatogramm:

Aluminiumoxid, Woellm, neutral,

Aethylacetat:Methanol = 20:1

R_f-Wert = 0,78 (ein Fleck)



166,4 mg ($0,354 \cdot 10^{-3}$ Mol) kristallines Natriumsalz (7b) wurden in 10 ml absolutem Aethanol^{*)} gelöst und mit 150 mg (1,13 Moläquivalente) Hexaquo-cobalt(II)-perchlorat^{**)}, gelöst in 5 ml absolutem Aethanol^{*)}, versetzt. Man rührte während 45 Minuten an der Luft kräftig durch. Dabei fiel aus der anfänglich braunen Lösung ein feiner brauner Niederschlag aus. Anschliessend wurden 93 mg (4,0 Moläquivalente) Natriumazid, gelöst in 4 ml Wasser, zugegeben und während weiteren 45 Minuten an der Luft durchgerührt. Der Niederschlag ging dabei langsam wieder in Lösung. Darauf versetzte man mit 10 ml Methylencchlorid und 10 ml Wasser, transferierte in einen kleinen Scheidetrichter und schüttelte aus. Die organische Phase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Den braunen, harzartigen Rückstand kristallisierte man aus Aethylacetat. Man erhielt 98,3 mg braun-schwarze platereine Kristalle. Aus der Mutterlauge konnten noch 38,6 mg platereine Kristalle gewonnen werden.

Ausbeute: 137,9 mg = 66 % braun-schwarze platereine Kristalle. Das Infrarotspektrum der auf diese Weise erhaltenen Kristalle stimmt praktisch mit jenem der Analysenprobe überein (mit Ausnahme einer schwachen Bande bei ca. 1720 cm^{-1} (Aethylacetat)).

*) Aethylalkohol, puriss., absolut, Ph.Helv. V ~ 99,8 Vol.%, FLUKA AG, Buchs.

***) Kobalt(II)-perchlorat, purum, cryst., FLUKA AG, Buchs.

Zur Charakterisierung gelangte eine vier mal aus Aethylacetat umkristallisierte Probe vom Zersetzungspunkt 198-200°C. Die Analysenprobe wurde während 11 Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

$C_{27}H_{36}O N_{11}Co$

ber. C 55,10 H 6,16 N 26,15 Co 10,00

gef. C 55,10 H 6,21 N 25,39 Co 10,20

mp: 310(4,15), 349(3,97), 450(4,04)

(C_2H_5OH)

cm⁻¹: 2200^s, 2030^s, 2000^s, 1995^s, 1640^s, 1605^s,
1540^s, 1478^s, 1440^w, 1410^w, 1398^m, 1381^s,
1362^w, 1342^w, 1310^m etc.

($CHCl_3$)

ppm: Dreimal mit $CHCl_3$ abgeblasen zur Entfernung von Kristalllösungsmittel.

1,08/1,32/1,38(3s/18H), 1,85-2,50(m/4H),

2,60-3,70(m+s(3,12)/8H),

3,80-4,70(m+s(4,42)+q(4,20/J7)/4H),

4,96(s/1H), 5,60(s/1H)

($CDCl_3$)

m/e: 461(5%), 460(29%),

459(100%/M⁺-($C_2H_5OH+2N_3$)), 444(6%),

443(20%/M⁺-($C_2H_5OH+2N_3+CH_4$)), 430(4%),

429(16%/M⁺-($C_2H_5OH+2N_3+CH_4+CH_2$)),

413(10%/M⁺-($C_2H_5OH+2N_3+2CH_4+CH_2$)),

399(6%/M⁺-($C_2H_5OH+2N_3+2CH_4+2CH_2$)),

229,5(5%/M⁺⁺-($C_2H_5OH+2N_3$)), ferner

45(90%/C₂H₅O), 43(190%/HN₃), 42(155%/N₃),

28(2000%/N₂)

(ca. 140°C)

Molekulargewicht MG:

ber. 589,2

gef. 580,8

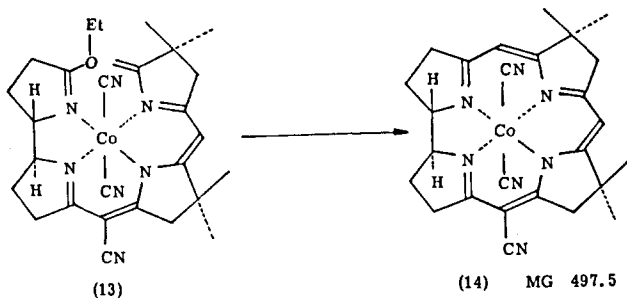
Lösungsmittel: Methylenchlorid

Dünnschichtchromatogramm:

Aluminiumoxid, Woellm, neutral

Aethylacetat:Methanol = 20:1

R_f-Wert = 0,63 (ein Fleck)



2,20 g ($4,05 \cdot 10^{-3}$ Mol) Kobalt-Komplex (13) wurden zur Entfernung des Methylenchlorids zwei mal in je 50 ml absolutem Aethanol^{*)} aufgenommen und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene abgesogen. Darauf wurde zwei mal in je 50 ml absolutem Benzol^{**)} aufgenommen und am Rotationsverdampfer abgesogen. Der braune körnige Rückstand (2,0 g) wurde noch fünf Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur nachgetrocknet. Anschliessend wurde der Rückstand in 400 ml absolutem Pyridin^{***)} gelöst und unter peinlicher Fernhaltung von Wasser sofort mit 36,0 ml 0,319 m (3,0 Molaequivalente) Kaliumtertiärbutanolat^{****)} in absolutem tertiärem Butanol^{*****)} versetzt. Man verschloss sofort das Gefäss, entgaste durch Evakuieren am Hochvakuum und füllte das Gefäss wieder mit Stickstoff. Darauf liess man während 7 1/2 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss (Aluminiumfolie) stehen. Anschliessend wurde die braune Lösung in dünnem Strahl und unter Rühren auf eine wässrige Lösung bestehend aus 1 1/2 Liter Wasser, ca. 300 g Eis und 5,0 g Kaliumcyanid gegossen. Dabei wurde

*) Aethylalkohol, puriss., absolut, Ph.Helv. V ~ 99,8 Vol.%, FLUKA AG, Buchs.

**) Benzol, kristallisierbar, MERCK, Darmstadt.

***) Pyridin, puriss., p.a., > 99,8 % (GC) Sdp. 115-116°C, FLUKA AG, Buchs
Der Kobalt-Komplex (13) ist in tertiärem Butanol schwerer löslich als der entsprechende Pentamethyl-Komplex; die Cyclisierung in tertiärem Butanol begegnete Löslichkeitsschwierigkeiten.

****) Die Kaliumtertiärbutanolatlösung wurde durch Versetzen von absolutem tertiärem Butanol^{*****)} mit metallischem Kalium unter peinlicher Fernhaltung von Wasser hergestellt. Werden solche Lösungen im Kühlschrank aufbewahrt, so bleiben sie ca. drei Wochen lang verwendbar.

*****) Tertiär-butanol, zwei mal über Kalium bei Normaldruck unter Stickstoff destilliert.

eine rot gefärbte, wässrige Lösung erhalten, welche mit ca. 500 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt wurde. Die organische Phase wurde abgetrennt und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Der rote, harzartige Rückstand wurde mit Methylenchlorid und Diisopropylaether *) kristallisiert. Man erhielt 1,843 g rotschwarze Kristalle.

Ausbeute: 1,843 g = > 90% rot-schwarze lufttrockene Kristalle
(> 90%; Methylenchloridgehalt unbestimmt)

Zur Charakterisierung gelangte eine noch drei mal aus Methylenchlorid und Diisopropylaether *) umkristallisierte Probe vom Zersetzungspunkt 278-280°C. Die Analysensubstanz wurde während 60 Stunden am Hochvakuum bei 60°C getrocknet. Die Kristalle enthielten nachher noch 0,16 Mol Diisopropylaether und 0,4 Mol Methylenchlorid pro Mol Kobalt-Komplex (14), wie anhand eines NMR-Spektrums gezeigt werden konnte.

$C_{26}H_{28}N_7Co$
+ 0,37 Mol CH_2Cl_2
+ 0,42 Mol $C_6H_{14}O$

ber. C 60,52 H 6,09 N 16,81 Cl 4,49
gef. C 59,99 H 5,92 N 16,4 Cl 4,42

mp: 270(4,17), 294(3,88), 308(3,96),
322(4,00/Schulter), 338(4,21/Schulter),
350(4,37), 388(3,81), 414(3,80),
466(3,74/Schulter), 496(3,93/Schulter),
523(4,09), 557(4,04)
(C_2H_5OH + Kaliumcyanid ($0,55 \cdot 10^{-2}$ Mol/l))

cm^{-1} : 2208^m, 2138^w, 1638^m, 1608^s, 1581^m, 1519^s,
1490^s, 1430^m, 1399^m, 1395^m(Schulter), 1375^s,
1320^m, 1297^s etc.
($CHCl_3$)

ppm: Drei mal mit $CHCl_3$ abgeblasen zur Entfernung
von Kristalllösungsmittel.
1,31/1,32/1,36(3s/4 CH_3),
1,60-2,25(m/2H), 2,25-2,75(m/2H),

*) Diisopropylaether, frisch destilliert über Lithiumaluminiumhydrid bei Normaldruck unter Stickstoff.

2,80-3,55(m+2s(2,98/3,07)/8H),

3,55-4,00(m/2H), 5,63(s/1H), 5,68(s/1H)

(CDCl₃)

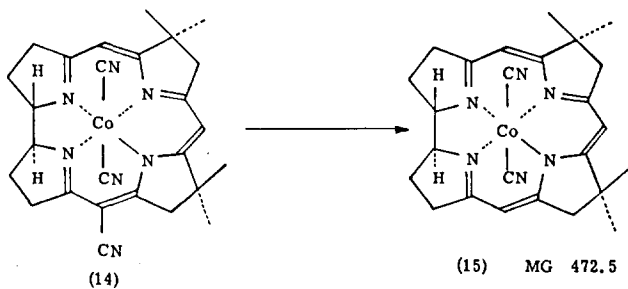
m/e: 447(4%), 446(30%), 445(100%/M⁺-2CN), 444(13%),
 431(1%), 430(10%), 429(39%/M⁺-(2CN+CH₄)),
 416(5%), 415(20%/M⁺-(2CN+CH₄+CH₂)), 400(5%),
 399(19%/M⁺-(2CN+2CH₄+CH₂)),
 385(9%/M⁺-(2CN+2CH₄+2CH₂)),
 222,5(8,5%/M⁺⁺-2CN),
 215(8%/M⁺⁺-(2CN+CH₃)),
 ferner 27(230%/HCN), 26(224%/CN)
 (ca. 120°C)

Dünnschichtchromatogramm:

Aluminiumoxid, Woellm, neutral

Aethylacetat:Methanol = 20:1

R_f-Wert = 0,56 (ein Fleck)



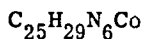
103 mg (0,207 · 10⁻³ Mol) Kobalt-Komplex (14) wurden in je 5 ml absolutem Methanol^{*)} zwei mal aufgenommen und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene abgesogen. Darauf transferierte man das rote Harz mit möglichst wenig absolutem Methanol^{*)} in einen Glaseinsatz und blies das Methanol durch eine lange Pipette mit Stickstoff bis zur Trockene ab. Anschliessend versetzte man

*) Methylalkohol, puriss., p.a., absolut und acetonfrei, Sdp. 64-65°C, FLUKA AG, Buchs.

mit 60 ml 0,1 N Salzsäure. Man liess während einer Stunde Stickstoff durch die wässrige Lösung blasen, um den Sauerstoff aus der Lösung zu verdrängen. Darauf wurde der Glaseinsatz rasch zugeschmolzen und im Bombenrohr während 18 Stunden auf 250°C geheizt *). Man liess abkühlen, öffnete und zog den Glaseinsatz aus dem Bombenrohr. Man öffnete den Glaseinsatz, transferierte den Inhalt in einen Scheidetrichter und spülte mit Wasser nach. Die saure wässrige Lösung wurde vorsichtig mit festem Kaliumbicarbonat neutralisiert und sofort mit ca. 1 g Kaliumcyanid versetzt. Darauf schüttelte man die rote wässrige Phase mit ca. 100 ml Methylenchlorid aus, trennte die organische Phase ab und sog das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der rote, harzartige Rückstand wurde mit Methylenchlorid, Diaethylaether und Hexan kristallisiert. Man erhielt 71 mg rot-schwarze Kristalle.

Ausbeute: 71 mg = 72 % rot schwarze Kristalle, (in analogem Ansatz: Infrarotspektrum vor der Kristallisation praktisch identisch mit jenem der Analysenprobe).

Zur Charakterisierung gelangte eine drei mal aus Methylenchlorid, Diaethylaether und Hexan umkristallisierte Probe vom Zersetzungspunkt 270-274°C. Die Analysensubstanz wurde während sieben Tagen am Hochvakuum bei Raumtemperatur über Phosphorpentoxid getrocknet.



ber. C 61,70 H 6,33 N 17,26 Co 12,11
gef. C 61,73 H 6,36 N 16,62 Co 11,61

mp: 268(4,14), 284(3,90), 295(3,97), 309(3,94),
338(4,23/Schulter), 352(4,49), 382(3,59),
404(3,60), 486(3,75/Schulter), 519(3,99), 555(4,12)
(C₂H₅OH + Kaliumcyanid (0,46 · 10⁻² Mol/l))

*) Zwischen Bombenrohr und Glaseinsatz wurde Wasser eingefüllt, um den Glaseinsatz nicht zu hohen Druckdifferenzen auszusetzen.

cm⁻¹: 2138^w, 1642^m, 1603^s, 1578^s, 1523^s, 1512^s(Schulter),
1469^w, 1455^w, 1432^m, 1395^m, 1375^s, 1317^m,
1296^s etc.

