

Corrin-Synthesen

Teil IV¹⁾

**Synthese von Corrin-Komplexen via ($A \rightarrow B$)-Ringschluss.
Verknüpfung hemicorrinoider A/D - und B/C -Komponenten zu Corrin-Komplexen
durch Imidoester–Enamin-Kondensation**

von Erhard Bertele, Rolf Scheffold, Heinz Gschwend, Mario Pesaro, Albert Fischli, Martin Roth,
Jürgen Schossig, und Albert Eschenmoser*

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Hönggerberg,
Vladimir Prelog-Weg 3, CH-8093 Zürich

Corrin Syntheses

Part IV

**Synthesis of Corrin Complexes via $A \rightarrow B$ Ring Closure. Coupling of Hemicorrinoid
 A/D und B/C Components to Corrin by Imido-ester–Enamine Condensations**

This article reports the coupling of the hemicorrinoid B/C component (cf. *Part II* [2]) with the three different A/D components described in *Part III* [3]. The couplings were achieved by two consecutive imido-ester–enamin condensations, the first between rings B and C , and the second – after complexation with Ni^{II} or Co^{II-III} – as final macroring closure between rings A and B within the coordination sphere of a robust A/B -secocorrin–transition metal complex. Corrin- Ni^{II} and dicyano-corrin- Co^{III} complexes were obtained in high yields as beautiful crystals varying in color between yellow and deeply red.

Chapt. A describes the preparation and characterization of the Ni^{II} - and Co^{III} complexes of corrin in the *pentamethyl* series. These syntheses were accomplished in 1964 [7–11].

Chapt. B deals with metal complexes of the 7,7,12,12-tetramethyl-corrin and the 1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-corrin ligand [12][13]. In 1965, the A/D component leading to the *heptamethyl*-corrin series became the easiest accessible of all three A/D components and the one available in largest quantities; therefore, the *heptamethyl*-corrin series became the standard series for all our further corrin studies. Also, it is the series displaying a peripheral pattern of Me groups that models most closely the positioning of peripheral substituents at the corrin ring of vitamin B_{12} . The availability of three A/D components that differ in the number of peripheral Me substituents allowed a comparative study on the relative rates of the A/B -secocorrin \rightarrow corrin cyclization. The reaction proceeds fastest in the *tetramethyl* series, and most slowly – but nevertheless in high yields – in the *heptamethyl* series.

Chapt. C describes a model study, exploring the reaction conditions for the imido-ester–enamin condensations in the coupling of an A/D with the B/C component. This ‘*model study within a model study*’ was carried out at a time, when a proper A/D component required for the synthesis of a corrin complex in the *pentamethyl* series had not yet been available. It involved a ‘quasi- A/D component’, the preparation of which was very much simpler than that of any of the proper A/D components [4][11]. Starting point

¹⁾ Vgl. *Teile I* [1], *II* [2] und *III* [3] dieser Reihe. Der *Teil IV* umfasst Ergebnisse aus Postdoktoratsarbeiten von E. Bertele (1963–1965) und R. Scheffold (1963–1965; vgl. Fussnote 1 in [2]), M. Pesaro (1960–1965; vgl. Fussnote 1 in [3]) und J. Schossig (1968–1969), sowie Teilergebnisse aus Promotionsarbeiten von H. Gschwend [4] (1961–1964, vgl. Fussnote 1 in [3]), A. Fischli [5] (1964–1967) und M. Roth [6] (1967–1971). Ein Teil der Ergebnisse war Gegenstand der vorläufigen Mitteilungen [7–13].

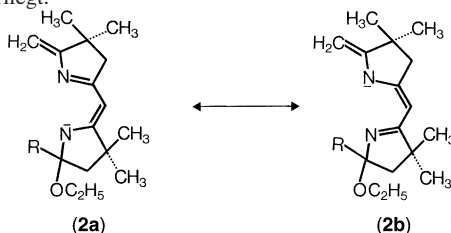
had been the discovery of the proton-catalyzed dimerization of the monocyclic methyldene lactam (cf. Fig. 15 in *Part II* [2]) that had served as precursor of ring *C* in the synthesis of the *B/C* component (cf. Fig. 7 in *Part II*). This remarkable dimerization – apart from being useful for model studies – inspired the pursuit of a corrin synthesis by which all four rings would derive from a single monocyclic starting material. *Chapt. C* ends this *Part* by describing exploratory experimental steps towards such a goal.

Die Verknüpfung hemicorrinoider *A/D*- und *B/C*-Komponenten zwischen den Ringen *D* und *C* zu tetradentaten *A/B*-secocorrinoiden Ligand-Systemen, gefolgt von der Überführung letzterer in robuste Übergangsmetall-Komplexe, und schliesslich der Ringschluss zwischen den Ringen *A* und *B* durch Imidoester-Kondensation ist die abschliessende und zugleich auch typifizierende Reaktionssequenz des ‘alten Weges’ zu Metall-Komplexen des Ligand-Systems des Corrin¹⁾ (Fig. 1). Die Reaktionsfolge war erstmals im 1964 am Beispiel der Synthese des Ni^{II}-Komplexes des *rac*-15-Cyano-7,7,12,12,19-pentamethylcorrin²⁾ verwirklicht worden [7][10]. Im Zeitraum 1964–1969, d.h. bis hin zur ‘Entdeckung’ des photochemischen Weges zu Corrinen (vgl. *Teil VI* dieser Reihe), hatte die Reaktionsfolge in unserem Laboratorium zur Herstellung zahlreicher künstlicher Corrin-Komplexe gedient [9][11–13]. Diese synthetischen Arbeiten werden hier in den *Kapiteln A* und *B* zusammengefasst; ein Anhang (*Kap. C*) beschreibt zudem die seinerzeit als Modellstudie durchgeführte Synthese eines Octahydroporphyrin-Pd^{II} Komplexes, sowie bisher unveröffentlicht gebliebene Beobachtungen aus Versuchen, welche auf die Herstellung von Corrin-Komplexen unter Verwendung im *Teil III* erwähnter *quasi-A/D*-Komponenten gezielt hatten.

Für hemicorrinoide *A/D*- bzw. *B/C*-Komponenten ist zu erwarten, dass die Imidoester-Gruppe im Ring *C* als Folge ihrer Konjugation zur Ketimin-Gruppe des Ringes *B* elektrophiler ist als die isolierte Imidoester-Gruppe im Ring *A*³⁾. Dieser

²⁾ Die Bezeichnung des Ligand-Systems von **6** (Fig. 2) und **11** (Fig. 3) wäre eigentlich *rac*-5-Cyano-1,8,8,13,13-Pentamethylcorrin (anguläre Me-Gruppe in Stellung 1 statt 19, anliegender Pyrrolin-Ring; Ring *A* statt *D*). Der formal unkorrekte (jedoch gleichwohl eindeutige) Name wird in diesem speziellen Fall vorgezogen, um die konstitutionelle Analogie der Synthesewege zu den verschiedenen, in dieser Arbeit hergestellten Corrin-Derivaten durch entsprechend analoge Formelgraphik wiedergeben zu können. Über die hier benützten Corrin-Nomenklaturregeln vgl. [1]. Alle in den Reaktionsschemata dieser Arbeit enthaltenen Formelbilder chiraler Molekeln stehen für entsprechende Racemate.

