



Doctoral Thesis

## Untersuchungen in der Corrin-Reihe und eine neue Methode zur Reduktion der Lactam-Gruppe

**Author(s):**

Hardegger, Bruno

**Publication Date:**

1974

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000282954> →

**Rights / License:**

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

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

**Diss. Nr. 5347**

**Untersuchungen in der Corrin-Reihe  
und  
eine neue Methode zur Reduktion der Lactam-Gruppe**

**ABHANDLUNG**

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

vorgelegt von

**BRUNO HARDEGGER**

dipl. Chem. ETH

geboren am 27. November 1944

von Gams (Kt. St. Gallen)

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

Juris Druck + Verlag Zürich

1974

## Zusammenfassung

Im Hinblick auf eine neuartige Corrin-A/D-Verknüpfung wurden Versuche unternommen, Dehydro-seco-corrin zu synthetisieren. Die erste Variante zielte auf eine Reduktion der Lactamgruppe von praecorphinoiden Vorläufern ab. Zu diesem Zweck wurden die Zn(II)-, Ni(II)-, Cd(II)- und Ag(I)-cyan-praecorphin-Verbindungen 15a, 15b, 15c und 15d hergestellt. Um die Reaktivität gegenüber Nucleophilen an der Amid-Position zu erhöhen, wurde Cd(II)-cyan-praecorphin 15c zum metallfreien Iminoester 16 alkyliert und versucht, diesen direkt zum Dehydro-seco-corrin 19 zu reduzieren. Da dieser Weg nicht zum gewünschten Produkt führte, wurde nach einer allgemeinen Methode gesucht, welche die Ueberführung von Amiden oder Lactamen in die entsprechenden Enamin-Verbindungen ermöglicht. Es gelang schliesslich, die corrinoide Amidrazon-Verbindung 23 durch eine neuartige, sehr milde und ergiebige photochemische Fragmentierung in das Methanol-Addukt der gewünschten Enamin-Verbindung zu überführen. Die Methoxy-Verbindung 24 konnte in die Hydroxy-Verbindung 25 und diese in die Enamin-Verbindung 26 umgewandelt werden. Die Untersuchung zweier weiterer analoger Photolyse-Reaktionen scheinen auf einen breiteren Anwendungsbereich hinzuweisen.