(CHCl₃)

ppm: 1,35(s/4CH₃), 1,60-2,20(m/2H), 2,25-2,70(m/2H),
2,75-3,50(m+2s(2,83/2,94)/8H), 3,55-4,00(m/2H),
5,50(s/1H), 5,53(s/1H), 5,61(s breit/1H)

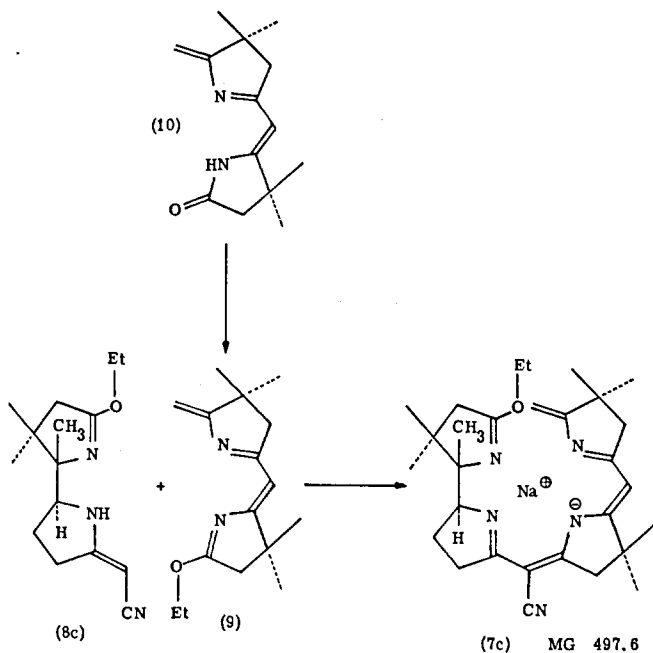
(CDCl₃)

m/e: 422(5%), 423(29%), 420(100%/M⁺-2CN), 405(4%),
404(11%/M⁺-(2CN+CH₄)), 391(5%),
390(22%/M⁺-(2CN+CH₄+CH₂)), 375(4%),
374(12%/M⁺-(2CN+2CH₄+CH₂)),
360(8%/M⁺-(2CN+2CH₄+2CH₂)), 210(15%/M⁺-2CN),
202,5(13%/M⁺⁺-(2CN+CH₃)),
195(6%/M⁺⁺-(2CN+2CH₃)),
194,5(7%/M⁺⁺-(2CN+CH₃+CH₄)),
187,5(21%/M⁺⁺-(2CN+3CH₃)),
ferner 27(104%/HCN), 26(18%/CN)
(ca. 108°C)

Dünnschichtchromatogramm: Aluminiumoxid, Woellm, neutral

Chloroform

R_f-Wert = 0,26 (ein Fleck)



518 mg ($2,23 \cdot 10^{-3}$ Mol) bicyclisches Lactam (10) wurden in einem trockenem Kolben mit 3,00 ml 1,5 m (200 % Ueberschuss) Triaethylxoniumtetrafluoroboratlösung *) versetzt und während 4 1/2 Stunden unter Stickstoff am Rückfluss gekocht. Die gelbe Lösung wurde anschliessend mit Eis gekühlt und mit 3,90 ml 1,33 m (103% bezüglich der Meerweinsalzlösung) Natriumaethanolat in absolutem Aethylalkohol ***) neutralisiert. Die Lösungsmittel wurden darauf zur Trockene abgesogen und der Rückstand wurde während 20 Minuten am Hochvakuum getrocknet. Das orange viskose Oel wurde in 5 ml Hexan gelöst und mit zwei Polyloffeln Aktivkohle versetzt. Man liess fünf Minuten unter Stickstoff stehen und filtrierte dann durch eine mit Cellit beschichtete Nutsche in einen alkalisierten Kolben.

*) siehe [17]

Triaethylxoniumtetrafluoroborat gelöst in absolutem Methylenchlorid **).

***) Aethylalkohol, puriss., absolut, Ph. Helv. V ~ 99,8 Vol.%, FLUKA AG, Buchs.

Das Hexan wurde abgesogen, worauf nach ca. sechs-stündigem Trocknen am Hochvakuum ein oranges viskoses Oel zurückblieb. Man erhielt 545 mg = 93,8% öliges Produkt (9).

545 mg ($2,09 \cdot 10^{-3}$ Mol) bicyclisches Nitril (8c)⁸ wurden in 4 ml absolutem Diglym^{*}) und 1 ml absolutem Aethylalkohol^{**}) gelöst und mit 1,75 ml 1,33 m (110 %) Natriumaethanolat in Aethylalkohol^{**}) versetzt. Die Lösung wurde am Hochvakuum wenig eingeengt, so dass kein gelöstes Material ausfiel. Man gab darauf 545 mg frisch hergestellten bicyclischen Iminoether (9), gelöst in möglichst wenig Diglym^{*}), zu. Ueber der Lösung wurde mit Stickstoff gespült, verschlossen und während vier Stunden auf 50°C erhitzt. Danach sog man das Lösungsmittel am Hochvakuum bis zur Trockene ab, wobei man mit warmem Wasser (70°C) heizte. Der orange-rote Rückstand wurde am Hochvakuum eine Stunde nachgetrocknet. Man gab wenig absoluten Diaethylaether^{***}) zu, worauf das Natriumsalz (7c) auskristallisierte. Man erhielt 713 mg kristallines gelbes Produkt (7c).

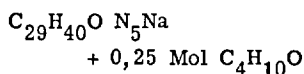
Ausbeute: 713 mg = 68,8 % gelbe Kristalle. (Das Infrarotspektrum der Kristalle aus einem analogen Ansatz ist praktisch mit jenem der Analysenprobe gleich).

Zur Charakterisierung gelangte eine vier mal aus wenig Aethanol^{**}) und Diaethylaether^{***}) (am Schluss aus reinem Diaethylaether^{***}) umkristallisierte Probe vom Smp. 211-213°C. Die Analysensubstanz wurde während zwei Wochen am Hochvakuum über Phosphorpentoxid bei Raumtemperatur getrocknet. Dabei blieben noch 0,25 Mol Diaethylaether pro Mol Natriumsalz (7c) in den gelben Kristallen zurück. Die zurückgehaltene Menge Diaethylaether wurde durch ein NMR-Spektrum bestimmt.

*) Diaethylenglycol-dimethylaether, pract., Sdp. 161-164°C, (95 %), FLUKA AG, Buchs, zwei mal destilliert über Lithiumaluminiumhydrid bei Normaldruck unter Stickstoff.

**) Aethylalkohol, puriss., absolut, Ph. Helv. V~ 99,8 Vol.%, FLUKA AG, Buchs.

***) Diaethylaether, puriss., absolut, über Natrium, Sdp. 35-36°C, FLUKA AG, Buchs.



ber. C 69,70 H 8,30 N 13,55

gef. C 68,47 H 8,55 N 13,43

mp: 257(4,24/Schulter), 464(4,28), 277(4,19/Schulter),
288(4,08/Schulter), 405(4,28)

(C_2H_5OH)

cm⁻¹: 2195^s, 1645^s, 1600^s, 1535^s, 1470^s, 1435^w,
1405^w(Schulter), 1395^s, 1370^s, 1338^m, 1313^w etc.

($CHCl_3$)

ppm: 0,90(s/3H), 1,05-1,40(4s/21H), 1,40-2,00(m/2H),
2,00-3,05(2s+m+AB-System(2,18/2,62/J16)/8H),
3,90-4,28(m+q(J7)/3H), 4,31(s/1H), 4,63(s/1H),
4,83(s/1H)

($CDCl_3$)

Die Kristalle enthielten noch 0,5 Mol Diaethyl-
aether pro Mol Natriumsalz (7c),

1,05-1,40(t, unter den Signalen des Natrium-
salzes/3H), 3,47(q(J7)/2H)

m/e: 473(9,5%/M⁺-H), 458(3%/M⁺-(H+CH₃)),
323(5%), 322(26%), 321(100%/M⁺-C₉H₁₅NO),
305(5%/M⁺-(C₉H₁₅NO+CH₃)),
291(9%/M⁺-(C₉H₁₅NO+2CH₃)),
ferner 154(14%/C₉H₁₆NO), 126(15,5%/C₇H₁₂NO)
(ca. 95°C)

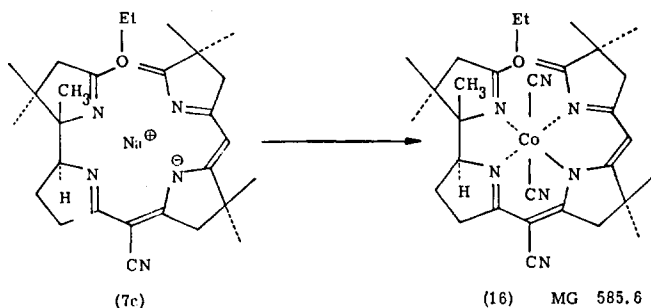
Daneben entstanden noch Signale von offenen
Metallkomplexen der Metalle Lithium und Kupfer.
Diese beiden Metalle sind als Verunreinigungen
im käuflichen, metallischen Natrium vorhanden,
welches zur Herstellung des oben beschriebenen
Natriumsalzes (7c) diente. Die Metallkomplexe
von Lithium und Kupfer cyclisierten nicht unter
den oben genannten Bedingungen im Massen-
spektrographen.

Dünnschichtchromatogramm:

Aluminiumoxid, Woellm, neutral

Aethylacetat:Methanol = 20:1

R_f -Wert = 0,86 (Bleibt über die ganze Laufdistanz am Adsorbens haften. Vorderster Flecken bei $R_f = 0,86$)



244,8 mg ($4,92 \cdot 10^{-4}$ Mol) roh kristallines Natriumsalz (7c) wurden in 3 ml absolutem Aethylalkohol^{*)} gelöst und mit 180 mg (1,0 Moläquivalent) Hexaquo-cobalt(II)-perchlorat^{**)}, gelöst in 3 ml absolutem Aethylalkohol^{*)}, versetzt. Die Lösung wurde dabei sofort braun. Man rührte während 2 1/2 Stunden in einem offenen Kolben an der Luft, wobei braune Kristalle aus der Lösung ausfielen. Darauf gab man 64,0 mg (2,0 Moläquivalente) Kaliumcyanid^{***)} in 2 ml Wasser zu und rührte an der Luft zwei Stunden weiter. Dabei lösten sich die anfänglich ausgefallenen Kristalle wieder. Man gab noch weitere 32,0 mg (1,0 Moläquivalent) Kaliumcyanid^{***)} in 2 ml Wasser zu und rührte 15 Minuten weiter. Darauf schüttelte man die braune Lösung mit ca. 10 ml Methylenchlorid und ca. 10 ml Wasser aus. Der Wasserphase wurden ca. 200 mg kristallisiertes primäres Natriumphosphat zugegeben, um eine saubere Trennung der beiden Phasen zu erreichen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat

*) Aethylalkohol, puriss., absolut, Ph. Helv. V ~ 99,8 Vol. %, FLUKA AG, Buchs.

***) Kobalt(II)-perchlorat, purum, cryst., FLUKA AG, Buchs.

***) Kaliumcyanid, p. a., MERCK, Darmstadt.

getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Der braun-schwarze Rückstand wurde in absolutem Methylalkohol *) gelöst, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Das zurückbleibende braun-schwarze Oel (DC Aluminiumoxid neutral, Aethylacetat-Methanol 20:1): brauner Hauptfleck, rascher laufend gelber Nebenfleck (vermutlich Ausgangsligand), schwarzer Startfleck), wurde durch Zugabe von Aethylacetat **) kristallisiert. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol *) und Aethylacetat **) erhielt man 192,0 mg braun-schwarze Kristalle.

Ausbeute: 192,0 mg = 66,8 % braun-schwarze Kristalle. Das Infrarotspektrum eines auf diese Weise erhaltenen Kristallisates aus einem analogen Ansatz zeigte neben einem praktisch gleichen Spektrum noch schwache Banden bei 1728 (AcOEt), 1678 und 1567 cm^{-1} .

Zur Charakterisierung gelangte eine fünf mal aus wenig Methanol *) und Aethylacetat **) umkristallisierte Probe vom Zersetzungspunkt 258-261°C. Die Analysensubstanz wurde während 60 Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

$\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{O}_7\text{N}_7\text{Co}$	ber.	C 63,57	H 6,88	N 16,74
	gef.	C 63,16	H 6,80	N 16,39
mp:	218(4,68), 267(3,98/Schulter), 310(4,08), 318(4,09), 340(3,57), 358(3,49), 461(4,08), 480(4,03/Schulter)			
	(C ₂ H ₅ OH)			
cm ⁻¹ :	2220 ^m , 2140 ^w , 1620 ^s , 1550 ^s , 1485 ^s , 1465 ^m (Schulter), 1455 ^w (Schulter), 1425 ^m , 1405 ^m , 1390 ^s , 1345 ^w , 1318 ^m etc.			
	(CHCl ₃)			

*) Methylalkohol, puriss., p. a., absolut und acetonfrei, Sdp. 64-65°C, FLUKA AG, Buchs.

**) Aethylacetat, zwei Tage über basischem Aluminiumoxid getrocknet.

ppm: 1,00-1,50(6s+t(1,40/J7)/zusammen 24H), 1,70-2,30(m/2H),
2,60-3,40(m+3s/8H), 3,62-3,90(m triplettoid (J10)/1H),
4,00-4,45(m quadruplettoid(J7)/2H), 4,50(s/1H),
5,02(s/1H), 5,40(s/1H)

(CDCl₃)

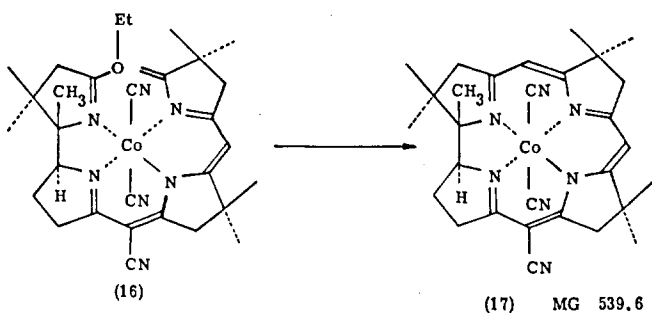
Die Kristalle erhielten ca. 1 Mol Kristallwasser, er-
kennlich am Signal bei 1,63(s/2H).

m/e: 487(5%/M⁺-(C₂H₅OH+2CN)),
486(14%/M⁺-(C₂H₅OH+2CN+H)),
471(4%/M⁺-(C₂H₅OH+2CN+H+CH₃)),
470(13%/M⁺-(C₂H₅OH+2CN+2H+CH₃)), 381(14%),
380(28%), 379(100%/M⁺-(C₉H₁₆NO+2CN)),
364(10%/M⁺-(C₉H₁₆NO+2CN+CH₃)),
243,5(2%/M⁺⁺-(C₂H₅OH+2CN)), ferner 27(21%/HCN)),
(ca. 200°C)

Dünnschichtchromatogramm: Aluminiumoxid, Woellm, neutral

Aethylacetat:Methanol = 20:1

R_f-Wert = 0,39 (ein Fleck)



103,3 mg ($1,765 \cdot 10^{-4}$ Mol) roh kristalliner Kobalt-Komplex (16) wurden
drei mal mit je 5 ml absolutem Aethylalkohol *) und anschliessend drei mal mit
je 5 ml absolutem Benzol **) abgesogen. Den Rückstand trocknete man während

*) Aethylalkohol, puriss., absolut, Ph.Helv. V ~ 99,8 Vol.%, FLUKA AG,
Buchs.

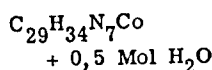
**) Benzol, kristallisierbar, MERCK, Darmstadt.

fünf Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur. Der trockene Rückstand wurde darauf mit 0,51 ml 1,082 m (3,1 Moläquivalente) Kaliumtertiärbutanolat *) in absolutem tertiärem Butanol **) versetzt und in 5 ml absolutem Dimethylformamid ***) gelöst ****). Das Versetzen mit Base und das Lösen in absolutem Dimethylformamid ***) wurden unter peinlichem Ausschluss von Luftsauerstoff durchgeführt, indem man unter Stickstoffatmosphäre arbeitete. Der Kolben wurde darauf kurz evakuiert, mit Stickstoff gefüllt und während 24 Stunden bei 50°C belassen. Danach wurde evakuiert und 300 mg Kaliumcyanid, gelöst in 5 ml Wasser, eingesogen. Dazu wurden noch 2 ml Methylenchlorid ohne Luftzutritt eingesogen. Die entstandene Suspension liess man eine Stunde unter Stickstoff bei Raumtemperatur stehen. Darauf schüttelte man mit Wasser und Methylenchlorid aus, wobei man in der Wasserphase 1,0 g Kaliumcyanid gelöst hatte. Die organische Phase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Das zurückbleibende Dimethylformamid wurde am Hochvakuum bei Raumtemperatur entfernt. Der trockene Rückstand wurde wiederum mit Methylenchlorid und Wasser, in welchem man 1,0 g Kaliumcyanid gelöst hatte, ausgeschüttelt. Man trennte die organische Phase ab und sog das Lösungsmittel bis zur Trockene ab. Der trockene Rückstand wurde aus wenig absolutem Methylalkohol *****) , den man mit einem Tropfen absolutem Dimethylformamid ***) , versetzt hatte, und frisch destilliertem Diisopropylaether *****) kristallisiert. Nach einmaligem Umkristallisieren erhielt man 45,0 mg rot-schwarz Kristalle.