³⁾ Dieser Reaktivitätsunterschied folgt aus der Struktur der tetrahedralisierten Reaktionszwischenprodukte, die sich aus dem Angriff eines negativ geladenen Nukleophils auf die Imidoester-(C=N)-Bindungen ableiten: bei der konjugierten Ring-*C*-Imidoester-Gruppe ist die negative Ladung des Zwischenproduktes nicht auf dem (ursprünglichen) Imidoester-N-Atom lokalisiert, sondern über ein vinyloges Amidin-System verteilt (vgl. untenstehende Formelbilder); die Reaktivität der Ring-*C*-Imidoester-Funktion gleicht jener einer *N*-Acyl-imidoester-Gruppe. Ein zusätzlicher Faktor, der die Gefahr einer Selbstkondensation der *A/D*-Komponente vermindert, ist die induktive Desaktivierung der Ring-*A*-Imidoester-Gruppe, wenn die NH-Funktion der *A/D*-Komponente in deprotonierter Form vorliegt.



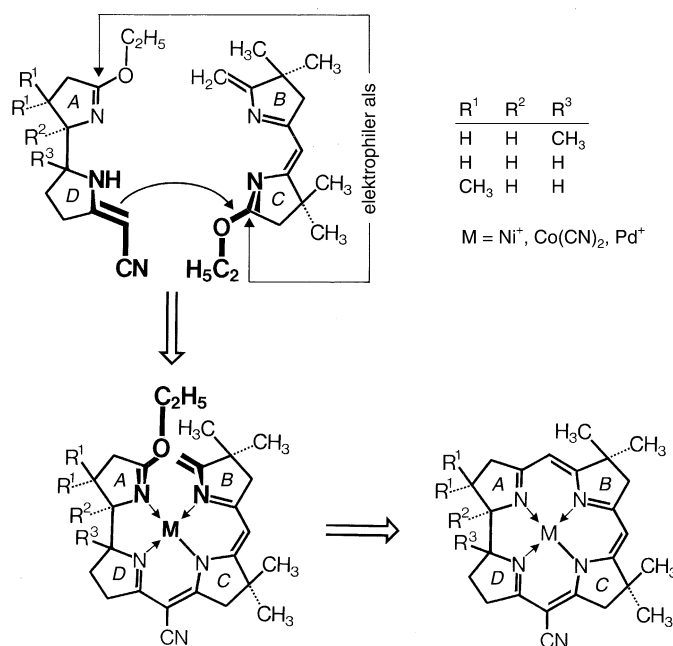


Fig. 1. Two imido-ester–enamine C,C condensations between *A/D* and *B/C* components, experimentally realized in a penta-, tetra-, and heptamethyl-corrin series, are the strategic steps to what, in retrospect, we refer as the ‘old way’ to synthetic corrin complexes (for the ‘new way’, see *Part VI*). The first step connects an *A/D* component through the enamin C-atom of the cyano-enamin system at ring *D* with the imido-ester C-atom at ring *C* of a hemicorrinoid *B/C* component to afford a tetracyclic *A/B*-secocorrinoid ligand system which, after conversion to a robust transition-metal complex, is cyclized through an imido ester–enamine condensation between the rings *A* and *B* to the 15-membered macrocyclic ligand of a corrin complex. Crucial to the success of this strategy is the lower electrophilicity of the imido-ester group at ring *A* of the *A/D* component as compared to the (conjugatively activated) imido-ester group at ring *C* of the *B/C* component. This difference in electrophilicity of the two imido-ester functions precludes self-condensation of the *A/D* component under the conditions required to link it to the *B/C* component. Self-condensation of the *B/C* component was not an issue, because its enamin functionality is masked and only restored through the *D* → *C* condensation. Once the corrin ligand is formed, the CN substituent at C(15) – so to say – has accomplished its function, namely, to keep the enamin double bond in the exocyclic position to ring *D* of the *A/D* component. The CN substituent can be removed by acid-catalyzed hydrolysis and decarboxylation. In retrospect, however, it became clear that this very CN substituent had been very helpful throughout the paths to corrins by efficiently stabilizing through its electronegative character the enamine-like intermediates involved in the final stages of the syntheses. These are the primary reaction products resulting from the *D* → *C* condensations, then the *A/B*-secocorrinoid metal

complexes, and finally the corrin complexes, as well as eventually (*cf. Part V*) the free corrin ligand. This beneficial role of the CN group became especially evident in the final steps of the construction of the ligand system of vitamin B₁₂ where none of the two variants of B₁₂ synthesis could profit from the stabilizing effect of such a CN group.

Reaktivitätsunterschied ist für den Erfolg der einleitenden ($D \rightarrow C$)-Kondensationsstufe entscheidend; durch ihn reagiert die Enamin-Funktion des Ringes *D* bevorzugt mit der Imidoester-Gruppe der *B/C*-Komponente und löst nicht durch Angriff auf die Imidoester-Gruppe des Ringes *A* eine Selbstkondensation der *A/D*-Komponente aus. Die *B/C*-Komponente ist im Gegensatz zum *A/D*-Partner kein bifunktionaler 'Reaktivitätszwitter'; in ihr liegt die Enamin-Funktion in noch verkappter Form vor und wird erst durch den ($D \rightarrow C$)-Kondensationsschritt freigelegt.

Die tetracyclischen enamin-artigen ($D \rightarrow C$)-Kondensationsprodukte sind labile Verbindungen, die in der Regel nicht in freier Form, sondern als (zum Teil kristallin anfallende) Na-Salze isoliert wurden. Ihre Komplexierung mit einem Übergangsmetall-Ion erwies sich – der Erwartung entsprechend – als die entscheidende Voraussetzung für den Erfolg des abschliessenden ($A \rightarrow B$)-Ringschlusses zum macrocyclischen Corrin-Liganden. Dafür gibt es mehrere Gründe: vorab und vor allem wird durch die Überführung in einen Übergangsmetall-Komplex das konfiguratив labile, tetradentate Ligand-System in seiner 'präcorrinoiden' Konfiguration fixiert. Wie Modellbetrachtungen in der Planungsphase unserer Arbeit nahelegten, und später vor allem die Röntgen-Strukturanalyse eines *A/B*-secocorrinoiden Ni-Komplexes⁴⁾ nachwies, bringt solche Fixierung in einem robusten, 'planoiden' Komplex die am ($A \rightarrow B$)-Ringschluss beteiligten C-Reaktionszentren tendenziell in unmittelbare und für die Stereoelektronik der Ringschlussreaktion günstige Nachbarschaft. Das Synthesekonzept folgt hierin dem in seiner Bedeutung für den Aufbau organischer Ligand-Systeme allgemein bekannten Prinzip der *Templatsynthese*, für deren Fruchtbarkeit in der Synthetik von Metall-Komplexen die Literatur zahlreiche Belege aufweist⁵⁾.

