

# Synthetische Untersuchungen zur Biosynthese des Corrinsystems

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Hilpert, Kurt

**Publication date:**

1983

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000309407>

**Rights / license:**

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. ETH Nr. 7390

# **Synthetische Untersuchungen zur Biosynthese des Corrinsystems**

**ABHANDLUNG**

zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
**KURT HILPERT**  
dipl. Chem. ETH  
geboren am 2. August 1951  
von Winterthur

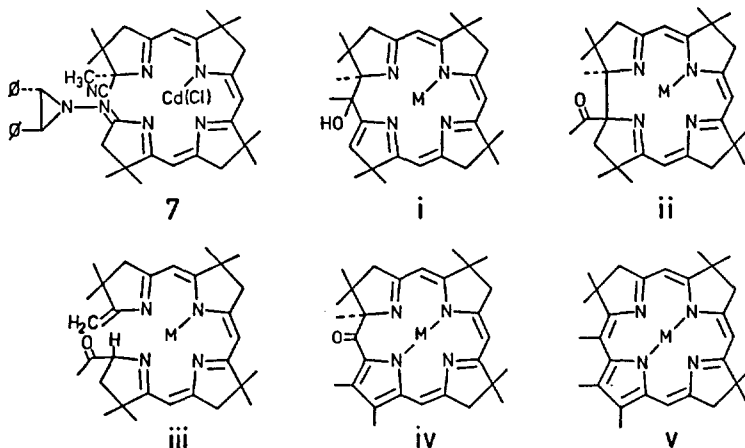
Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. A. Eschenmoser, Referent  
Prof. Dr. D. Arigoni, Korreferent

ADAG Administration & Druck AG

Zürich 1983

ZUSAMMENFASSUNG

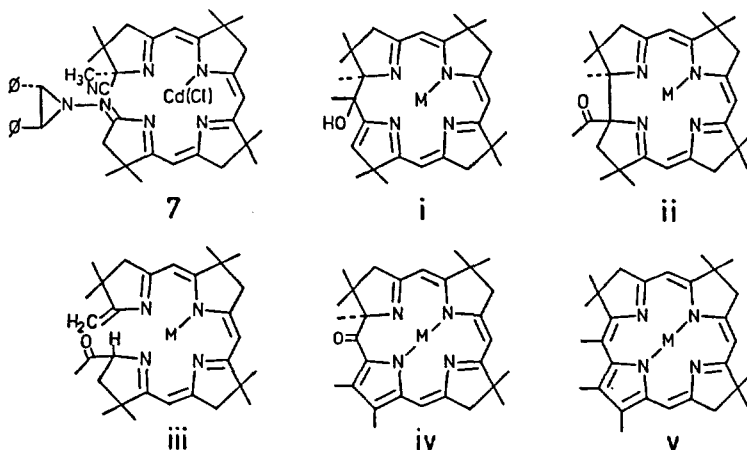
Der Cadmium-amidrazon-Komplex **7** konnte durch eine UV-Licht induzierte Fragmentierung und intramolekulare Cyclisierung ins entsprechende Keton überführt werden, welches nach Methylierung den tertiären Alkohol **i** ergab. Dieser kontrahierte als Cobalt(III)- oder Nickel(II)-Komplex in der Schmelze zum Acetyl-trans-corrinat **ii**, welches als Nickelkomplex auch deacetyliert werden konnte. Der metallfreie Alkohol **i** sowie der Zinkkomplex von **i** kontrahierten weder thermisch noch photochemisch. Der Zinkkomplex wurde durch eine photochemische, säurekatalysierte Ringöffnung in den Secoliganden **iii** überführt, aus welchem durch photochemischen A/D-Ringschluss das Zink-acetylcorrinat zugänglich wurde. Daraus konnte mit Säure sowohl das metallfreie Acetylcorrin als auch das metallfreie Acetyl-secocorrin dargestellt werden.



Das Nickel-acetyl-secocorrinat cyclisierte in Gegenwart eines Puffers zum Nickel-acetylcorrinat. Unter den gleichen Bedingungen erfolgte beim Palladiumkomplex eine Cyclisierung zu einem grösseren Ringsystem. Aus dem anfänglich dargestellten Keton konnte durch eine Methylwanderung das metallfreie D-Pyrroketon **iv** und daraus nach Reduktion durch Umlagerung der angulären Methylgruppe ein 20-Methyl-D-pyrrocorphin (**v**) hergestellt werden. Die Methylierung an dessen komplex erfolgte hauptsächlich an C(17). Auch der aus **v** zugängliche metallfreie tertiäre Pyrrolalkohol wurde ausschliesslich an C(17) methyliert.

SUMMARY

The cadmium-amidrazone-complex 7 was transformed by a uv-light induced fragmentation and intramolecular cyclisation into the corresponding ketone, which on methylation gave the tertiary alcohol i. The cobalt(III)- or nickel(II)-complexes of i contracted on melting to the acetyl-trans-corrinates ii; the nickel-complex ii could be deacetylated. Both the metal free alcohol i and the zinc-complex i did not contract either thermally or photochemically. The zinc-complex was transformed by acid-catalysed photochemical ring opening to the secoligand iii, which on photochemical A/D-ring closure gave the zinc-acetylcorrinate iv; this corrinate gave under acidic conditions either the metal free acetylcorrin or the metal free acetyl-secocorrin.



Under buffered conditions the nickel-acetyl-secocorrinate cyclised to the nickel-acetylcorrinate, whereas the palladium-complex cyclised to give a larger ring system. The metal free D-pyrroketone iv was made by a methyl migration from the first synthesised ketone and from this a 20-methyl-pyrrocorphin v (M=H) was prepared by reduction followed by migration of the angular methyl-group. Methylation of the zinc-complex v occurred at C(17) almost exclusively. The metal free tertiary pyrrol-alcohol, obtained on reduction of iv, was methylated only at C(17).