-
- *) Die Kaliumtertiärbutanolatlösung wurde durch Versetzen von absolutem tertiärem Butanol **) mit metallischem Kalium unter peinlicher Fernhaltung von Wasser hergestellt. Werden solche Lösungen im Kühlschrank aufbewahrt, so bleiben sie ca. drei Wochen lang verwendbar.
- **) Tertiär-butanol, zwei mal über Kalium bei Normaldruck unter Stickstoff destilliert.
- ***) N,N-Dimethylformamid, puriss., Sdp. 152-154°C, > 99,5 %, FLUKA AG, Buchs, zwei mal destilliert über Phosphorperoxid bei Normaldruck unter Stickstoff.
- ****) Bei Zugabe von 80 Vol. % tertiärem Butanol ****) lässt sich die Ausbeute auf 65 % steigern. (Versuche von E. L. Winnacker)
- *****) Methylalkohol, puriss., p. a., absolut und acetonfrei, Sdp. 64-65°C, FLUKA AG, Buchs.
- *****) Diisopropylaether, frisch destilliert über Lithiumaluminiumhydrid bei Normaldruck unter Stickstoff.

Ausbeute: 45,0 mg = 47,5 % rot-schwarze Kristalle.

Zur Charakterisierung gelangte eine vier mal aus Methanol^{*)} und Diisopropyl-
aether^{**)} umkristallisierte Probe vom Zersetzungspunkt 305-310°C. Die Analy-
sensubstanz wurde während 60 Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur ge-
trocknet. In den getrockneten Kristallen waren noch 0,5 Mol Kristallwasser
zurückgeblieben. Die zurückgehaltene Menge Wasser wurde durch ein NMR-Spek-
trum bestimmt.



ber. C 63,50 H 6,42 N 17,85

gef. C 63,67 H 6,56 N 17,74

mp: 271(4,14), 296(3,85), 307(3,89), 337(4,18/Schulter),
351(4,38), 388(3,80), 413(3,75), 465(3,65/Schulter),
496(3,85/Schulter), 527(4,04), 560(3,99)

(C₂H₅OH + Kaliumcyanid (0,61 · 10⁻² Mol/l))

cm⁻¹: 2210^s, 2120^m, 1632^m, 1600^s, 1572^m, 1510^s, 1480^s,
1460^w, 1440^w, 1420^w, 1400^w, 1390^w, 1385^w, 1378^m,
1365^s, 1340^w, 1315^m, 1302^m etc.

(CHCl₃)

ppm: 1,22/1,25/1,31/1,35/1,39(5s/21H), 1,75-2,50(m/2H),
2,50-3,50(m+2s+AB-System(2,63/3,23/J17)/8H),
4,32(m triplettoid(J-9)/1H), 5,60(s/1H), 5,64(s/1H),

(CDCl₃)

Die Kristalle enthielten 0,5 Mol Kristallwasser.

NMR-Signal bei 1,68(s/1H).

*) Methylalkohol, puriss., p.a., absolut und acetonfrei, Sdp. 64-65°C,
FLUKA AG, Buchs.

***) Diisopropylaether, frisch destilliert über Lithiumaluminiumhydrid bei Nor-
maldruck unter Stickstoff.

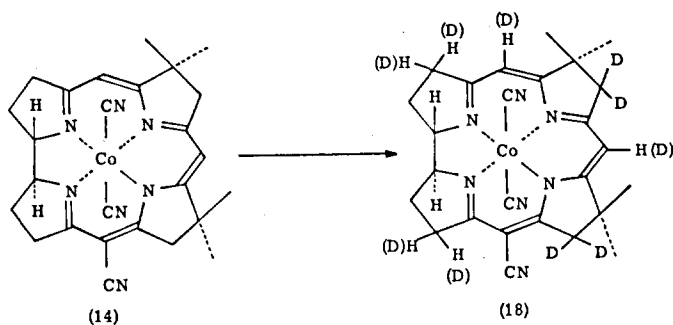
m/e : 489(4%), 488(22%), 487(60%/M⁺-2CN),
486(5%/M⁺-(2CN+H)), 472(7%),
471(21%/M⁺-(2CN+H+CH₃)),
243,5(5%/M⁺⁺-2CN),
236(10%/M⁺⁺-(2CN+CH₃)), ferner 27(100%/HCN)
(ca. 150°C)

Dünnschichtchromatogramm: Aluminiumoxid, Woellm, neutral

Aethylacetat : Methanol = 20:1

R_f-Wert = 0,47 (ein Fleck)

B) Ligandreaktivität in Kobalt(III)- und Nickel(II)-corrin-Komplexen



36,0 mg ($0,73 \cdot 10^{-4}$ Mol) Kobalt-Komplex (14) wurden fünf mal mit je 2 ml absolutem tertiärem Butanol-OD^{*)} am Hochvakuum bei Raumtemperatur abgesogen. Der rote, harzartige Rückstand wurde in 2 ml absolutem tertiärem Butanol-OD^{*)} gelöst und mit 1,58 ml 0,14 m (3,0 Molaequivalente Base bezüglich Kobalt-Komplex (14)) Natriumdeuteroxid in schwerem Wasser^{**)} versetzt. Die rote Lösung ($c = 0,02$ Mol Kobalt-Komplex (14) pro Liter Lösung) wurde zwei mal am Hochvakuum entgast und während 44 Stunden bei Raumtemperatur unter Stickstoff stehen gelassen, wobei man den Kolben mit Aluminiumfolie vor Lichteinwirkung schützte. Darauf versetzte man mit 4 ml Methylenchlorid, ca. 100 mg trockenem Kaliumcyanid^{***)} und 3 ml schwerem Wasser^{**)}. Die Suspension wurde in einen Scheidetrichter transferiert und die organische Phase abgetrennt. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer abgesogen und der rote, harzartige Rückstand wurde mit Methylenchlorid, Diäthyläther und Hexan kristallisiert. Man erhielt 34,0 mg rot-schwarze Kristalle. Ausbeute: 34,0 mg = 93 % rot-schwarze Kristalle (bei Annahme eines Heptadeuteroproduktes). (DC (Aluminiumoxid neutral, CHCl_3): roter Hauptfleck, schwacher Startfleck).

*) Tertiär-butanol-OD, aus Aluminiumtriteriärbutanolat, purum, cryst., FLUKA AG, Buchs, und schwerem Wasser^{**)} hergestellt. Zwei mal über Kalium bei Normaldruck unter Stickstoff destilliert^[46]. Die Isotopenanalyse [47] zeigte mit 13,50 % einen zu grossen $\frac{\text{D}}{\text{H}+\text{D}}$ Gehalt, der mit der Anwesenheit von 0,21 Mol D_2O pro Mol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OD}$ erklärt werden kann. Gefunden C 63,59%; berechnet C 60,75%.

***) Schweres Wasser, 99,78 Atom%.

****) Kaliumcyanid, p. a., MERCK, Darmstadt, einen Tag am Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Zur Charakterisierung wurde drei mal aus wenig Methylenchlorid, Diaethyl-
aether und Hexan umkristallisiert, wobei man nach dieser Behandlung noch 28,0
mg Kristalle erhielt.

cm⁻¹: 2210^m, 2120^w, 1640^m, 1605^s, 1580^m, 1510^s, 1480^s,
1405^w, 1380^m, 1360^s etc.

(CHCl₃)

ppm: Drei mal mit CHCl₃ abgeblasen zur Entfernung der
Kristalllösungsmittel.

1,38/1,39/1,41(3s/4CH₃), 1,75-2,20(m/2H),

2,35-2,70(m/2H), 3,00-3,50(m/2,4H),

3,70-3,95(m/2H), 5,63(s/1H)

(CDCl₃)

Gesamtdeuterierungsgrad: 66%. (100% Deuterierungs-
grad: Alle zehn mechanistisch austauschbaren Wasser-
stoffe durch Deuterium ersetzt (vergl. Abbildung 9)).

m/e: 1. Einfach fokussierendes Gerät. Es werden nur die
Piks der Gruppe M⁺-2CN angegeben, wobei in dieser
Gruppe immer der base peak des Spektrums anwe-
send ist.

453(1%), 452(10%), 451(33%), 450(65%), 449(100%),
448(98%), 447(65%), 446(25%),

445(3%/M⁺(nicht deuteriert)-2CN)

(ca. 150°C)

Das ergibt bei Berücksichtigung der entsprechenden
C¹³-Piks eine Verteilung der verschieden deuterier-
ten Produkte von:

nicht deuterierter Komplex	0,8 %
monodeutero "	6,3 %
dideutero "	16,2 %
trideutero "	24,5 %
tetradeutero "	25,0 %
pentadeutero "	16,0 %
hexadeutero "	8,3 %
heptadeutero "	4,0 %
oktadeutero "	0,4 %

Gesamtdeuterierungsgrad: 36 %,

Vergleiche NMR-Spektrum: 66 % Gesamtdeuterierungs-
grad.

2. Doppelt fokussierendes Gerät. Es werden nur die Piks der Gruppe M^+-2CN angegeben, wobei in dieser Gruppe immer der base peak des Spektrums anwesend ist.

452(4%), 451(14%), 450(38%), 449(71%), 448(100%),
447(99%), 446(63%),

445(24%)/ M^+ (nicht deuteriert)-2CN)

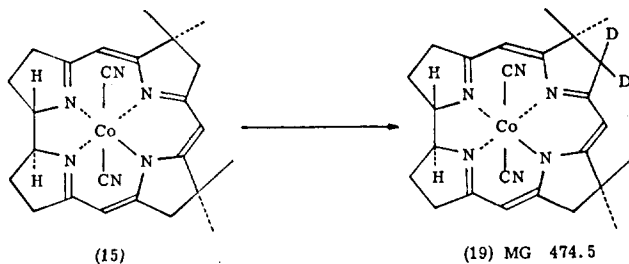
(ca. 140°C)

Das ergibt bei Berücksichtigung der entsprechenden C^{13} -Piks eine Verteilung der verschieden deuterierten Produkte von:

nicht deuterierter Komplex	4,7 %
monodeutero "	17,5 %
dideutero "	26,2 %
trideutero "	24,6 %
tetradeutero "	16,0 %
pentadeutero "	8,7 %
hexadeutero "	2,2 %
heptadeutero "	1,6 %
Gesamtdeuterierungsgrad:	26,6 %

vergleiche NMR-Spektrum: 66 % Gesamtdeuterierungsgrad (Kommentar vergleiche theoretischer Teil).

Dünnschichtchromatogramm: Aluminiumoxid, Woellm, neutral, Chloroform,
 R_f -Wert = 0,38 (ein Fleck)



25,0 mg ($0,53 \cdot 10^{-4}$ Mol) Kobalt-Komplex (15) wurden in 0,4 ml absolutem tertiärem Butanol-OD^{*)} gelöst und mit 0,4 ml 0,14 m Natriumdeuteroxid in schwerem Wasser^{**)} versetzt. Der roten Lösung wurden 12,0 mg ($1,85 \cdot 10^{-4}$ Mol) trockenes Kaliumcyanid^{***)} zugegeben. Durch Durchblasen von Stickstoff erhielt man eine homogene Lösung ($c = 6,63 \cdot 10^{-2}$ Mol Kobalt-Komplex (15) pro Liter Lösung). Eine pD-Messung an einem vorher geeichten Gerät^{****)} ergab einen pD-Wert von ca. 12. Man spülte mit Stickstoff nach und verschloss das Gefäß. Darauf liess man sieben Stunden bei 31°C stehen. Anschliessend wurde wieder geöffnet und mit 5 ml schwerem Wasser^{**)} und 5 ml Methylenchlorid in einen kleinen Scheidetrichter transferiert. Die Suspension wurde mit ca. 100 mg Kaliumcyanid^{***)} versetzt und kräftig ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Der rote, harzartige Rückstand wurde mit Chloroform, Diaethylaether und Hexan kristallisiert. Man erhielt 17,5 mg Kristalle.

Ausbeute: 17,5 mg = 70 % rot-schwarze Kristalle (DC einheitlich (Alox neutral CHCl_3)).

Zur Charakterisierung gelangte eine zwei mal aus wenig Chloroform, Diaethylaether und Hexan umkristallisierte Probe vom Zersetzungspunkt 295-310°C. Das

*) Tertiär-Butanol-OD, aus Aluminiumtertiärbutanolat, purum, cryst., FLUKA AG, Buchs, und schwerem Wasser^{**)} hergestellt. Zwei mal über Kalium bei Normaldruck unter Stickstoff destilliert. Gleiche Isotopenanalyse wie p. 100.

***) Schweres Wasser, 99,78 Atom%.

****) Kaliumcyanid, p.a., MERCK, Darmstadt, einen Tag am Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

*****) Das pH-Messgerät wurde vor der Messung mit zwei Standardpuffern bei pH 4,00 und pH 9,00 [43] geeicht. Anschliessend wurde mit der gleichen Glaselektrode der pD der oben genannten Lösung ermittelt.

zur Charakterisierung benutzte Material wurde während 48 Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur über Phosphorpentoxid getrocknet.

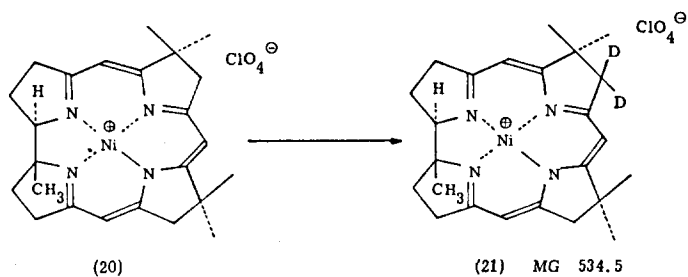
μ : 268(4,06), 285(3,85), 298(3,90), 310(3,88),
338(4,17/Schulter), 352(4,43), 408(3,54),
486(3,68/Schulter), 518(3,92), 555(4,05)
(C_2H_5OH + Kaliumcyanid ($0,77 \cdot 10^{-2}$ Mol/l))

cm^{-1} : 2140^W, 1645^m, 1605^S, 1580^S, 1520^S, 1470^W, 1432^W,
1395^m, 1375^S, 1312^W, 1297^S etc.
($CHCl_3$)

ppm: Drei mal mit $CHCl_3$ abgeblasen zur Entfernung der
Kristalllösungsmittel.
1,31(s/4 CH_3), 1,50-2,20(m/2H), 2,20-2,70(m/2H),
2,81(s/2H), 2,90-3,50(m/4H), 3,55-3,95(m/2H),
5,49(s/1H), 5,52(s/1H), 5,60(s breit/1H)
($CDCl_3$)

Entkopplungsversuch zeigt: Allylische Kopplung
zwischen Methylengruppe bei 2,81(s/2H) und Methin-
wasserstoff bei 5,60(s breit/1H)

Dünnschichtchromatogramm: Aluminiumoxid, Woellm, neutral, Chloroform
 R_f -Wert = 0,28 (ein Fleck)



51,5 mg ($0,97 \cdot 10^{-4}$ Mol) Nickel-Komplex (20) wurden in 0,50 ml absolutem Pentadeuteropyridin^{*)} gelöst und mit 0,50 ml schwerem Wasser^{**)} versetzt

*) Pentadeuteropyridin, absolut (99 Atom%), FLUKA AG, Buchs.