Ein zweiter Einfluss des Metall-Ions auf das Verhalten des Ligand-Systems beim abschliessenden ($A \rightarrow B$)-Ringschluss ist die mit der σ -Komplexierung des Imidoester-N-Atoms im Ringe *A* verbundene Erhöhung der Elektrophilie der zugehörigen Imidoester-(C=N)-Bindung, sowie eine Erhöhung der Nukleophilie des enständigen Methyliden-C-Atoms am Ring *B* als Folge der durch die Komplexierung herbeigeführten NH-Deprotonierung im Bereiche des (*B-C-D*)- π -Systems. Diese beiden Auswirkungen der Komplexierung sind indessen nur formal komplementär, denn wenn eine erhöhte Elektronegativität des Metall-Ions die Elektrophilie des Ring-*A*-Reaktionszentrums erhöht, wird reziprok dazu die nukleophile Enamin-Reaktivität des (NH-deprotonierten) Systems an der Ring-*B*-Methyliden-Gruppe verringert.

⁴⁾ Zur Röntgen-Strukturanalyse von *rac*-15-Cyano-4-ethoxy-7,7,12,12,19-pentamethyl-4,5-secocorrinat-perchlorat-Ni^{II} durch Dobler und Dunitz S. [14b], vgl. auch Fig. 2, a.

⁵⁾ Vgl. z.B. die Übersichtsartikel von Busch *et al.* [15], Black und Markham [16], oder Curtis [17] Das erste, synthetisch bedeutsame Beispiel des Templat-kontrollierten Aufbaus eines macrocyclischen Ligand-Systems dürfte die Linstead'sche Synthese der Phtalocyanine gewesen sein [18].

Die Resultante dieser sterischen und elektronischen Einflüsse des Metall-Ions auf das *A/B*-secocorrinoide Ligand-System war in ihrer Auswirkung auf die relative Leichtigkeit der (*A* → *B*)-Ringschluss-Kondensation von vornherein kaum abzuschätzen. In der Planungsphase hatten wir dennoch sogar die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass der Ringschluss sich gar als spontan eintretender Prozess herausstellen könnte. Allerdings war dieses Ringschluss-Problem nie als das erschienen, was man als eine sozusagen ‘Alles-oder-Nichts’-Situation hätte fürchten müssen, denn von vornherein war die Möglichkeit erkannt, dass der *A/B*-Ringschluss auf basische Katalyse ansprechen sollte, indem durch Deprotonierung vor allem der peripheren CH₂-Gruppe des Ringes *B* es gelingen müsste, die nukleophile Enamin-Reaktivität des endständigen Methyliden-C-Atoms gegebenenfalls drastisch zu erhöhen⁶⁾. Das Experiment hat dann in der Tat gezeigt, dass der Einsatz einer Base die Voraussetzung für den präparativen Erfolg des (*A* → *B*)-Ringschlusses ist.

Ein Bonus der Komplexierung der *A/B*-secocorrinoiden Ligand-Systeme mit Übergangsmetall-Ionen war die willkommene konstitutionelle Stabilisierung der in freier Form schwierig handhabbaren tetracyclischen Zwischenprodukte. Die hergestellten *A/B*-secocorrinoiden Übergangsmetall-Komplexe erwiesen sich durchwegs als stabile und prächtig kristallisierende Substanzen. Komplex-chemische Robustheit, wie sie den Ni^{II}-, Pd^{II}- und Co^{III}-Komplexen eigen ist, offenbarte sich zudem als wesentlicher Teil der Voraussetzungen für das Gelingen des baseninduzierten *A/B*-Ringschlusses. Orientierende Versuche, *A/B*-secocorrinoide Na-Salze oder Zn-Komplexe baseninduziert zu cyclisieren, waren erfolglos geblieben; als hauptsächlicher Grund des Misserfolgs wurde Dekomplexierung des secocorrinoiden Ligand-Systems unter den verwendeten Reaktionsbedingungen angenommen. Rückblickend – d.h. mit der heutigen Kenntnis der hohen Labilität des *metallfreien* Corrins-Liganden – ist der Misserfolg jener Versuche auch im Lichte der geringen Beständigkeit der dabei angezielten Cyclisierungsprodukte zu sehen. Demgegenüber erwiesen sich die in hohen Ausbeuten erhältlichen Cyclisierungsprodukte *A/B*-secocorrinoider Ni^{II}-, Co^{III}- und Pd^{II}-Komplexe als leicht isolierbare, ebenfalls prächtig kristallisierende Verbindungen von hoher Stabilität. Der hierfür zu entrichtende Preis war die Erfahrung, dass es nicht gelingt, diese Metall-Ionen bei den entsprechend robusten Corrin-Komplexen aus dem Ligandverband ohne dessen Zerstörung wieder zu entfernen, und dadurch zu synthetischen Derivaten des metallfreien Corrins zu gelangen⁷⁾. Hierin lag die vom corrinsynthetischen Standpunkt aus wesentliche Beschränkung des ‘alten Weges’ zu Corrinen. Die Überwindung dieser Schranke durch (*A* → *B*)-Cyclisierung *A/B*-secocorrinoider Zn-Komplexe mit Hilfe der Methode der Sulfid-Kontraktion [20] wird im *Teil V* dieser Reihe diskutiert werden.

Nach erfolgter (*A* → *B*)-Cyclisierung hatte die nunmehr am Corrin-Chromophor in Stellung 15 sitzende CN-Gruppe der ursprünglichen *A/D*-Komponente sozusagen ‘ihre

6) Dass diese CH₂-Gruppen deprotonierbar sein könnten, liess sich auf Grund der damals bereits bekannten, leichten Oxidierbarkeit des Vitamins B₁₂ im Bereiche des Ringes *B* [19] vermuten.

7) Im Gegensatz dazu sind entsprechende *A/B*- oder *A/D*-secocorrinoide Übergangsmetall-Komplexe leicht dekomplexierbar. Der gewaltige Unterschied zwischen makrocyclisch-tetradentater und entsprechender (konstitutionell analoger) acyclisch-tetradentater Chelierung manifestiert sich in der synthetischen Corrin-Chemie an zahlreichen Beispielen; vgl. hierzu *Teile V* und *VI* dieser Reihe.

Pflicht' (vgl. *Teil III* [3]) im Dienste der Imidoester–Enamin-Kondensation getan; ihre Entfernung aus dem Ligand-System der Corrin-Komplexe gelang durch energische säurekatalysierte Hydrolyse und Decarboxylierung. Rückblickend steht indessen fest, dass die ursprünglich wegen methodischer Anforderungen des Gerüstaufbaus mitgenommene CN-Gruppe über die ihr zugeordnete Funktion hinaus den Aufbau der ersten Corrine – vorerst ohne unser Wissen – beträchtlich erleichtert hat. Dies wurde später, d.h. bei dem im Zuge der Arbeiten über Vitamin B₁₂ (auf dem 'neuen Weg') durchgeführten Aufbau CN-freier *A/D*-secocorrinoider Chromophor-Systeme sowie aus dem Verhalten nicht-robuster Komplexe der zugehörigen Corrin-Liganden⁸⁾ offenbar: die CN-Gruppe hatte in allen Stadien des Ligand-Aufbaus einen experimentell ins Gewicht fallenden stabilisierenden Einfluss auf die an sich sehr labilen 'enaminoiden' Chromophor-Systeme ausgeübt⁹⁾).