***) Schweres Wasser, 99,78 Atom%.

($c = 0,97 \cdot 10^{-2}$ Mol Nickel-Komplex (20) pro Liter Lösung). Man mischte die Flüssigkeiten mittels Durchblasen von Stickstoff, wobei der unerwünschte Luft-sauerstoff zugleich verdrängt wurde. Man spülte noch kurz mit Stickstoff nach und verschloss das Gefäss. Anschliessend liess man 16½ Stunden bei 31°C stehen. Man öffnete das Gefäss und nahm eine pD-Messung an einem vorher geeichten Gerät *) vor. Man erhielt den Wert pD = 10,7. Man transferierte darauf mit 5 ml 1,0 m Deuterotrifluoressigsäure **) in schwerem Wasser ***) in einen kleinen Scheidetrichter, versetzte mit ca. 100 mg wasserfreiem Natriumperchlorat ****) und 10 ml Methylenchlorid *****) und schüttelte kräftig aus. Die organische Phase wurde abgetrennt, durch Watte filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Die dabei zurückbleibenden Lösungsmittel (Dimethylformamid und schweres Wasser) wurden darauf am Hochvakuum bei 60°C abgesogen. Anschliessend wurde nochmals mit 2 ml schwerem Wasser ***) , 100 mg wasserfreiem Natriumperchlorat ****) , 0,01 ml 1,0 m Deuterotrifluoressigsäure **) und 5 ml absolutem Methylenchlorid *****) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, durch Watte filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Der gelbe, harzartige Rückstand wurde am Hochvakuum bei 60°C noch fünf Minuten nachgetrocknet. Darauf wurde in wenig Methylenchlorid *****) gelöst und durch Zugeben von absolutem Diaethyl-aether *****) kristallisiert. Man erhielt 50,9 mg gelbe Kristalle. Ausbeute: 50,9 mg = 98 % gelbe Kristalle. Das Infrarotspektrum von auf diese Weise aus einem analogen Ansatz erhaltenen Kristallen ist praktisch mit jenem der Analysenprobe gleich.

Zur Charakterisierung gelangte eine noch zwei mal aus wenig Methylenchlorid *****) und absolutem Diaethylaether *****) umkristallisierte Probe vom

-
- *) Das pH-Messgerät wurde vor der Messung mit zwei Standardpuffern bei pH 4,00 und pH 9,00 [43] geeicht. Anschliessend wurde mit der gleichen Glaselektrode der pD der oben genannten Lösung ermittelt.
 - ***) Schweres Wasser, 99,78 Atom%.
 - ****) Natriumperchlorat, puriss., p.a., cryst., FLUKA AG, Buchs, vier mal mit absolutem Dimethylformamid *****) am Hochvakuum bei 70°C abgesogen; 24 Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.
 - *****) N,N-Dimethylformamid, puriss., Sdp. 152-154°C, > 99,5 %, FLUKA AG, Buchs, zwei mal destilliert über Phosphorpentoxid bei Normaldruck unter Stickstoff.
 - *****) Methylenchlorid, destilliert über Phosphorpentoxid bei Normaldruck unter Stickstoff.
 - *****) Diaethylaether, puriss., absolut, über Natrium, Sdp. 35-36°C, FLUKA AG, Buchs.

Zersetzungspunkt 300-320°C. Das zur Charakterisierung benutzte Material wurde 24 Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur über Phosphorpentoxid getrocknet.

μ : 242(4,19), 276(3,94/Schulter), 304(4,33), 316(4,34),
429(4,10), 445(4,04/Schulter)
(C₂H₅OH)
cm⁻¹: 1632^m, 1591^s, 1566^s, 1515^s, 1465^w, 1455^w(Schulter),
1430^w, 1390^w, 1370^s, 1312^w(Schulter), 1305^m etc.
(CHCl₃)
ppm: 1,23(s/1CH₃), 1,36/1,40(2s/4CH₃), 1,60-2,50(m/4H),
3,01(s/2H), 3,05-3,45(m/4H),
4,05-4,40(m triplettoid(J8)/1H), 5,98(s/1H),
6,08(s breit/1H), 6,15(s/1H)
(CDCl₃)
Entkopplungsversuch zeigte: Allylische Kopplung
zwischen Methylengruppe bei 3,01(s/2H) und Methin-
wasserstoff bei 6,08(s breit/1H)

Dünnschichtchromatogramm: Aluminiumoxid, Woellm, neutral Chloroform:Aethanol
= 5:1
R_f-Wert = 0,79 (ein Fleck)

Die oben beschriebene Charakterisierung ist einer analog durchgeführten Versuchsreihe entnommen, bei welcher Pentadeuteropyridin mit unbestimmter Qualität zur Anwendung kam. Die dabei erhaltenen Lösungen zeigten einen pD von 8,8. Dabei konnte aus kinetischen Untersuchungen auf Grund von Kernresonanzspektren eine mittlere Halbwertszeit von 1825 Sekunden (ca. 30,5 min) errechnet werden. Ein in oben beschriebener Weise analog durchgeführter Versuch, bei welchem absolutes Pentadeuteropyridin mit der dort angegebenen Qualität verwendet wurde, zeigte bei der pD Messung der Lösung einen pD von 10,7 und die abgeschätzte Halbwertszeit (nur ein kinetischer Versuch) lag bei 13200 Sekunden (ca. 3h 40 min). Das Infrarot- und Kernresonanzspektrum des dabei erhaltenen Produktes war mit den entsprechenden Spektren aus dem oben gezeigten Charakterisierungsschema praktisch identisch: Zur Aufnahme gelangte ein drei mal aus wenig Methylenchlorid^{*)} und Diaethylaether^{***)} umkristallisiertes Produkt, welches noch während einer Stunde am Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wurde.

*) Methylenchlorid, destilliert über Phosphorpentoxid bei Normaldruck unter Stickstoff.

**) Diaethylaether, puriss., absolut, über Natrium, Sdp. 35-36°C, FLUKA AG, Buchs.

cm^{-1} : 1632^m, 1590^S, 1566^S, 1512^S, 1463^W, 1450^W(Schulter),
1429^W, 1390^W, 1370^S, 1312^W(Schulter), 1303^m etc.

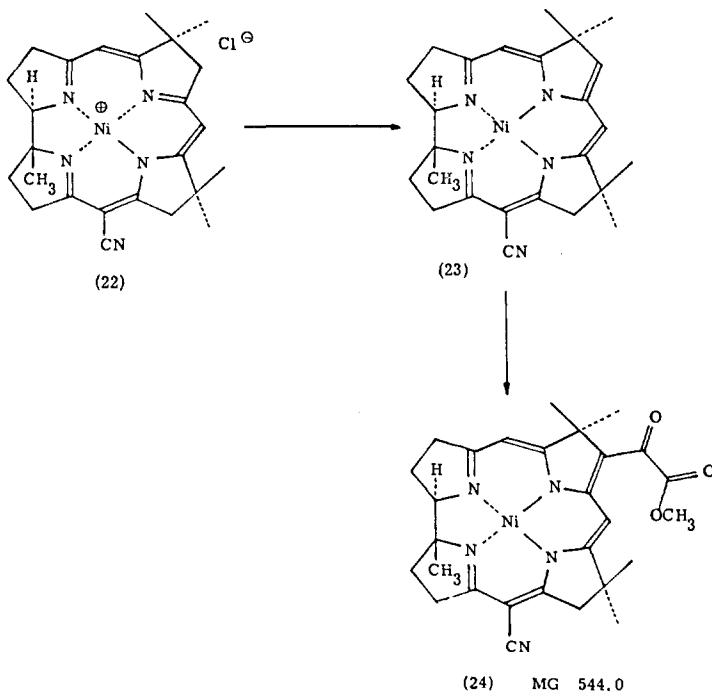
(CHCl_3)

ppm: 1,23(s/1 CH_3), 1,36/1,40(2s/4 CH_3), 1,60-2,50(m/4H),
3,01(s/2H), 3,05-3,50(m/4H),

4,05-4,40(m triplettoid(J8)/1H), 5,98(s/1H),

6,08(s breit/1H), 6,15(s/1H)

(CDCl_3)



16,0 mg ($0,324 \cdot 10^{-4}$ Mol) Nickel-Komplex (22) wurden in 2 ml absolutem Aethanol^{*)} gelöst und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene abgesogen. Darauf nahm man wieder in 2 ml absolutem Aethanol^{*)} auf und versetzte die gelbe Lösung mit 0,04 ml 0,89 m (1,1 Molaequivalente) Natriumaethanolat in

*) Aethylalkohol, puriss., absolut, Ph.Helv. V~ 99,8 Vol.%, FLUKA AG, Buchs

Aethylalkohol^{*)}). Nach einer zehn-minütigen Wartezeit, wobei die braun gewordene Lösung unter Stickstoffatmosphäre stand, fiel der braune Nickelkomplex⁽²³⁾ (IR-spektroskopisch mit früher^{[10][21]} beschriebenem Produkt identifiziert) und weisses Natriumchlorid aus. Der Alkohol wurde darauf abgesogen und der Rückstand wurde während drei Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Der Rückstand wurde anschliessend in wenig absolutem Methylenchlorid^{**)} aufgeschlämmt und durch Watte filtriert. Auf dem Wattebausch blieben dabei weisse Natriumchloridkristalle zurück. Das braune Filtrat wurde anschliessend bis auf ein Volumen von ca. 2 ml eingeengt. Unter heftigem Rühren gab man darauf 0,1 ml (ca. 60-facher Ueberschuss) Oxalylchlorid^{***)} zu, wartete zwei Minuten und versetzte anschliessend mit 2 ml absolutem Methanol^{****)} und 400 mg wasserfreier Pottasche. Die Suspension wurde weitere fünf Minuten aufgerührt, dann filtriert und das Lösungsmittel abgesogen. Der trockene Rückstand wurde an einem Silicagel-Dickschichtchromatogramm aufgetrennt.

Dickschichtchromatogramm:

Kieselgel (MERCK) für die präparative Schichtchromatographie
Schichtdicke: 2 mm
Laufmittel: Chloroform:Methanol = 10:1

Das rote Harz wurde darauf mit möglichst wenig Chloroform auf die Startlinie aufgetragen. Das Laufmittel liess man in einer Wanne aufsteigen. Dabei wurde das Gemisch in eine rote, schneller laufende und eine gelbe, langsamer laufende Fraktion aufgetrennt. Die rote Zone wurde weggekratzt und die Substanz mit Methanol:Chloroform = 1:1 vom Kieselgel weggelöst. Man filtrierte vom ungelösten Silicagel und sog die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Zurück

*) Aethylalkohol, puriss., absolut, Ph.Helv. V ~ 99,8 Vol.%, FLUKA AG, Buchs.

***) Methylenchlorid, destilliert über Phosphorpentoxid bei Normaldruck unter Stickstoff.

****) Oxalylchlorid, purum, dest., Sdp. 62-65°C, FLUKA AG, Buchs.

*****) Methylalkohol, puriss., p.a. absolut und acetonfrei, Sdp. 64-65°C, FLUKA AG, Buchs.

blieb ein tieferer öliger Rückstand. Die gelbe Zone wurde weggekratzt und die Substanz mit Methanol: 0,1 N Salzsäure = 5:1 vom Kieselgel weggelöst. Man filtrierte vom ungelösten Kieselgel ab und schüttelte das Filtrat mit Methylchlorid aus. Die organische Phase wurde abgetrennt, durch Watte filtriert und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Zurück blieb ein gelber öliger Rückstand. Die beiden öligen Rohprodukte waren in einem analogen Voransatz dünnschichtchromatographisch einheitlich. (Silicagel, CHCl_3 -ETOH = 5:1).

Das rote Harz wurde aus Chloroform und Hexan kristallisiert. Man erhielt 6,3 mg rote Kristalle.

Das gelbe Harz wurde aus Methylchlorid und Aethylacetat kristallisiert. Man erhielt 6,9 mg gelbe Kristalle, welche nach dem IR-Spektrum mit dem Edukt identisch waren.

Ausbeute: 6,3 mg = 36 % rote Kristalle

6,9 mg = 43 % gelbe Kristalle (Edukt)

Zur Charakterisierung gelangte eine fünf mal aus wenig Chloroform und Hexan umkristallisierte Probe vom Zersetzungspunkt 200-210°C. Die Analysesubstanz wurde während 10 Tagen am Hochvakuum bei Raumtemperatur über Phosphorpentoxid getrocknet.