A. N^{II}- und Co^{III}-Komplexe des *rac*-7,7,12,12,19-Pentamethylcorrins²⁾ [10][11]. Von den im *Teil III* dieser Reihe beschriebenen *A/D*-Komponenten war die Verbindung **3** (vgl. *Fig. 2*) die erste gewesen, die in kristalliner Form und zudem in genügender Menge für die Vereinigung mit der *B/C*-Komponente **1** zur Verfügung gestanden hatte. Die Reaktionsbedingungen für die (*D* → *C*)-Imidoester-Kondensation (EtONa in Diglym um Raumtemperatur) waren allerdings schon in Vorversuchen erarbeitet worden, bei welchen ein *A/D*-Komponenten-Gemisch¹⁰⁾ benutzt und der Reaktionsverlauf vorwiegend UV/VIS-spektroskopisch verfolgt und beurteilt worden war. Als wichtige Erfahrungen erwiesen sich in dieser Untersuchungsphase die früher an monocyclischen Modellsystemen gewonnen Kenntnisse über die Eigenschaften von Imidoester-Kondensationen mit Enaminen (vgl. *Fig. 3* und *22* im *Teil II*), und vor allem die Befunde, die in zeitlich parallel durchgeführten Modell-(*D* → *C*)-Kondensationen mit einer (leicht zugänglichen) Quasi-*A/D*-Komponente (vgl. *Kap. C*) gemacht wurden.

Anfänglich hatten wir uns bemüht, das UV/VIS-spektroskopisch an seiner langwelligen Absorptionsbande um 390 nm leicht erkennbare (*D* → *C*)-Kondensationsprodukt aus der *A/D*-Komponente **3** [3] und dem *B/C*-Imidoester-Derivat **2** [2] (*Fig. 2*) in neutraler und reiner Form zu trennen und zu charakterisieren. Infolge der hohen Empfindlichkeit des Produktmaterials (und wohl auch wegen unserer damaligen Unerfahrenheit im Umgang mit solchen enamin-artigen Systemen) wurden diese

⁸⁾ Vgl. *Teil VI* dieser Reihe.

⁹⁾ Dieser stabilisierende Einfluss ist plausibel: angefangen vom Cyano-enamin-System der *A/D*-Komponenten bis zum Ligand-System der entsprechenden (metallfreien) Corrine ist diese CN-Gruppe jeweils zur nukleophilen NH-Funktion linear konjugiert.

¹⁰⁾ (1 : 2)-Gemisch der Komponente **3** und der isomeren Verbindung mit angularer Me-Gruppe am Ringe *A* statt *D*, hergestellt nach dem ursprünglichen (regio-unspezifischen) Verfahren ausgehend vom entsprechenden bicyclischen Dilactam; vgl. *Teil III* [3], *Fig. 10* und *1*, dort Verbindungen **1b** und **2**. (*D* → *C*)-Kondensationen wurden in der Folge auch mit den chromatographisch getrennten (jedoch auf diesem Wege nicht kristallin erhaltenen) *A/D*-Komponenten des gleichen Gemisches durchgeführt. Eine befriedigende Lösung des Nachschubproblems brachte jedoch erst die regiospezifische Herstellung der *A/D*-Komponente **3** nach dem in *Fig. 11* des *Teils III* [3] dargestellten Verfahren. Alle hier beschriebenen Versuche sind mit **3** durchgeführt, das auf diesem letztgenannten Weg gewonnen worden war.

Bemühungen aufgegeben, wiewohl es gelungen war, z.B. durch rasche Chromatographie an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder durch Überführung in einen Zn-Komplex¹¹⁾ und anschliessende Dekomplexierung mit EDTA, verlustreich ein (nicht kristallines) Material zu gewinnen, dessen UV/VIS- und ^1H -NMR-spektroskopische Daten dem Konstitutionstyp des erwarteten tetracyclischen Ligand-Systems entsprachen¹²⁾. Der entscheidende Fortschritt kam mit der Kristallisation des Ni^{II} -Komplexes **5a**, dessen analytische und spektroskopische Charakterisierung erstmals volle Bestätigung des konstitutionellen Verlaufs der Vereinigung der beiden hemicorrinoiden Kondensationskomponenten brachte. Als es schliesslich auch noch gelang, das Na-Salz **4** des Kondensationsprodukts ohne Aufarbeitung direkt aus der Reaktionsmischung zu kristallisieren, war die präparativ befriedigende Lösung des Kondensationsproblems gefunden. Diese bestand in einstündiger Umsetzung des Na-Salzes der *A/D*-Komponente **3** mit äquimolaren Mengen frisch hergestellten *B/C*-Imidoesters **2**¹³⁾ bei 40° in konzentrierter Diglym-Lösung unter striktem Luftausschluss. Aus solchen Reaktionsgemischen liess sich das hydrolyse-empfindliche Na-Salz **4**¹⁴⁾ mehrfach reproduziert in Ausbeuten von ca. 70% kristallisieren. Das Rohkristallisat von **4** erwies sich als ideales Ausgangsmaterial für die direkte Herstellung von *A/B*-secocorrinoiden Übergangsmetall-Komplexen; so gewann man mit Ni^{II} -perchlorat¹⁵⁾ in wasserfreiem MeCN bei Raumtemperatur den prächtig kristallisierenden, orange-farbenen Ni^{II} -Komplex **5a** in 80% Ausbeute (Fig. 2).

-
- ¹¹⁾ Der als Perchlorat vorbereitete Zn-Komplex liess sich aus MeOH/AcOEt kristallisieren (λ_{max} in EtOH: 244 (4,13), 287 (4,44), 435 (4,26) mit Schulter bei 278 (4,33)); trotzdem gelang damals die Reinherstellung des feuchtigkeitsempfindlichen Komplexes nicht. Nachdem die Charakterisierung des Kondensationsproduktes in Form des stabilen und in hoher Ausbeute erhältlichen Ni-Komplexes gelungen war, wurde auf eine weitere Bearbeitung des Zn-Komplexes verzichtet. Aus heutiger Sicht (vgl. *Teile V und VI* dieser Reihe) müsste die Reinherstellung eines (neutralen!) Chloro-Zn-Komplexes leicht möglich sein.
- ¹²⁾ Das ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3) eines solchen Materials ist in [21] (S. 313, Fig. 6) abgebildet. Die zugehörigen UV/VIS-Daten (in EtOH): λ_{max} 270 (log ϵ 4,40), 280 (4,42), 288 (4,36), 390 (4,35) nm; IR (in CHCl_3) : u.a. 2190s (einheitliche CN-Bande), 1640s, 1612s, 1585s mit Schultern bei 1650m, 1645s, 1632s, 1570m, 1555m cm^{-1} .
- ¹³⁾ Mit EtONa/Aktivkohle/*Celite* aufgearbeitetes, undestilliertes Rohprodukt, vgl. *Teil II* [2], Fig. 13, Exper. Teil, C. Die Eigenschaft von **2**, sich bei erhöhter Temperatur mit seinem Isomeren (mit endocyclisch verschobener Methyliden-(C=C)-Bindung, vgl. [2]) ins Gleichgewicht zu setzen, war uns zur Zeit der Durchführung dieser (*D* \rightarrow *C*)-Kondensationen noch nicht bekannt. Vermutlich fand unter den Kondensationsbedingungen die Äquilibration nicht statt; diese Frage, wie auch jene nach der relativen Reaktivität des isomeren *B/C*-Imidoesters bei der Kondensation blieben experimentell unbearbeitet.
- ¹⁴⁾ In konfigurativer und konformationeller Hinsicht ist das Formelbild **4** des 'Na-Salzes' (Na-Komplexes) tentativ. Zwar war das Produkt (verlustreich) aus wasserfreiem Aceton umkristallisierbar und um 200° im Hochvakuum. sublimierbar, doch misslang damals die Gewinnung einer analytisch und spektroskopisch reinen Probe, vermutlich infolge der extrem hohen Hydrolyse-Empfindlichkeit (vgl. *Exper. Teil*). Über die spektroskopische Charakterisierung des entsprechenden Na-Salzes in der Heptamethyl-*A/B*-secocorrin-Reihe vgl. *Kap. B, Fig. 6*.
- ¹⁵⁾ Anfänglich verwendete man wasserfreies Hexakis(acetonitrilo)- Ni^{II} -perchlorat in MeCN (vgl. die Diskussion über die Herstellung des Co^{III} -Komplexes); doch erwies sich diese Vorsichtsmassnahme als überflüssig. Hexaaqua- Ni^{II} -perchlorat lieferte den Ni-Komplex **5a** mit gleicher Ausbeute. Für die Umwandlung von **5a** in den Chlorid-Komplex **5b** vgl. *Exper. Teil*.

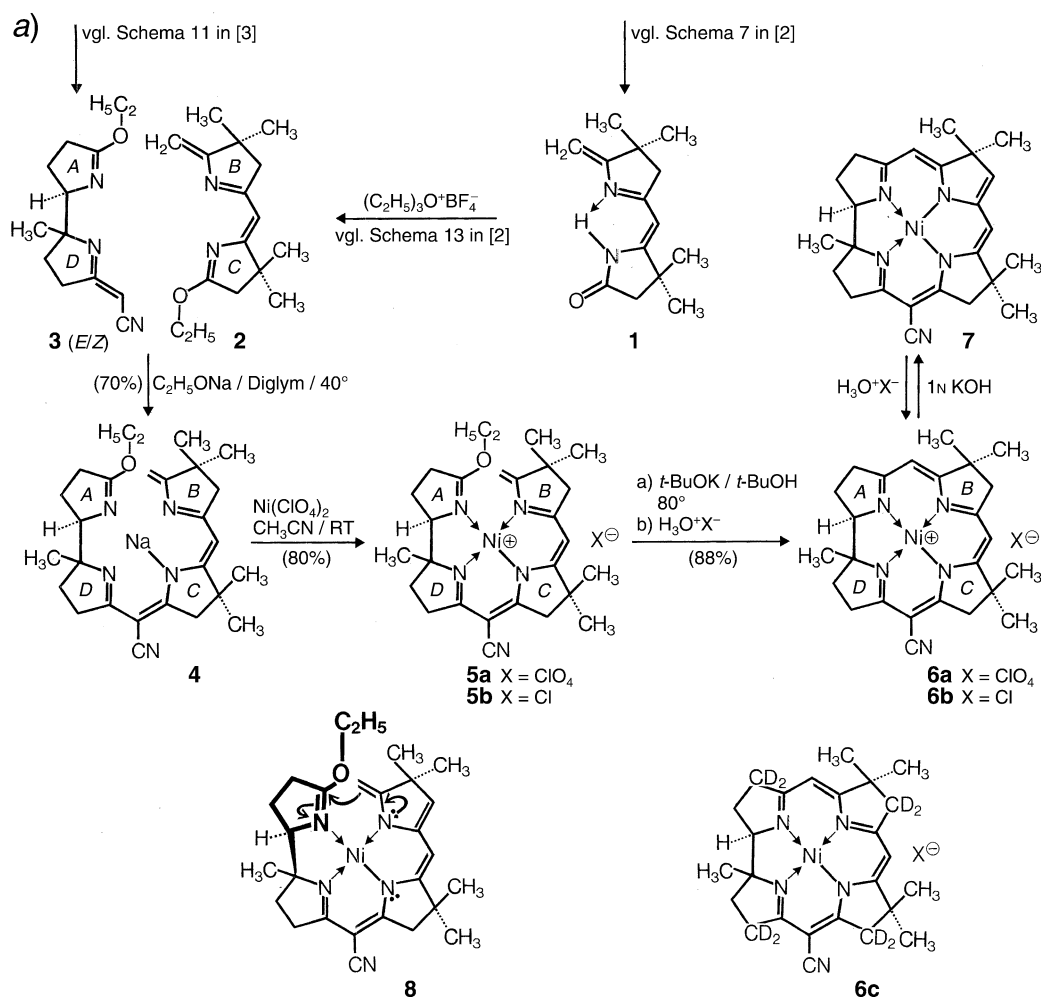
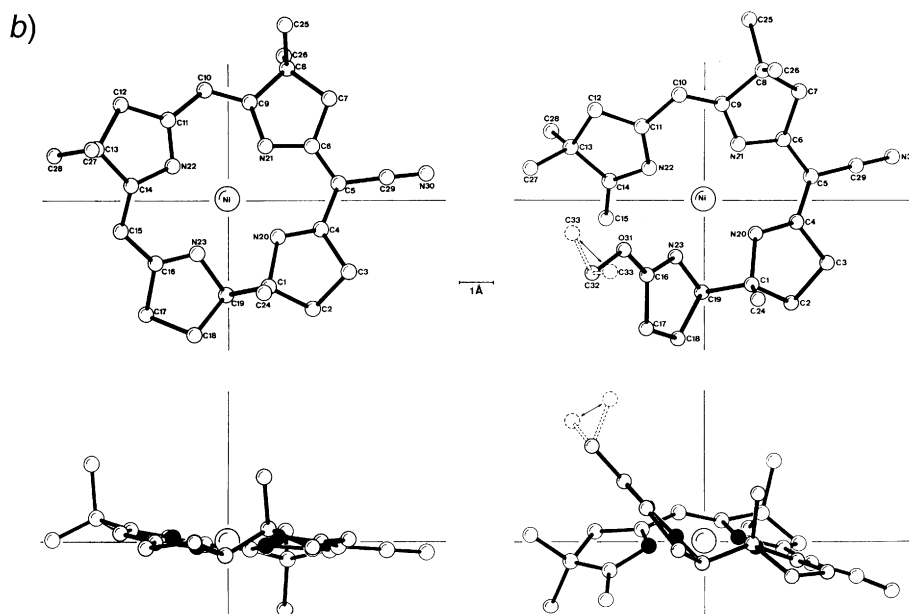