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_5\text{Ni}$	ber. C 62,00 H 6,22 N 11,90 Ni 10,00
+ 0,38 Mol Hexan	gef. C 62,01 H 6,22 N 11,85 Ni 10,11
+ 0,10 Mol CHCl_3	mp: 251(4,20), 262(4,15), 295(4,25), 305(4,21), 331(3,98), 364(4,03), 382(4,08), 404(3,85), 433(3,89), 4,70(4,08/Schulter), 500(4,48), 530(4,53) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) In Gegenwart von Säure mp: 240(4,25), 305(4,21), 341(4,10), 465(4,33) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:1 N HCl = 40:1) cm ⁻¹ : 2208 ^m , 1730 ^m , 1650 ^m , 1603 ^s , 1538 ^s , 1488 ^s , 1465 ^w (Schulter), 1442 ^m , 1403 ^s , 1380 ^m , 1368 ^m (Schulter), 1348 ^m , 1330 ^m , 1302 ^m etc. (CHCl_3) ppm: Drei mal mit CHCl_3 abgeblasen zur Entfernung der Kristalllösungsmittel. 1,22/1,27/1,31/1,39/1,43(5s/5 CH_3), 1,50-2,30(m/4H),

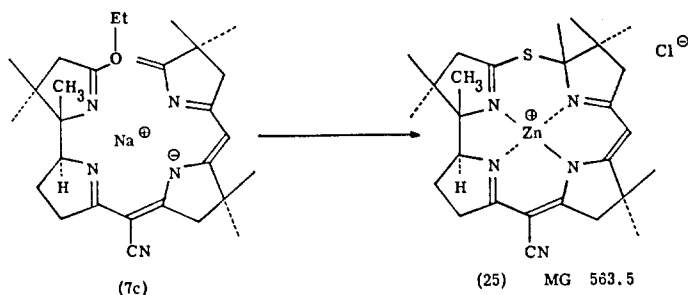
2, 80-3, 35(s+m/6H), 3, 50-4, 00(s+m/1H+1CH₃),
5, 36(s/1H), 6, 40(s breit/1H)
(CDCl₃)
m/e: 5, 46(2, 5%), 545(4%), 544(13%), 543(10%)
542(30%/M⁺-H), 487(5%), 486(13%), 485(11%),
484(25%/M⁺-COOCH₃), 472(11%), 471(11%), 470(17%),
469(18%/M⁺-(COOCH₃+CH₃)),
456(28%/M⁺-(COOCH₃+CO)) + entsprechende
Isotopenpiks, 454(27%/M⁺-(COOCH₃+2CH₃))
+ entsprechende Isotopenpiks,
442(100%/M⁺-(COOCH₃CO+CH₂)) + entsprechende
Isotopenpiks,
424(42%/M⁺-(COOCH₃+CO+CH₂+CH₄)) + ent-
sprechende Isotopenpiks,
412(23%/M⁺-(COOCH₃+CO+2CH₂+CH₄)) + ent-
sprechende Isotopenpiks, ferner 44(138%/CO₂),
28(98%/CO)
(ca. 100°C)

Dünnschichtchromatogramm: Silicagel

Chloroform: Aethanol = 5:1

R_f-Wert = 0, 89 (ein Fleck)

C) Synthese eines metallfreien Corrins



1,833 g ($3,69 \cdot 10^{-3}$ Mol) Natriumsalz (7c) wurden in einer verschliessbaren Stahlbombe in 4,0 ml absolutem Dimethylformamid^{*)} gelöst und mit 0,6 ml (2,7 Moläquivalente) Trifluoressigsäure^{**)} versetzt. Darauf kondensierte man während 1 3/4 Stunden bei -80°C flüssigen Schwefelwasserstoff in die Bombe, wobei der gasförmige Schwefelwasserstoff mit einem Calciumchloridrohr getrocknet wurde. Dabei erhielt man ca. 10 ml flüssigen Schwefelwasserstoff. Man verschloss die Bombe und erhitze die Lösung während 20 Stunden auf $50-55^{\circ}\text{C}$. Anschliessend öffnete man die Bombe und liess den Schwefelwasserstoff entweichen. Die zurückbleibende gelbe Lösung wurde mit möglichst wenig Chloroform in einen Kolben gespült und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Das zurückbleibende Dimethylformamid wurde am Hochvakuum bei 60°C entfernt. Der gelbe

*) N,N-Dimethylformamid, puriss., Sdp. $152-154^{\circ}\text{C}$, $> 99,5\%$, FLUKA AG, Buchs, zwei mal destilliert über Phosphorpentoxid bei Normaldruck unter Stickstoff.

***) Trifluoressigsäure, purum, 98% , Sdp. $71-73^{\circ}\text{C}$, FLUKA AG, Buchs, frisch destilliert bei Normaldruck unter Stickstoff.

Rückstand wurde anschliessend in 10 ml absolutem Aethylalkohol^{*)} gelöst und mit 15,7 ml 1,175 m (5,0 Mol) Natriumaethanolat in Aethanol^{*)} versetzt. Darauf rührte man 2 1/2 Stunden unter Stickstoff bei Raumtemperatur. Anschliessend versetzte man mit 2,057 g (107,5 %) Hexaacetonitrilzinkdiperchlorat^{**)}, gelöst in 5 ml Aethanol^{*)}, und rührte 1/2 Stunden unter Stickstoff bei Raumtemperatur weiter. Darauf gab man weitere 2,20 g (115 %) Hexaacetonitrilzinkdiperchlorat^{**) in 5 ml Aethanol^{*)} zu. Dabei fiel das überschüssige Zinksalz aus. Man rührte 1/2 Stunden weiter und engte die alkoholische Lösung bis auf ca. 4 ml ein. Darauf schüttelte man drei mal mit je 2,0 g Natriumchlorid, 100 ml Wasser und 50 ml Chloroform aus (falls sich die Phasen nicht trennten, konnte man durch Zugabe einer Spatelspitze Natriumdihydrogenphosphat eine saubere Trennung erreichen). Die organischen Phasen wurden abgetrennt, vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgesogen und das zurückbleibende gelbe Harz mit Chloroform und Aethanol kristallisiert. Dabei fielen 780 mg platereine gelbe Kristalle aus. Aus der Mutterlauge konnten nochmals 328 mg platereine Kristalle gewonnen werden.}

Ausbeute: 1,108 g = 54,4 % platereine gelbe Kristalle (DC Alox neutral, Benzol-ETOH = 10:1, ein gelber Fleck). IR-Spektrum praktisch identisch mit jenem der Analysenprobe.

Zur Charakterisierung gelangte eine fünf mal aus Aethanol und wenig Chloroform umkristallisierte Probe vom Smp. 268-272°C. Die Analysensubstanz trocknete man während zwei Wochen am Hochvakuum über Phosphorpentoxid bei Raumtemperatur. Dabei blieben noch 0,6 Mol Aethanol pro Mol Zink-Komplex (25) in den Kristallen zurück. Die zurückgehaltene Menge Aethanol wurde anhand eines NMR-Spektrums bestimmt.

*) Aethylalkohol, puriss., absolut, Ph. Helv. V ~ 99,8 Vol.%, FLUKA AG, Buchs.

) Hexaacetonitrilzinkdiperchlorat, aus Zinkperchlorat (purum, cryst., FLUKA AG, Buchs) hergestellt durch dreimaliges Lösen in Acetonitril^{*)} und wiederholtes Absaugen der Lösungsmittel am Hochvakuum.

***) Acetonitril, purum, Sdp. 79-82°C, FLUKA AG, Buchs, zweimal destilliert über Phosphorpentoxid bei Normaldruck unter Stickstoff.

$C_{27}H_{36}N_5S Cl Zn$

+ 0,80 Mol C_2H_5OH

ber. C 56,90 H 6,84 N 11,65 S 5,36 Cl 5,95

gef. C 56,70 H 6,84 N 11,34 S 5,37 Cl 6,50

mp: 234(4,22), 266(4,32/Schulter), 275(4,49),
416(4,26/Schulter), 429(4,30)

(C_2H_5OH)

cm⁻¹: 3620 (Aethanol), 2200^S, 1610^m, 1595^S, 1580^S,
1545^S, 1470^S, 1430^m, 1405^m, 1390^S, 1375^S,
1370^S, 1315^S etc. (Gleiche Probe wie Analyse)
($CHCl_3$)

ppm: Zehn mal mit $CHCl_3$ abgeblasen zur Entfernung
von Kristalllösungsmittel (Aethanol sehr schwer
entfernbar)

1,05/1,14/1,18/1,23/1,30/1,42(6s/7 CH_3),

1,98(s/1 CH_3), 1,50-1,95(m/2H), 2,20-3,25(m/8H),

3,84(t(J10)/1H), 5,02(s/1H)

($CDCl_3$)

m/e: 529(9%/M⁺-H/Zn⁶⁸), 527(14%/Zn⁶⁶), 525(21%/Zn⁶⁴),
510(6%/M⁺-(H+ CH_3)/Zn⁶⁴) + entsprechende Isotopen-
piks, 388(41%), 386(63%/Zn⁶⁶),
384(100%/M⁺- $C_7H_{12}NS/Zn^{64}$),
369(9%/M⁺-($C_7H_{12}NS+CH_3$)/Zn⁶⁴)

+ entsprechende Isotopenpiks

(ca. 170°C)

Elektrophorese:

bei pH 7,0 (Puffer*): Natriumdihydrogen-
phosphat/Natronlauge)

1500 V, 45 mA, -1½°C, 85 Min.

läuft als einfach geladenes Kation (4 cm)

bei pH 10,0 (Puffer*): Borax/Natronlauge) 2050 V,

14 mA, -6°C, 100 Min. läuft als einfach

geladenes Kation (4 cm)

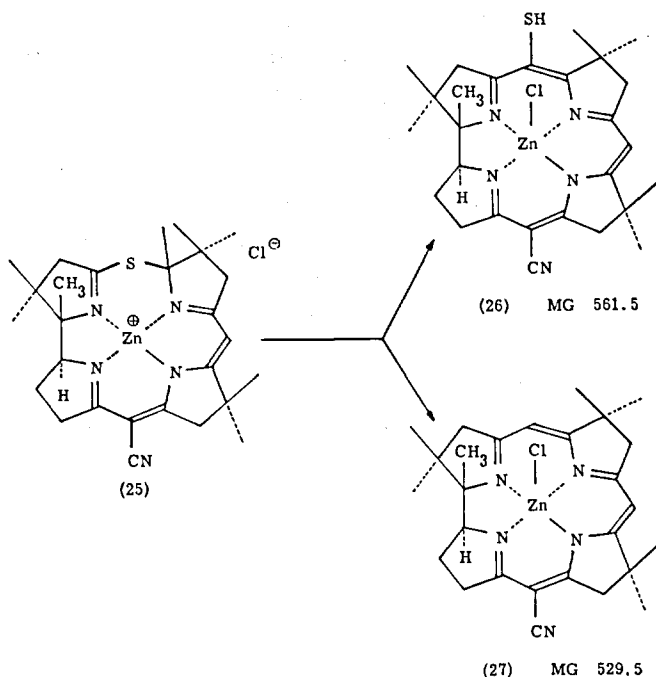
Dünnschichtchromatogramm:

Aluminiumoxid, Woellm, neutral

Benzol:Aethanol = 10:1

R_f-Wert = 0,49 (ein Fleck)

*) siehe [43]



1,969 g ($3,49 \cdot 10^{-3}$ Mol) Zink-Komplex (25) wurden drei mal mit je 10 ml absolutem Benzol^{*)} am Rotationsverdampfer abgesogen und darauf bei Raumtemperatur während drei Stunden am Hochvakuum nachgetrocknet. Man erhielt 1,920g Rohedukt. Darauf wurden 0,990 g (120 %) Dibenzoylperoxid in fester Form zugegeben und das Ganze in 14 ml absolutem Methylenchlorid^{**)} gelöst. Zur gelben Lösung gab man 1,56 ml (6,0 Mol) Trifluoressigsäure^{***)} zu und rührte während

*) Benzol, kristallisierbar, MERCK, Darmstadt.

***) Methylenchlorid, über Phosphorpentoxid destilliert bei Normaldruck unter Stickstoff.

***) Trifluoressigsäure, purum, > 98%, Sdp. 71-73°C, FLUKA AG, Buchs, frisch destilliert bei Normaldruck unter Stickstoff.

1/4 Stunden unter Stickstoff bei Raumtemperatur. Darauf goss man die dunkelgelbe Lösung vorsichtig in einen grossen Scheidetrichter, welcher 10,0 g Kaliumbicarbonat, 10,0 g Natriumchlorid und 100 ml Wasser enthielt und schüttelte mit 50 ml Methylenchlorid aus. Die wässrige Phase wurde zwei mal mit je 30 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und noch zwei mal mit 1,0 g Kaliumbicarbonat, 10,0 g Natriumchlorid und 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Anschliessend wurde die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Darauf trocknete man über Nacht am Hochvakuum bei Raumtemperatur. Man erhielt 2,052 g nicht isoliertes Zwischenprodukt. Zum gelben Rückstand gab man 2,0 g (2,0 Mol) Aethylendiamintetraessigsäure *) in fester Form zu, schlämmte das Ganze in 10 ml frisch destilliertem Dimethylformamid **) auf und sog das Lösungsmittel am Hochvakuum bei 60°C bis zur Trockene ab. Darauf schlämmte man ein zweites mal in 10 ml Dimethylformamid **) auf und sog nochmals das Lösungsmittel am Hochvakuum bei 60°C bis zur Trockene ab. Der dunkelgelbe Rückstand wurde am Hochvakuum bei Raumtemperatur während 1/2 Stunden nachgetrocknet. Darauf gab man 30 ml absolutes Dimethylformamid **) zu, schlämmte auf und versetzte mit 1,56 ml (0,6 Mol) Trifluoressigsäure ***). Man liess während sieben Stunden bei 70°C unter Stickstoff stehen. Anschliessend versetzte man mit 4,45 g (3,0 Mol) Hexaquoazinkdiperchlorat ****), welches vorher zwei mal mit je 10 ml Dimethylformamid **) bei 60°C am Hochvakuum abgesogen worden war. Man rührte darauf während 1/2 Stunden bei Raumtemperatur unter Stickstoff. Man gab 5,0 g festes Natriumchlorid und 9,0 ml (15,0 Mol) Diisopropylaethylamin *****) zu und rührte wiederum 1/2 Stunden bei Raumtemperatur

*) Komplexon II, Aethylendiamintetraessigsäure, SIEGFRIED AG, Zofingen.

**) N,N-Dimethylformamid, puriss., Sdp. 152-154°C, > 99,5 %, FLUKA AG, Buchs, zwei mal destilliert über Phosphorpentoxid bei Normaldruck unter Stickstoff.

***) Trifluoressigsäure, purum, > 98 %, Sdp. 71-73°C, FLUKA AG, Buchs, frisch destilliert bei Normaldruck unter Stickstoff.

****) Hexaquoazinkdiperchlorat, purum, cryst., FLUKA AG, Buchs.

*****) N-Aethyl-diisopropylamin, purum, > 98 %, FLUKA AG, Buchs, frisch destilliert bei Normaldruck unter Stickstoff.

unter Stickstoff. Darauf schüttelte man mit 5,0 g Natriumdihydrogenphosphat, 2,0 g Natriumhydrogenphosphat, 50 ml Wasser und 30 ml Methylenchlorid aus. Die rote organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase drei mal mit je 10 ml Methylenchlorid nachgewaschen. Die roten organischen Phasen wurden vereinigt und nochmals mit 10,0 g Natriumchlorid und 30 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, durch Watte filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Das dabei zurückbleibende Dimethylformamid wurde am Hochvakuum bei 60°C entfernt. Der rote harzartige Rückstand wurde am Hochvakuum bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet. Man erhielt 4,50 g Rohprodukt. Dieses wurde an Silicagel chromatographisch aufgetrennt.

1. Chromatogramm:

Säule: 28 mm Aussendurchmesser

120 g Kieselgel (MERCK) 0,05-0,20 mm

Die Säure wurde mit Methylacetat:Hexan = 1:3 aufgezogen. Die Substanz wurde mit möglichst wenig Methylenchlorid auf die Säule gebracht.

Protokoll:

Fraktion	Eluiergemisch		Lösungsmittelmenge		Farbe
			in l	in mg	
1	Methylacetat:Hexan	1:3	1,2	90,5	gelb
2	"	"	0,5	17,0	orange
3	"	"	0,5	17,9	"
4	"	"	1,0	84,4	"
5	"	"	0,5	33,7	"
6	"	"	1,0	71,8	"
7	"	"	1,0	65,8	"
8	"	"	1,0	58,0	"
9	"	"	1,0	48,8	"
10	"	"	1,0	51,0	rot-orange
11	"	"	1,0	41,0	"
12	"	"	0,5	51,0	rot
13	"	"	0,5	185,0	"
14	"	"	1,0	141,0	"
15	"	"	0,5	195,0	"
16	"	"	0,5	139,0	"
17	"	"	0,5	109,2	"
18	Methylacetat		0,5	119,0	"
19	"		0,5	615,0	"

Fraktion	Eluiergemisch	Lösungsmittelmenge in l	Gewicht in mg	Farbe
20	Methylacetat	0,25	1250,0	orange-rot
21	"	0,25	407,0	" "
22	"	0,25	57,6	" "
23	"	0,25	28,2	" "
24	"	0,25	90,1	" "
25	"	0,25	9,5	" "

Ausbeute: Es wurden 4,50 g Rohprodukt auf die Säule gebracht. Aus dem Chromatogramm konnten 3,895 g = 86,5 % Material erhalten werden.

Bei den Fraktionen 1-3 handelte es sich um schnell laufende Verunreinigungen mit einem nicht charakteristischen UV-Spektrum.

Die Fraktionen 5-9 waren Zink-Komplex (27).

Die Fraktionen 10-11 waren Gemische zwischen Zink-Komplex (26) und Zink-Komplex (27).

Die Fraktionen 12-19 enthielten den Zink-Komplex (26).

Die Fraktionen 20-25 waren ein Gemisch zwischen dem Zink-Komplex (26) und einem langsamer laufenden Produkt mit unspezifischem UV-Spektrum.

Die Fraktionen 5-9 wurden vereinigt und mit 5,0 g Natriumchlorid, 10 ml Wasser und 20 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die orange organische Phase wurde durch Watte filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Der orange ölige Rückstand musste nochmals an einem Silicagel-Dickschicht-Chromatogramm gereinigt werden. Man eluierte das zu reinigende Produkt mit Aethylacetat:Methylenchlorid = 1:1. Die orange Zone wurde abgekratzt. Der Zink-Komplex (27) wurde mit einem Gemisch von Chloroform-Methanol = 10:1 vom Silicagel heruntergelöst. Vom weissen Silicagel wurde abfiltriert und mit 10 ml Chloroform:Methanol = 10:1 nachgewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer abgesogen. Darauf schüttelte man den orange-roten öligen Rückstand mit 5,0 g Natriumchlorid, 30 ml Wasser und 50 ml Methylenchlorid aus. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Anschliessend sog man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Man erhielt 101,6 mg = 5,3 % platereinen Zink-Komplex (27). Der in einem analogen Versuch nach nochmaliger Reinigung durch Dünnschichtchromatogramm kristallin isolierte Zink-Komplex (27) war (Ausbeute, ca. 2 % nach dem DC) im UV- und IR-Spektrum mit dem nach der Entschwefelung des Zink-Komplexes (26) anfallenden

Produkt (bis auf eine Bande bei 1728 cm^{-1} (AcOEt) im IR) identisch.

Die Fraktionen 12-19 wurden vereinigt und mit 5,0 g Natriumchlorid, 10ml Wasser und 10 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die rote organische Phase wurde durch Watte filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Bei der Kristallisation aus Chloroform, Methanol und Hexan fielen 460 mg = 24 % platereine Kristalle aus. Aus der Mutterlauge konnten nochmals 190,6 mg = 10 % platereine Kristalle erhalten werden. Die verbleibende Mutterlauge wurde mit den Fraktionen 10-11 und 24-25 nochmals an Silicagel chromatographisch gereinigt.

2. Chromatogramm:

Säule: 15 mm Aussendurchmesser

60 g Kieselgel (MERCK) 0,05-0,20 mm

Die Säule wurde mit Methylacetat:Hexan = 1:1 aufgezogen. Die Substanz wurde mit möglichst wenig Methylenchlorid auf die Säule gebracht. Eluiert wurde mit einem Gemisch von Methylacetat:Hexan = 1:1. Es wurde analog der auf Seite 116 beschriebenen Weise chromatographiert. Man sammelte nur die roten Fraktionen, welche das UV-Spektrum vom Zink-Komplex (26) zeigten. Nach Abschluss des Chromatogramms blieb die Säule braun.

Die von der Säule eluierten roten Fraktionen (Zink-Komplex (26) nach UV-Spektrum) wurden mit Chloroform, Methanol und Hexan kristallisiert. Man erhielt 140,0 mg platereine Kristalle.

Totalausbeute: 1. 84,4 mg = 4,4 % Zink-Komplex (25) (Fraktion 4 im Chromatogramm Seite 116).
2. 101,6 mg = 5,3 % platereiner Zink-Komplex (27).
3. 790,6 mg = 41,1 % platereiner, kristalliner Zink-Komplex (26) (DC, Silicagel, AcOEt, ein roter Fleck).
In einem analogen Ansatz betragen die Ausbeuten: 48,8 % (26) und 6,6 % (27).

Zur Charakterisierung gelangte ein noch drei mal aus Chloroform, wenig Methanol und Hexan umkristallisiertes Produkt vom Zersetzungspunkt $300-310^{\circ}\text{C}$. Die Analysesubstanz wurde während 90 Stunden am Hochvakuum über Phosphor-pentoxid bei 88°C getrocknet.

$C_{27}H_{34}N_5S$ Cl Zn

ber. C 57,75 H 6,10 N 12,47 S 5,71 Cl 6,31
 gef. C 57,82 H 6,18 N 12,39 S 5,75 Cl 6,39

my: 229(4,16), 254(4,20/Schulter), 263(4,31),
 314(4,36/Schulter), 324(4,41), 376(3,78),
 457(3,81/Schulter), 501(4,18/Schulter),
 528(4,27/Schulter), 550(4,29)

(C_2H_5OH)
 cm^{-1} : 2200^m, 1630^w, 1610^m, 1580^s, 1525^w, 1492^s, 1460^m,
 1445^m, 1420^w, 1390^w, 1380^w, 1342^s, 1315^m, 1305^m, etc.

($CHCl_3$)
 ppm: Ueberlagerung der Signale von α - und β -Chloro-
 Komplex im Intensitätsverhältnis ca. 2:3.
 0,75-1,80(6s/7 CH_3 , 1SH),
 1,80-2,30(m/2H), 2,50-3,70(m/8H),
 3,90/4,90(m tripletoid/1H), 5,34/5,36(s/1H)

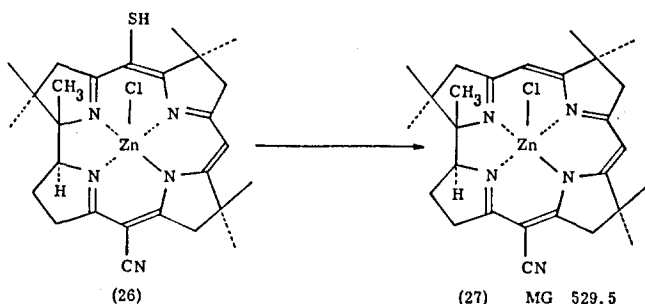
($CDCl_3$)
 m/e : 532(12%), 531(31%), 530(20%),
 529(47%/M⁺-S/Zn⁶⁶, Cl³⁵/Zn⁶⁴, Cl³⁷), 528(18%),
 527(50%/M⁺-S/Zn⁶⁴, Cl³⁵), 497(14%), 496(40%),
 495(46%), 494(70%), 493(63%),
 492(96%/M⁺-(S+Cl)/Zn⁶⁴), 491(59%/M⁺(s+HCl)/Zn⁶⁴),
 480(42%), 479(28%), 478(60%), 477(34%),
 476(100%/M⁺-(S+HCl+ CH_3)/Zn⁶⁴),
 462(18%/M⁺-(S+HCl+2 CH_3)/Zn⁶⁴) + entsprechende
 Isotopenpiks, 246(7%/M⁺-(S+Cl)/Zn⁶⁴) + ent-
 sprechende Isotopenpiks,
 ferner 34(34%/H₂S), 33(20%/HS), 32(23%/S)

(ca. 210°C)

Elektrophorese: bei pH 7,0 (Puffer^{*)}: Natriumdihydrogenphosphat/Natron-
 lauge) 1500 V, 45 mA, -1/2°C, 85 Min.
 läuft nicht
 bei pH 10,0 (Puffer^{*)}: Borax/Natronlauge)
 2050 V, 14 mA, -6°C, 100 Min.

Dünnschichtchromatogramm: Silicagel, Aethylacetat
 R_f -Wert = 0,16 (ein langgestreckter Fleck)

*) siehe [43]



136,4 mg ($0,244 \cdot 10^{-3}$ Mol) Zink-Komplex (26) wurden mit 95,5 mg (1,5 Moläquivalente) festem Triphenylphosphin^{*)} versetzt und das Ganze in 2 ml absolutem Chloroform^{**)} gelöst. Die Lösung wurde mit 0,02 ml (0,1 Moläquivalente) absoluter Trifluoressigsäure^{***)} versetzt und während vier Stunden unter Stickstoff am Rückfluss gekocht. Darauf gab man 0,1 ml N-Aethyl-diisopropylamin^{****)} zu und schüttelte mit 200 mg Natriumdihydrogenphosphat, 200 mg Natriumhydrogenphosphat, 300 mg Natriumchlorid, 100 ml Wasser und 50 ml Methylenchlorid aus. Die wässrige Phase wurde mit Methylenchlorid bis zur Farblosigkeit extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nochmals mit 2,0 g Natriumchlorid und 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Das Reaktionsgemisch wurde auf einer Silicagel-Dickschicht-Platte aufgetrennt.

Dickschichtchromatogramm:

Kieselgel (MERCK) für die präparative Schichtchromatographie.

Schichtdicke: 2,0 mm

Laufmittel: Aethylacetat:Methylenchlorid = 1:1

-
- *) Triphenylphosphin, puriss., Smp. 80-81°C, FLUKA AG, Buchs.
 - **) Chloroform, MERCK, Darmstadt, enthält 1 % Aethylalkohol zur Stabilisierung.
 - ***) Trifluoressigsäure, purum, > 98 %, Sdp. 71-73°C, FLUKA AG, Buchs, frisch destilliert bei Normaldruck unter Stickstoff.
 - ****) N-Aethyl-diisopropylamin, purum, > 98 %, FLUKA AG, Buchs, frisch destilliert bei Normaldruck unter Stickstoff.

Das orange-rote Harz wurde mit möglichst wenig Methylenchlorid auf die Startlinie aufgetragen. Das Laufmittel liess man darauf in einer Wanne aufsteigen. Anschliessend wurde die orange-rote Zone weggekratzt. Das erhaltene Material wurde in 100 ml Methanol und 3,0 g Natriumchlorid suspendiert. Man liess zwei Stunden bei Raumtemperatur stehen. Darauf filtrierte man vom weissen Silicagel ab und spülte mit 10 ml Methanol nach. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer abgesogen. Anschliessend nahm man in 20 ml Methylenchlorid:Methanol = 1:1 auf und schüttelte mit 2,0 g Natriumchlorid, 100 ml Wasser und 100 ml Methylenchlorid aus. Die organische Phase wurde abgetrennt, durch Watte filtriert und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgesogen. Man erhielt 124,1 mg = 96,5 % Rohprodukt. Das orange-rote Rohprodukt wurde mit säurefreiem Aethylacetat^{*)}, Aethylalkohol und Hexan kristallisiert. Man erhielt 90,6 mg = 70,4 % platereine Kristalle. (IR-Spektrum: Alle Banden wie IR-Spektrum der Analysenprobe, zusätzlich noch Banden bei $3620^{\text{W}} \text{ cm}^{-1}$ (Aethanol) und $1730^{\text{W}} \text{ cm}^{-1}$ (Essigester); UV-Absorptionsmaxima gleich wie beim UV-Spektrum der Analysenprobe). Aus der Mutterlauge konnten nochmals 20,3 mg = 15,7 % platereine Kristalle gewonnen werden. Die zurückbleibende Mutterlauge zeigte im Dünnschichtchromatogramm fast keinen Zink-Komplex (27) mehr.

Ausbeute: 110,9 mg = 86,1 % orange platereine Kristalle. (DC, Silicagel, AcOEt- CH_2Cl_2 = 1:1, ein oranger Fleck).

Zur Charakterisierung gelangte eine noch zwei mal aus Aethylacetat^{*)}, wenig Aethanol und Hexan umkristallisierte Probe vom Smp. 332-338°C. Die Analysensubstanz trocknete man während einer Woche am Hochvakuum über Phosphorpentoxid bei 80°C.

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{Cl Zn}$	ber.	C 61,25	H 6,47	Cl 6,70	S 0,00
	gef.	C 61,37	H 6,45	Cl 7,38	S 0,00
mp:		225(3,88),	260(4,28),	306(4,31/Schulter),	316(4,43),
		363(3,45),	382(3,26),	454(3,89/Schulter),	480(4,04),
		502(3,95/Schulter)			
		($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)			

*) Aethylacetat, zwei Tage über basischem Aluminiumoxid getrocknet.

cm^{-1} : 2200^S, 1625^m, 1605^m, 1586^S, 1570^S(Schulter),
1508^S, 1470^S, 1450^m, 1422^m, 1393^m, 1380^m, 1370^m,
1365^m, 1350^S, 1315^S, 1300^S etc.

(CHCl_3)

ppm: Vier mal mit CHCl_3 abgeblasen zur Entfernung von
Kristalllösungsmittel. Ueberlagerung der Signale von
 α - und β -Chloro-Komplex im Intensitätsverhältnis
ca. 4:1.

0,70-1,50(21H), 1,60-2,30(m/2H), 2,50-3,30(m/8H),
3,80/4,90(m/1H), 5,33/5,36(s/2H)

(CDCl_3)

m/e: 531(6,5%), 530(4%), 529(9,5%), 528(3,5%),
527(10%/M⁺/Zn⁶⁴, Cl³⁵), 496(15%), 495(23%), 494(27%),
493(34%), 492(38%/M⁺-Cl/Zn⁶⁴),
491(38%/M⁺-HCl/Zn⁶⁴), 481(13%), 480(43%), 479(28%),
478(62%), 477(34%), 476(100%/M⁺-(HCl+CH₃)/Zn⁶⁴),
462(8%/M⁺-(HCl+2CH₃)/Zn⁶⁴) + entsprechende Isoto-
penpiks, 246(8%/M⁺⁺-Cl/Zn⁶⁴), keine Piiks bei 32-34
(ca. 140°C)

Elektrophorese: bei pH 7,0 (Puffer^{*}): Natriumdihydrogenphosphat/Natron-
lauge) 1500 V, 45 mA, -1½°C, 85 Min.

läuft als einfach geladenes Kation (4 cm)

bei pH 10,0 (Puffer^{*}): Borax/Natronlauge)

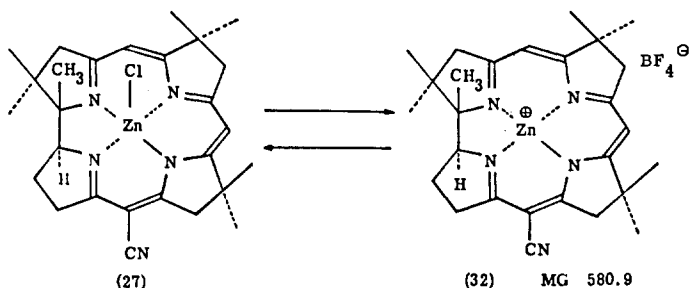
2050 V, 14 mA, -6°C, 100 Min.

läuft als einfach geladenes Kation (4 cm)

Dünnschichtchromatogramm: Silicagel, Aethylacetat:Methylenchlorid = 1:1

R_F-Wert = 0,54 (ein langgestreckter Fleck)

*) siehe [43]



20,0 mg ($3,78 \cdot 10^{-5}$ Mol) Zink-Komplex (27) wurden während 48 Stunden am Hochvakuum bei 80°C über Phosphorpentoxid getrocknet. Darauf wurde das NMR-Spektrum des Eduktes in Deuteriochloroform aufgenommen. Anschliessend gab man 133,0 mg (10,0 Mol) Silberborfluorat *) in fester Form in der Dry-Box ins NMR-Röhrchen, schüttelte fünf mal kräftig durch und filtrierte in der Dry-Box durch einen Wattebausch in ein neues NMR-Röhrchen. Darauf nahm man sechs mal in frisch zubereitetem absolutem Chloroform **) auf und sog das Lösungsmittel unter peinlicher Fernhaltung von Wasser immer wieder ab. Der gelbe Rückstand wurde am Hochvakuum über Nacht bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss (Aluminiumfolie) getrocknet. Darauf wurden NMR-, IR- und UV-Spektren des entstandenen Tetrafluoroborates aufgenommen. Das dünnschichtchromatographische Verhalten wurde ebenfalls untersucht. Die gelbe Lösung wurde zwei mal mit je 1,0 g Natriumchlorid, 20 ml Wasser und 20 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Der orange-rote Rückstand wurde mit säurefreiem Aethylacetat ***) , Aethylalkohol und Hexan kristallisiert. Man erhielt 16,2 mg platereine Kristalle.