Fig. 2. a) At the early stage of our work, numerous attempts undertaken to join the hemicorrinoid *B/C* component **2** and the *A/D* component **3** between rings *C* and *D* by imido ester–enamin condensation, and isolate and characterize the highly sensitive tetracyclic precorrinoid ligand led to observations the interpretation of which remained insecure, until it finally was discovered that the highly sensitive condensation product can be crystallized as its robust Ni^{II} complex **5a**. After this breakthrough, it even became possible to reproducibly crystallize the primary product, the sensitive Na salt **4**, directly out of the reaction mixture in *ca.* 70% yield. Since exploratory attempts to insert Co into ligand material had at first led to irritating results, our further explorations towards the goal of obtaining the first synthetic corrin complex were conducted in the chemically and spectroscopically simpler Ni^{II} series, a strategy that was maintained with distinct rewards in all our future work on the chemistry of synthetic corrins. The *A/B*-secocorrin-Ni^{II}-perchlorate complex **5a**



turned out to survive heating to 120° for 24 h without change, yet treatment of a 0.01M solution of **5a** with 10 mol-equiv. ^tBuOK in ^tBuOH at 80° for 1 h (condition explored and developed in the ‘quasi-corrin’ series; cf. *Chapt. C*) led smoothly to *A* → *B* cyclization and, after workup with aqueous HClO₄, to the isolation of the Ni^{III}-corrinate-perchlorate complex **6a** in crystalline form in up to 90% yield. This result, together with later examples of analogous *A/B*-secocorrinate → corrinate cyclizations, demonstrates the requirement of the nucleophilic reaction center of the cyclization to become activated by a deprotonating base (cf. formula **8**). Contact of a CH₂Cl₂ solution of **6a** with aqueous 1N KOH led to the neutral complex **7** (cf. also *Part V*), and *A* → *B* cyclization of **5a** with ^tBuOK in *O*-deuterated ^tBuOH (workup in D₂O) to a Ni^{II}-corrinate with the α-CH₂ groups in all four rings (cf. **6c**) almost completely deuterated. The constitutional changes in the reaction sequence **2** + **3** → **4** → **5** → **6** were reflected in clearly interpretable changes in the UV/VIS, IR, and ¹H-NMR spectra (see *Exper. Part* and pictorial documentations in [11][10]). b) The structure of the first synthetic Ni^{II}-corrin complex **6b** was confirmed by X-ray structure analysis by Dunitz *et al.* [10][14a] and, later, also that of the Ni^{II}-*A/B*-secocorrin complex **5b** [14b]. b) Juxtaposition of Dunitz and Meyers’ X-ray structures [14a] of Ni^{II}-corrin complex **6b** (*left*) and *A/B*-secocorrin complex **5b** (*right*). The latter structure demonstrates the spatial propinquity (*ca.* 3.4 Å) of the reaction centers involved in the *A/B*-secocorrin → corrin ring closure, brought about by the ‘square-planoid’ coordination of the ligand system with the Ni^{II} ion in **5b**. Both complexes are diamagnetic. The pictures are taken from Fig. 4 in [14b].

Unsere Bemühungen um den abschliessenden (*A/B*-Secocorrin \rightarrow Corrin)-Ringschluss konzentrierten sich in der Folge auf diesen Ni-Komplex, denn nächst gelegene Versuche zur Herstellung eines entsprechenden Co-Komplexes hatten gleich schon am Anfang zu vorerst irritierenden Beobachtungen geführt (vgl. unten). Das vorläufige Ausweichen auf das im Vergleich zu Co^{II/III} komplex-chemisch bedeutend einfachere Ni^{II} erwies sich in der Folge als sehr glücklich; überhaupt ist rückblickend festzustellen, dass in mehreren kritischen Phasen unserer Arbeiten zur Synthese von Corrin-Verbindungen der Rückgriff auf die durchgehend 'planoid'-tetrakoordinierten, diamagnetischen Ni^{II}-Komplexe zwecks Stabilisierung, Charakterisierung und Strukturerkennung corrinoïder Ligand-Systeme sich immer wieder bewährt hat.

Heute liegt für den *A/B*-secocorrinoiden Ni^{II}-Komplex **5a** eine Röntgen-Strukturanalyse vor [14b] (vgl. Fig. 2, b), *damals*¹⁶⁾ hingegen dienten folgende Daten des Komplexes **5a** als Grundlage der Konstitutionsbestätigung: das ¹H-NMR-Spektrum, das zugleich den diamagnetischen Zustand des Komplexes in (CDCl₃)Lösung und damit die 'planoid'-Konfiguration des koordinierten Ligand-Systems nachwies, das UV/VIS-Spektrum, dessen (gegenüber den hemicorrinoiden Kondensationskomponenten) stark bathochrom verschobenes, längstwelliges Absorptionsmaximum bei 427 nm (log ϵ 4,11) die über drei Ringbezirke sich erstreckende Chromophor-Konjugation reflektierte, die Präsenz der charakteristischen Imidoester-(CN)-Streckschwingungsbande um 1640 cm⁻¹ im IR-Spektrum, das thermoelektrisch bestimmte Durchschnitts-Ionengewicht des Perchlorat-Komplexes von 318 \pm 15, das auf das Vorliegen eines monomer gelösten Komplex-Ions in verdünnter methanolischer Lösung ($c = 0,011$ M) hinwies, sowie schliesslich die Übereinstimmung der Verbrennungswerte mit der Molekularformel, bzw. (bei Raumtemperatur-Trocknung der Kristalle) mit deren Monohydrat¹⁷⁾.

Mit der Isolierung von **5a** war erstmals klar geworden, dass die ((*A* \rightarrow *B*)-Imidoester/Enamin)-Ringschluss in *A/B*-secocorrinoiden Übergangsmetall-Komplexen nicht einfach ein spontan eintretender Prozess ist¹⁸⁾, sondern entweder einer zusätzlichen thermischen Aktivierung bedarf, und – wie eingangs erwähnt – durch die Einwirkung einer deprotonierenden Base angestossen werden muss. Durch rein thermische Aktivierung war der Ringschluss offenbar nicht zu erreichen: der um 240° unter Zersetzung schmelzende Perchlorat-Komplex **5a** überstand unbeschadet 24stündiges Erhitzen auf 120° im Hochvakuum, oder gar kurzes Erhitzen auf 200°; der entsprechende Chlorid-Komplex **5b** wich bei 3-stündigem Erhitzen auf 130° durch Imidoester-Spaltung (substitutive Elimination von EtCl) einer (*A* \rightarrow *B*)-Cyclisierung aus¹⁹⁾. Uns in Richtung auf basische Katalyse hin bewegend, waren wir vorerst darauf bedacht, durch Einsatz schwacher Basen die (ursprünglich als akut befürchtete) Gefahr einer Dekomplexierung zu vermeiden. Erste UV/VIS-spektroskopische Hin-

¹⁶⁾ Juni 1963, vgl. [21].