*) $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{BF}_4$, Silberborfluorat, kristallisiert mit zwei Moläquivalenten Benzol.

**) Chloroform, MERCK, Darmstadt, enthält 1 % Aethanol zur Stabilisierung. Durchlaufen lassen des stabilisierten Chloroforms durch eine Säule aus basischem Aluminiumoxid, Woellm, Aktivität I, entfernte den Alkohol.

***) Aethylacetat, zwei Tage über basischem Aluminiumoxid getrocknet.

Ausbeute: 16,2 mg = 81,0 % plattereines kristallisiertes Edukt

(nach Rückreaktion)

(DC, Silicagel, AcOEt-CH₂CH₂ = 1:1, ein oranger Fleck),

Das planarisierte Produkt wurde nicht kristallisiert.

Eine Mikroanalyse und ein Massenspektrum des Tetrafluoroborates wurden nicht durchgeführt, da das Produkt nicht kristallisiert wurde.

mp: 262(4,33), 310(4,36/Schulter), 319(4,44), 365(3,74),
385(3,62), 483(4,12), 503(4,07/Schulter)

(CHCl₃)

cm⁻¹: 2205^m, 1615^m, 1582^s, 1560^m, 1510^s, 1505^s, 1460^m,
1420^w, 1390^m, 1350^s, 1315^s, 1300^s,

ferner 1060^m (breit); schwache und breite

(CO)-Bande bei 1725 cm⁻¹ (Essigester)

(CHCl₃)

ppm: Sechs mal mit CHCl₃ abgeblasen zur Entfernung von
Kristalllösungsmittel.

1,08/1,20/1,30/1,36/1,37(5s/21H), 1,50-2,50(m/2H),

2,60-3,25(m/8H), 4,26(m triplettoid/1H), 5,50(s/1H),

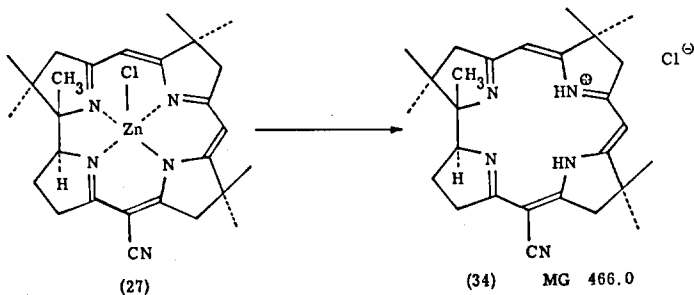
5,60(s/1H)

(CDCl₃)

Dünnschichtchromatogramm: Silicagel

Aethylacetat:Methylenchlorid = 1:1

Bleibt am Start stehen.



28,0 mg ($5,20 \cdot 10^{-5}$ Mol) Zink-Komplex (27) wurden in 1 ml absolutem Acetonitril^{*)} gelöst und mit 0,05 ml (12,4 Moläquivalente) Trifluoressigsäure^{**)} versetzt. Darauf liess man während fünf Minuten bei Raumtemperatur unter Stickstoff stehen. Die orange Lösung wurde mit 10 ml Methylenchlorid in einen Scheidetrichter transferiert, der 500 mg Natriumchlorid und 10 ml Wasser enthielt. Man schüttelte kräftig aus und liess die organische Phase in einen weiteren Scheidetrichter ab, der 500 mg Natriumchlorid und 10 ml Wasser enthielt. In der wässrigen Phase konnten Zinkionen mit Dithizon^{***)} nachgewiesen werden. Man schüttelte wiederum aus, trennte die organische Phase ab, filtrierte durch Watte und zog das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Darauf wurde der orange-rote Rückstand wiederum in 1 ml Acetonitril^{*)} gelöst und mit 0,05 ml (12,4 Moläquivalente) Trifluoressigsäure^{**)} versetzt. Man liess während fünf Minuten bei Raumtemperatur unter Stickstoff stehen. Die orange-rote Lösung wurde mit 500 mg Natriumchlorid, 10 ml Wasser und 10 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. In der wässrigen Phase konnten wieder Zinkionen mit Dithizon^{***)} nachgewiesen werden. Die organische Phase wurde abgetrennt und nochmals mit 500 mg Natriumchlorid und 10 ml Wasser ausgeschüttelt. Man trennte die organische Phase ab, filtrierte durch einen Wattebausch und sog das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der orange Rückstand wurde mit säurefreiem Äthyl-

*) Acetonitril, purum, Sdp. 79-82°C, FLUKA AG, Buchs, zwei mal destilliert über Phosphorpentoxid bei Normaldruck unter Stickstoff.

**) Trifluoressigsäure, purum, > 98 %, Sdp. 71-73°C, FLUKA AG, Buchs, frisch destilliert bei Normaldruck unter Stickstoff.

***) siehe [40]

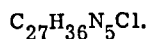
acetat^{*)}, Aethanol und Hexan kristallisiert. Man erhielt 22,7 mg orange Kristalle. Aus der Mutterlauge wurden keine Kristalle mehr erhalten. Ausbeute: 22,7 mg = 92,0 % orange platereine Kristalle. (DC, Silicagel, AcOEt-CH₂Cl₂ = 1:1, bleibt am Start stehen; IR-Spektrum praktisch identisch mit der analogen Aufnahme des bei der Charakterisierung verwendeten Produkts bis auf starke, von EtOH herrührende Banden bei 3620, 3400, 1085, 1045, 880 cm⁻¹).

Zur Charakterisierung gelangte eine vier mal aus Aethylacetat^{*)}, wenig Aethanol und Hexan umkristallisierte Probe mit dem Zersetzungspunkt 211-213°C.

Beim Trocknen der zerriebenen Kristalle des metallfreien Corrins (34) wurde festgestellt, dass das Hydrochlorid (34) unter den angewandten Bedingungen Chlorwasserstoffsäure abspaltet und damit in ein neutrales metallfreies Corrin übergeht. Trocknet man im Mörser fein verriebenes Hydrochlorid (34) (fünf mal aus Aethylalkohol, Aethylacetat^{*)} und Hexan umkristallisiert) bei 80°C während 96 Stunden am Hochvakuum über Phosphorpentoxid, zeigt eine anschliessend durchgeführte Mikroanalyse, dass der Chlorgehalt drastisch abgesunken ist. Eine Berechnung basierend auf der Annahme, dass der zu niedrige Chlorgehalt auf eine Chlorwasserstoffsäureabspaltung aus dem Hydrochlorid (34) zurückgeführt werden kann, ist mit der erhaltenen Mikroanalyse in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14 Mikroanalyse des bei 80°C getrockneten Hydrochlorids (34)

Hydrochlorid (34) (fünf mal aus Aethylalkohol, Aethylacetat^{*)} und Hexan umkristallisiert) 96 Stunden am Hochvakuum bei 80°C über Phosphorpentoxid getrocknet.



In der Mikroanalyse

Gefundene Werte : C 70,52 H 8,17 N 15,05 Cl 3,59

Berechnete Werte : C 72,60 H 8,01 N 15,66 Cl 3,59

47,4 % Hydrochlorid (34)

52,6 % Hydrochlorid (34)-HCl

*) Aethylacetat, zwei Tage über basischem Aluminiumoxid getrocknet.

Die hier gemachten Erfahrungen führten dazu, das Hydrochlorid (34) vor der Mikroanalyse bei weniger drastischen Bedingungen zu trocknen. Dabei zeigt sich aber, dass das stark hygroskopische Hydrochlorid (34) das aufgenommene Wasser schlecht wieder abgibt, so dass noch ein bestimmter Prozentsatz Wasser in den verriebenen getrockneten Kristallen des Hydrochlorids (34) zurückbleibt. Leider war zu wenig Material vorhanden, um anhand eines Kernresonanzspektrums das Vorhandensein von Wasser beweisen zu können. Im Mörser fein verriebenes Hydrochlorid (34) (drei mal aus Aethylalkohol, Aethylacetat *) und Hexan umkristallisiert) wurde während 96 Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur über Phosphorpentoxid getrocknet. Die anschliessend ausgeführte Mikroanalyse ergab die in Tabelle 15 gezeigten Werte. Eine Berechnung (siehe Tabelle 15), welche auf der Grundlage gemacht wurde, dass noch ein bestimmter Prozentsatz zurückgehaltenes Wasser mitanalysiert wird, zeigt eine innerhalb der Fehlergrenzen gute Uebereinstimmung mit den Werten aus der entsprechenden Mikroanalyse.

Tabelle 15 Mikroanalyse des bei Raumtemperatur getrockneten Hydrochlorids (34)

Hydrochlorid (34) (drei mal aus Aethylalkohol, Aethylacetat *) und Hexan umkristallisiert) 96 Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur über Phosphorpentoxid getrocknet. $C_{27}H_{36}N_5Cl$.

In der Mikroanalyse

Gefundene Werte : C 67,56 H 8,08 H 14,76 Cl 7,59

Berechnete Werte:

Hydrochlorid (34) · 1,0H₂O C 67,15 H 7,92 H 14,49 Cl 7,34

Hydrochlorid (34) · 0,9H₂O C 67,39 H 7,91 H 14,54 Cl 7,37

Hydrochlorid (34) · 0,8H₂O C 67,63 H 7,90 H 14,59 Cl 7,40

Hydrochlorid (34) · 0,7H₂O C 67,87 H 7,88 H 14,64 Cl 7,42

Hydrochlorid (34) · 0,6H₂O C 68,11 H 7,87 H 14,69 Cl 7,45

*) Aethylacetat, zwei Tage über basischem Aluminiumoxid getrocknet.

μ : 96 Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur über Phosphorpentoxid getrocknet.
224(4, 11), 260(4, 37), 272(4, 18/Schulter),
290(4, 20/Schulter), 303(4, 42/Schulter), 314(4, 53),
365(3, 85), 440(3, 85/Schulter), 470(3, 97),
496(3, 89/Schulter)

(C₂H₅OH)

Gleiches Spektrum in CH₃OH:H₂O = 2:1 im Bereich pH 1-8 (mit wässriger Salzsäure eingestellt).

pK_{MCS}^* *) : 96 Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur über Phosphorpentoxid getrocknet (genau gleich wie Mikroanalyse in Tabelle 15). Enthält also 0,8 Mol H₂O pro Mol Hydrochlorid (34) (vergl. Tabelle 15).
8,64 (titriert mit 0,1 N Tetramethylammoniumhydroxid, 25°C)
8,65 (rücktitriert mit 0,1 N Salzsäure, 25°C)
Aequivalentgewicht: ber. (466 + 0,8 · 18) = 480,4
gef. 487/497

cm⁻¹: 14 Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Sechs mal mit CHCl₃ abgeblasen.
3400-3000^w, 2450^w, 2210^m, 1610^s, 1588^s, 1564^s,
1472^s, 1465^m(Schulter), 1435^m, 1420^w, 1395^w, 1380^m,
1368^w, 1350^m, 1335^w, 1305^s etc.

(CHCl₃)

ppm: 14 Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Sechs mal mit CHCl₃ abgeblasen zur Entfernung von Kristalllösungsmittel.
1,19/1, 24/1, 31/1, 39/1, 47(5s/21H), 1,65-2,10(m/1H),
2,10-2,60(m/1H),
2,76-3,48(m+AB-System(2,87/3,37/J18)/8H),
4,56(m triplettoid/1H), 5,75(s/1H), 5,83(s/1H),
12,0(b/1H), 13,2(b/1H)

(CDCl₃)

*) siehe [41]

Die beiden Protonen bei 12,0 und 13,2 sind durch fünfminütiges Schütteln in schwerem Wasser praktisch quantitativ austauschbar.

m/e : 431(7%), 430(32%), 429(94%/M⁺-H), 416(5%), 415(32%), 414(100%/M⁺-(H+CH₃)), 399(5%), 214,5(16%/M⁺⁺-H), ferner 38(22%/HCl/Cl³⁷), 36(68%/HCl/Cl³⁵) (ca. 90°C)

Elektrophorese:

- bei pH 2,0 (Puffer^{*)}: Kaliumchlorid/Salzsäure
2000 V, 10 mA, +2°C, 75 Min.
läuft als einfach geladenes Kation (4 cm)
- bei pH 3,0 (Puffer^{*)}: Kaliumhydrogenphthalat/Salzsäure
2000 V, 10 mA, -1°C, 75 Min.
läuft als einfach geladenes Kation (3 cm)
- bei pH 4,0 (Puffer^{*)}: Kaliumhydrogenphthalat/Salzsäure
2000 V, 10 mA, -1°C, 75 Min. läuft als einfach geladenes Kation (1 cm)
- bei pH 5,0 (Puffer^{*)}: Kaliumhydrogenphthalat/Natronlauge
2000 V, 10 mA, -1°C, 75 Min. läuft als einfach geladenes Kation (3 cm)
- bei pH 6,0 (Puffer^{*)}: Natriumdihydrogenphosphat/Natronlauge) 2000 V, 10 mA, -1°C, 75 Min. läuft als einfach geladenes Kation (9,5 cm)
- bei pH 7,0 (Puffer^{*)}: Natriumdihydrogenphosphat/Natronlauge) 2000 V, 10 mA, -3°C, 75 Min. läuft als einfach geladenes Kation (7,5 cm)
- bei pH 8,0 (Puffer^{*)}: Natriumdihydrogenphosphat/Natronlauge) 1900 V, 15 mA, + 1,5°C, 60 Min.
läuft als einfach geladenes Kation (4,5 cm)
- bei pH 9,2 (Puffer^{*)}: Borax/Natronlauge) 2000 V, 5 mA, - 5,5°C, 75 Min. läuft teils als einfach geladenes Kation (4 cm), teils nicht
- bei pH 10,0(Puffer^{*)}: Borax/Natronlauge) 2000 V, 5 mA, -7,0°C, 75 Min. läuft nicht

*) siehe [43]

bei pH 11,0 (Puffer^{*)}: Dinatriumhydrogenphosphat/Natronlauge) 2000 V, 5 mA, -6,0°C, 75 Min. läuft nicht

Dünnschichtchromatogramm:

Silicagel

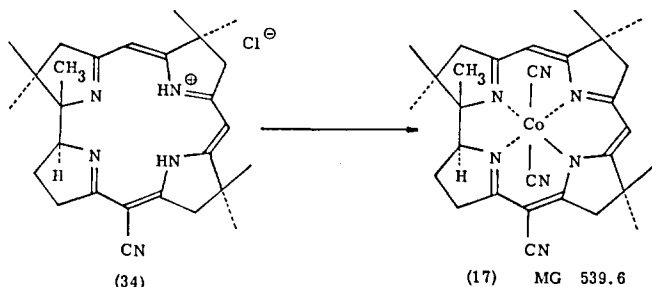
Aethylacetat:Methylenchlorid = 1:1

Bleibt am Start stehen.

MN-Polyamid für Dünnschichtchromatographie, Macherey, Nagel & Co.

Wasser:Methanol = 3:1

R_f-Wert = 0,91 (ein Fleck)



6,7 mg ($1,44 \cdot 10^{-5}$ Mol) metallfreies Corrin-Hydrochlorid (34) wurden mit 250 mg (28,4 Molaequivalente) Hexadimethylformamidocobalt(II)-diperchlorat^{**}) versetzt und das Ganze in 2,0 ml absolutem Acetonitril^{****}) gelöst. Das Kölbchen wurde mit Argon gründlich gespült und zwei Stunden unter Lichtausschluss (Alu-

*) siehe [43]

) Hexadimethylformamido-cobalt(II)-diperchlorat, aus Kobalt(II)-perchlorat (purum, cryst., FLUKA AG, Buchs) hergestellt durch drei maliges Lösen in Dimethylformamid^{*}) und wiederholtes Absaugen der Lösungsmittel am Hochvakuum [42].

***) N,N-Dimethylformamid, puriss., Sdp. 152-154°C, > 99,5%, FLUKA AG, Buchs, zwei mal destilliert über Phosphorpentoxid bei Normaldruck unter Stickstoff.

****) Acetonitril, purum, Sdp. 79-82°C, FLUKA AG, Buchs, zwei mal destilliert über Phosphorpentoxid bei Normaldruck unter Stickstoff.

miniumfolie) stehen gelassen. Die anfänglich orange Lösung wurde allmählich braun. Der Kolben wurde evakuiert und durch den Schlifffhahn sog man 3,0 ml 1,0 N Salzsäure ein. Man öffnete und gab noch 300 mg festes Natriumchlorid zu. Darauf rührte man die braune Lösung während 1/4 Stunden bei Raumtemperatur an der Luft. Anschliessend wurde die wässrige Lösung mit Methylenchlorid bis zur Farblosigkeit der organischen Phase extrahiert. Die wässrige Phase blieb dabei rosa gefärbt (Kobalt(II)-Ionen). Die orange-braune organische Phase wurde darauf mit 400 mg Kaliumcyanid und 10 ml Wasser ausgeschüttelt, wobei ein Farbumschlag nach rot beobachtet wurde. Die rote organische Phase wurde nochmals mit 400 mg Kaliumcyanid und 10 ml Wasser ausgeschüttelt. Die Kaliumcyanid enthaltenden wässrigen Phasen zeigten nach dem Ausschütteln einen leichten Gelbstich. Anschliessend wurde die organische Phase durch einen Wattebausch filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesogen. Der rote Rückstand (10,8 mg, IR-Spektrum praktisch mit demjenigen des einmal umkristallisierten Produktes identisch; bis auf Banden bei 2920 cm^{-1} (vermutlich CH_2Cl_2) und schwach bei 1720 cm^{-1} . Dünnschichtchromatogramm: Aluminiumoxid neutral, AcOEt- $\text{CH}_3\text{OH} = 20:1$, ein roter Hauptfleck, schneller laufend ganz schwacher gelber Nebenfleck), wurde in möglichst wenig Benzol gelöst und durch tropfenweises Zugeben von Hexan kristallisiert. Es kristallisierten 7,4 mg dunkelrote plattereine Kristalle.

Ausbeute: 7,4 mg = 95,5 % dunkelrote plattereine Kristalle. (DC, Aluminiumoxid neutral, AcOEt- $\text{CH}_3\text{OH} = 20:1$, ein roter Fleck gleiches Aussehen und gleich schnell laufend wie (†)-Dicyano-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-15-cyan-corrin aus der baseninduzierten Cyclisierung).

Zur Identifikation dieses Kobalt-Komplexes mit dem auf dem klassischen Wege erhaltenen Kobalt-Komplex (17) gelangte eine ein mal aus Benzol und wenig Hexan umkristallisierte Probe. Man erhielt noch 6,5 mg dunkelrote Kristalle.

μ : 271(4,06), 295(3,76), 307(3,80), 337(4,10/Schulter),
351(4,32), 389(3,70), 414(3,69), 496(3,78/Schulter),
527(3,99), 560(3,94)
($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Kaliumcyanid}$ ($0,46 \cdot 10^{-2}$ Mol/l))

cm⁻¹: Deckungsgleich mit IR-Spektrum von gleichartig
vorbehandeltem (Umkristallisation, Trocknen)
([±])-Dicyano-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-15-cyan-
corrin aus der baseninduzierten Cyclisierung.
2210^S, 2120^m, 1635^m, 1605^S, 1575^m, 1510^S, 1480^S,
1460^W, 1445^W, 1420^W, 1400^W, 1390^W, 1385^W, 1380^m,
1370^S, 1345^W, 1315^m, 1305^m etc.
(CHCl₃)

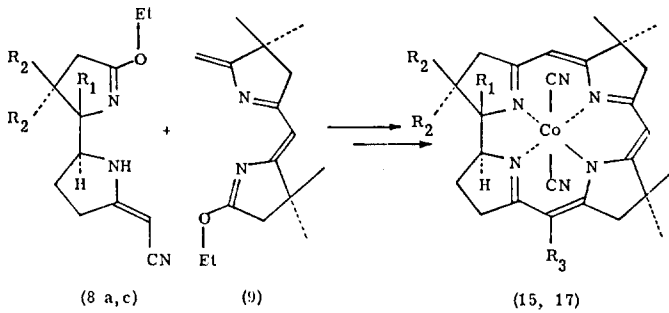
Dünnschichtchromatogramm: Aluminiumoxid, Woellm, neutral
Aethylacetat:Methanol = 20:1
R_f-Wert = 0,47 (ein Fleck)

Zum Vergleich: UV-Spektrum des Dicyano-cobalt(III)-1,2,7,7,12,12-heptamethyl-
15-cyan-corrins aus der baseninduzierten Cyclisierung nach der
genau gleichen (Umkristallisation, Trocknen) Vorbehandlung.

μ: 271(4,06), 295(3,75), 307(3,80), 337(4,11/Schulter),
351(4,31), 389(3,70), 415(3,69), 496(3,78/Schulter),
527(3,98), 560(3,94)
(C₂H₅OH + Kaliumcyanid (0,46 · 10⁻² Mol/l))

ZUSAMMENFASSUNG

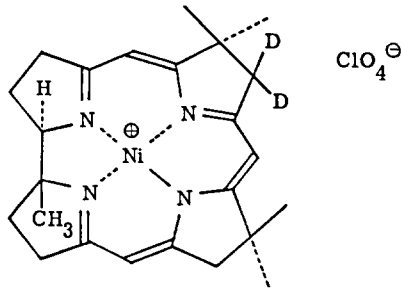
In der vorliegenden Arbeit wird im Abschnitt A die Kondensation der Komponenten (8a), (8c) und (9) zu (\pm) -Dicyano-cobalt(III)-1, 2, 2, 7, 7, 12, 12-heptamethyl-15-cyan-corrin (17) und (\pm) -Dicyano-cobalt(III)-7, 7, 12, 12-tetramethyl-corrin (15) beschrieben.



	8a	8c
R ₁ :	H	, CH ₃
R ₂ :	H	, CH ₃
R ₃ :	H	, CN
	15	17

Der Abschnitt B umfasst eine Untersuchung der peripheren Acidität des Corringerrüsts in Kobalt(III)- und Nickel(II)-corrinen. Das führte zur Isolierung von folgenden zwei spezifisch in Stellung 8 dideutierten corrinoiden Metallkomplexen:

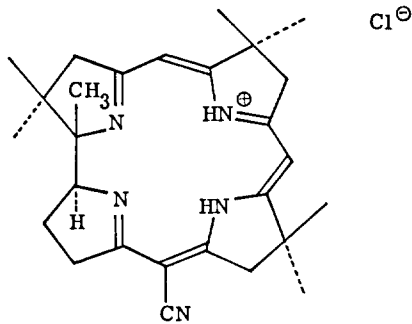
- (\pm) -Dicyano-cobalt(III)-8, 8-dideutero-7, 7, 12, 12-tetramethyl-corrin (19)
- (\pm) -Nickel(II)-8, 8-dideutero-7, 7, 12, 12, 19-pentamethyl-corrin (21)



(21)

Zusätzlich wird noch das Produkt einer spezifisch in Stellung 8 erfolgenden elektrophilen Substitution am (⊕)-Nickel(II)-7,7,12,12,19-pentamethyl-15-cyan-corrin beschrieben.

Im Abschnitt C wird der Aufbau eines Zink-corrin-Komplexes nach einer neuartigen Cyclisationsmethode gezeigt.



(34)

Die erfolgreich durchgeführte Entfernung des Zink(II)-ions aus dem corrinoiden Metallkomplex führte erstmals zur Isolierung des freien Corrin-Liganden (34).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. C. Hodgkins, J. Pickworth, J. H. Robertson, K. N. Trueblood, R. J. Prosen, J. G. White, *Nature* 176, 325 (1955)
- [2] D. C. Hodgkins, *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, 15, 167 (1958)
- [3] I. U. P. A. C., *Nomenclature of Organic Chemistry*, Butterworths, London, 1957, p. 58.
- [4] 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)
- [5] R. Scheffold, E. Bertele, M. Pesaro, A. Eschenmoser, Vortrag an der Somerversammlung der Schweiz. Chem. Ges. Zürich, 10.10. 1964
- [6] I. Felner, A. Fischli, A. Wick, M. Pesaro, D. Bormann, E. L. Winnacker und A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 79, (1967)
- [7] R. Scheffold, Diss. ETH (1962)
- [8] I. Felner, Diss. ETH (1967)
- [9] M. Pesaro, I. Felner und A. Eschenmoser, *Chimia* 19, 566 (1965)
- [10] D. Bormann, A. Fischli, R. Keese, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 79, (1967)
- [11] F. Wagner, Vortrag am Corrin-Kongress in Nottingham, 17.-19.7.1967
- [12] J. I. Toohey, *Proc. Nat. Acad. Sc.* 54, 934 (1965)
- [13] J. I. Toohey, *Fed. Proc.* 25, 1628 (1966)
- [14] Vergleiche R. Bonett, *Chem. Rev.* 63, 573 (1963)
- [15] Frühere Versuche, praecorrinoide Zink-Komplexe nach dem Iminoesterverfahren zu cyclisieren, waren erfolglos geblieben (unveröffentlichte Versuche von M. Pesaro und E. Bertele)
- [16] Unveröffentlichte Arbeiten von B. Golding und P. Löliger, ETH
- [17] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning, E. Pfeil, *J. prakt. Chem.* 2, 147, 17 (1937)
H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang, *J. prakt. Chem.* 154, 83 (1939)
- [18] H. Gschwend, Diss. ETH (1964)
- [19] Die beiden Natriumsalze (7a und 7b) wurden von Herrn Dr. E. Bertele zur Verfügung gestellt. Es sei ihm an dieser Stelle dafür gedankt.

- [20] Handbook of Chemistry and Physics, 42, 457 (1960-61)
- [21] A. Eschenmoser, R. Scheffold, E. Bertele, M. Pesaro und H. Gschwend, Proc. Roy. Soc. A 288, 306 (1965)
- [22] Genauere Resultate der in [4] veröffentlichten Röntgenanalyse des Nickel-Komplexes (22)
- [23] H. J. McConnell, J. Mol. Spectr. 1, 11 (1957)
- [24] M. J. S. Dewar, R. C. Fahey, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2704 (1963)
- [25] Das bicyclische die beiden Ring A und D umfassende Edukt wurde von I. Felner zur Verfügung gestellt (vergleiche [9]). Es sei ihm an dieser Stelle dafür gedankt.
- [26] Handbook of Chemistry and Physics, 42, 450 und 458 (1960-61)
- [27] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 565 (1962)
- [28] H. B. Gray, Electrons and Chemical Bonding, 188 (1965)
- [30] A. Fischli und A. Eschenmoser, Angew. Chem. 79, (1967)
- [31] R. Bonett, J. R. Cannon, V. M. Clark, A. W. Johnson, L. F. J. Parker, E. L. Smith, A. R. Todd, J. Chem. Soc. 1158 (1967)
- [32] Unveröffentlichte Versuche des Autors.
- [33] K. Bernhauer, F. Wagner, D. Wahl, Biochem. Z. 334, 279 (1961)
- [34] Handbook of Chemistry and Physics, 42, 450-458 (1960-61)
- [35] M. Dobler und I. D. Dunitz, unveröffentlichte Resultate
- [36] Thioamide gaben bei der Oxydation mit Dibenzoylperoxid Disulfide^{[37][16]}. Die Eignung des Dibenzoylperoxids als Reagens zur S-Ueberbrückung von Thiolactamen mit Enamiden ist bei der Bearbeitung eines andern Beispiels erstmals von B. Golding festgestellt worden.
- [37] F. Hodosan, Bull. soc. chim. France 1967, 633
- [38] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 69 (1962)
- [39] M. D. Glick, G. H. Coher, J. L. Hoard, J. Amer. Chem. Soc. 1996 (1967)
- [40] G. Schwarzenbach, H. Flaschka, die komplexometrische Titration, 49 (1965)
- [41] W. Simon, Helv. 41, 1835 (1950)
- [42] W. Schneider, Helv. 46, 1842 (1963)
- [43] Handbook of Chemistry and Physics, 42, 1718 (1960-61)
- [44] P. Wegmann, W. Simon, Helv. 45, 962 (1962)
- [45] W. Simon, C. Tomlinson, Chimia 14, 301 (1960)

- [46] M. Morton, J. A. Cala, I. Piirma, J. Amer. Chem. Soc. 5394 (1956)
- [47] P. Jordan, C. Tgetgel-Schelling, Helv. 45, 703 (1961)
- [48] P. Brown, C. Djerassi, Angew. Chem. 79, 497 (1967)

LEBENS LAUF

Am 29. Mai 1940 wurde ich in Bucarest (Rumänien) geboren. Im Winter 1944/45 übersiedelten wir nach Basel. Nach Besuch der Primarschule trat ich im Frühling 1951 ins Humanistische Gymnasium in Basel ein. Im Frühjahr 1957 wechselte ich die Schule und setzte meine Maturitätsausbildung im Kollegium St. Fidelis in Stans fort. Dort legte ich im Sommer 1959 die Maturitätsprüfung (Typus A) ab. Anschliessend leistete ich während eines Jahres Militärdienst. Darauf begann ich das Studium an der Abteilung für Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, wo ich im Frühling 1964 mit dem Diplom als Ingenieur-Chemiker abschloss. Seither arbeite ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Eschenmoser am organisch-chemischen Institut der ETH an der vorliegenden Promotionsarbeit.

Zürich, im September 1967

Albert E. Fischli