¹⁷⁾ Die An- und Abwesenheit eines Mols Kristallwasser je nach Trocknungsbedingungen (vgl. *Exper. Teil*) war auch im IR- und ¹H-NMR-Spektrum erkennbar.

¹⁸⁾ Wie aber später gefunden wurde, laufen spontane Cyclisierungen analogen Typs bei quasi-secocorrinoiden Komplexen der Corphin-Reihe ab [22].

¹⁹⁾ Das Produkt einer derartigen pyrolytischen Imidoester-Spaltung durch (nukleophile) Chlorid-Ionen ist im Falle des quasi-secocorrinoiden Pd-Komplexes **44** näher charakterisiert worden (*Kap. C, Fig. 10*), vgl. auch den pseudo-corrinoiden Co^{III}-Komplex **10** (*Fig. 3*).

weise auf einen erfolgreichen Ringschluss stellten sich in Experimenten ein, bei welchen man den Perchlorat-Komplex **5a** in Borax²⁰⁾ schmolz; der präparative Durchbruch brachte jedoch die ‘unverfrorene’ Verwendung der starken Base ‘BuOK²¹⁾ in ‘BuOH. Schliesslich führte einstündiges Erwärmen von **5a** in 0,01M Lösung in Gegenwart von 10 Mol-Äquiv. ‘BuOK unter striktem O₂-Ausschluss zu nahezu quantitativer Cyclisierung und ergab nach Aufarbeitung mit wässr. HClO₄ den spektroskopisch einheitlichen Corrin-Komplex **6a** als gelb-bräunliche Kristalle in einer Ausbeute von 88%. Arbeitete man mit verdünnter HCl statt mit HClO₄ auf, so erhielt man das ebenfalls leicht kristallisierende Corrin-Komplex-Salz **6b** in ähnlich hoher Ausbeute.

Mit diesem Ergebnis war nach rund vierjähriger Arbeit²²⁾ das Ziel der chemischen Synthese eines künstlichen Corrin-Komplexes erstmals erreicht. Die Synthese umfasste – ausgehend von Ethylentetracarbonsäure-tetramethyl-ester für die *A/D*-Komponente und β,β -Dimethylävalinsäure-ethyl-ester für die *B/C*-Komponente – insgesamt 22 Reaktionsschritte²³⁾. Von heute aus gesehen, war dies ein langer und mit zahlreichen Hindernissen verstellter Weg; die dabei erstmals gewonnenen Einsichten in die Chemie ‘präcorrinoider’ Systeme erwiesen sich jedoch als fruchtbare Grundlage für alle unseren spätere Arbeiten sowohl über synthetische Corrine, als auch für die Arbeiten zur Synthese von Vitamin B₁₂, wobei diese Erfahrungen für beide am B₁₂-Projekt zusammen arbeitenden Laboratorien, ETH und Harvard, zu Gute kamen.

Die Ni^{II}-corrin-Komplexe **6a** und **6b** sind in Lösung (CDCl₃) erwartungsgemäss diamagnetisch; die für die (*A* \rightarrow *B*)-Ringschluss charakteristische Strukturänderung war deshalb aus dem ¹H-NMR-Spektrum leicht erkennbar, und dies – zusammen mit den verbrennungsanalytischen und übrigen spektroskopischen Daten (vgl. *Exper. Teil*) – liess an der Konstitutionszuordnung für das Cyclisierungsprodukt eigentlich keinen Zweifel bestehen. Auch das IR-Spektrum zeigte im Vergleich zum Edukt klar das Verschwinden der isolierten Ring-A-Imidoester-Gruppe an (Wegfall der intensiven Bande von **6a** um 1640 cm⁻¹), und im UV/VIS-Spektrum trat prompt eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande zutage, wie sie als Folge der Ausdehnung des Chromophor-Systems auf den Ring-A-Bereich zu erwarten gewesen war²⁴⁾. Dennoch bedeutete die damals von *Dunitz* und *Meyer* [10][14a] innert kurzer Frist durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse des Chlorid-Komplexes **6b** (vgl. Fig. 2, a) eine willkommene und letztlich notwendige Konsolidierung der ersten Corrin-Synthese in ihrer Gesamtheit, indem sie – abgesehen von der erstmaligen Einsicht in die Detailstruktur eines Ni^{II}-Corrin-Komplexes – insbesondere auch die endgültige Bestätigung der *anti*-Konfiguration der Ringverknüpfung im Strukturbezirk der Ringe *A* und *B* erbrachte²⁵⁾.

²⁰⁾ Na₂B₄O₇ · 10 H₂O, Schmp. 75° (unter H₂O-Abspaltung).

²¹⁾ Die Eignung des ‘BuOK als Base für die Auslösung eines ((*A* \rightarrow *B*)-Imidoester/Enamin)-Ringschlusses war erstmals von *Heinz Gschwend* in seiner Doktorarbeit am *quasi-A/B*-secocorrinoiden Modellsystem **43** (vgl. *Kap. C, Fig. 10*) festgestellt worden (*A. E.*).

²²⁾ Oktober 1963; vgl. [7] und [10].

²³⁾ Eine Übersicht über diese Reaktionsschritte geben nebst Fig. 2 die Fig. 4 und 11 im *Teil III* [3], und die Fig. 5 und 7 im *Teil II* [2] dieser Reihe.

²⁴⁾ Weiteres über Änderungen im UV/VIS-Spektrum bei ((*A/B*)-Secocorrin \rightarrow Corrin)-Ringschluss-Reaktionen vgl. *Kap. B*.

²⁵⁾ Über das chemische Argument zur Zuordnung der *anti*-Konfiguration (*S_N2*-Inversion bei der Azidolyse eines Aziridin-Derivats) vgl. die Diskussion zur Reaktionsstufe **13** \rightarrow **23**, Fig. 8 im *Teil III* [3].

Mit den im *Dunitz*'schen Laboratorium sowohl vom Secocorrin-Komplex **5b** als auch vom entsprechenden Corrin-Komplex **6b** durchgeführten *Röntgen*-Strukturanalysen [14] steht uns heute die volle strukturelle Information über das (Edukt/Produkt)-Paar eines (*A/B*-Secocorrin → Corrin)-Ringschlusses zur Verfügung. Die strukturellen Details der beiden Komplexe sind von *Dunitz* [14] eingehend besprochen worden. Hier wiederholen wir in *Fig. 2, b*, eine Gegenüberstellung der beiden Strukturen: besonders eindrücklich ist hieraus für den Secocorrin-Komplex die räumliche Relativ-Anordnung der beiden Reaktionszentren, was im Hinblick auf die Reaktionsbedingungen der (*A* → *B*)-Cyclisierung besondere Aufmerksamkeit verdient. Das Methyliden-C-Atom C(5)²⁶ am Ring *B* und das Imidoester-C-Atom C(4)²⁶ am Ring *A* stehen zueinander in einem Kontaktabstand von *ca.* 3,4 Å und aus der Relativlage der betreffenden π -System-Ebenen ist auf eine stereoelektronisch beileibe nicht ungünstige Richtung der beiden virtuellen Reaktions-p-Orbitalachsen zu schliessen²⁷). Die Resistenz des Secocorrin-Komplex-Kations gegenüber thermischer Auslösung der Cyclisierung ist demnach kaum auf stereoelektronische Ungunst zurückzuführen. Die Formel **8** in *Fig. 2* illustriert, wie eine peripher-allylische Deprotonierung – z.B. der CH₂-Gruppe im Ring *B* – die nukleophile Reaktivität des C(5)-Atoms erhöht und damit die Cyclisierung initiieren kann. Ob sich der Einfluss der Base auf diese Funktion (und Mitwirkung beim nachfolgenden Abgang der Ethoxid-anions) beschränkt, oder ob mit der Deprotonierung zusätzlich noch eine cyclisierungsfördernde, sterisch-stereoelektronische Optimierung der Ligandstruktur einhergeht, bleibt eine offene Frage.

Experimentell liess sich leicht nachweisen, dass unter den verwendeten Cyclisierungsbedingungen periphere CH₂-Gruppen sowohl des Edukts wie auch des Produkts reversibel deprotoniert werden. Nach 5-minütiger Behandlung mit ^tBuOK in ^tBuOD/Pyridin bei Raumtemperatur zurückgewonnenes Edukt **5b** zeigte im ¹H-NMR-Spektrum beinahe völlige Deuterierung von einer der vier peripheren CH₂-Gruppen (vermutlich Ring *B*), sowie *ca.* 20%-igen Intensitätsverlust der übrigen CH₂-Signale an, und präparativ durchgeführte Cyclisierung von **5a** in ^tBuOD bei 80° (1,5 Std.; Aufarbeitung mit D₂O) führte zum Corrin-Komplex **6c**, dessen Deuterierungsgrad an den vier allylischen CH₂-Gruppen auf Grund des ¹H-NMR-Spektrums gesamthaft 80–90% betrug. Überhaupt erwies sich das Ni^{II}-corrinat-Kation **6** bezüglich der Ring-*B*-CH₂-Gruppe qualitativ als überraschend starke *Brønsted*-Säure: Schütteln einer Lösung von **6b** in CH₂Cl₂ mit überschüssiger wässriger 1*N* Kalilauge (unter N₂) genügte, um das Komplex-Kation quantitativ zu deprotonieren. Der dabei in *ca.* 90% Ausbeute in kristalliner Form isolierte, luftempfindliche Neutralkomplex ist einheitlich im Ring *B* deprotoniert; der Nachweis für die Konstitutionszuordnung **7** ist in *Teil V* dieser Reihe im Rahmen der Diskussion über Ligand-Eigenschaften synthetischer Corrin-Komplexe erörtert²⁸). Der Neutralkomplex **7** konnte auch direkt aus Cyclisierungsansätzen **5** → **6** gewonnen werden, wenn man das basische Reaktionsgemisch nur mit H₂O, statt mit verdünnter Säure aufarbeitete.

Noch bevor man mit den Versuchen in der Ni-Reihe begonnen hatte, war aus offenkundigen Gründen versucht worden, das *A/D*-secocorrinoide Ligand-System von **4** mit Cobalt zu komplexieren. Ausgehend von der später (vgl. unten) als Irrtum

²⁶) In [14b] sind diese beiden C-Zentren als C(15) und C(16) numeriert. Über die hier verwendete Numerierung vgl. *Fussnote 2*.

²⁷) Vgl. insbesondere *Fig. 6* in [14b].

²⁸) Vgl. auch die im *Exper. Teil* wiedergegebenen spektroskopischen Daten sowie die vorläufige Mitteilung [23].

erkannten Meinung, dass die Komplexierung in strikt wasserfreiem Medium zu erfolgen habe und am saubersten und schnellsten mit wasserfreien Übergangsmetall-Ion-perchloraten zu erreichen sei, hatten wir anfänglich alle Komplexierungen mit Lösungen der wasserfreien Hexakis(acetonitrilo)-Komplexe von Co^{II} bzw. Ni^{II} in MeCN²⁹⁾ durchgeführt. In der Ni-Reihe waren die Ergebnisse unmittelbar erfolgreich und interpretierbar (vgl. oben); bei Umsetzung von **4** mit $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ in *wasserfreiem MeCN*, anschliessender Oxidation des zweiwertigen zum dreiwertigen Cobalt mit $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (oder Luft), und abschliessendem Angebot von CN-Ionen isolierte man einen kristallinen Monocyano- Co^{III} -perchlorat-Komplex, dessen analytische und spektroskopische Daten jedoch abseits der Erwartung lagen. So zeigte das ^1H -NMR-Spektrum eindeutig die Signale einer Imidoester-EtO-Gruppe, jedoch nur zwei statt jener drei Vinyl-H-Atom-Signale, die ein 'normaler' A/B-secocorrinoider Komplex hätte zeigen müssen. Zwar war das UV/VIS-Spektrum jenem eines Co^{III} -corrin-Komplexes klar verwandt, doch nicht ähnlich genug, um eindeutig einem solchen zuzugehören. Die Verbrennungswerte deuteten auf den erfolgten Einbau eines Moleküls MeCN hin; ein NH-Signal und ein zusätzliches, bei tiefem Feld auftretendes Me-Signal im ^1H -NMR-Spektrum unterstützten diese Schlussfolgerung. Von den in dieser Untersuchungsphase für dieses sonderbar anmutende Reaktionsprodukt zur Diskussion gelangten Konstitutionsmodellen erhielt in der Folge die Formel **12b**³⁰⁾ (Fig 3,a) den klaren Vorzug, und dies auf Grund der folgenden Beobachtungen: Austausch des ClO_4^- -Gegenions durch Br^- -Ion und Pyrolyse des kristallinen Bromid-Komplexes **12c** ergaben (offenbar unter Abspaltung von EtBr) einen neutralen Komplex, dessen Massen- und ^1H -NMR-Spektrum die entscheidenden Strukturelemente der Formel **13** aufwiesen. Das Fragmentierungsbild des Massenspektrums war – nebst der Abspaltung des CN-Liganden – durch den Abgang eines Massenteils $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}$ dominiert; dieses Fragment entsprach der Lactam-Form des Ringes A und belegte damit die A/B-secocorrinoide Natur des Komplexes. Eine Entkopplungsanalyse des ^1H -NMR-Spektrums wies nach, dass der Eintritt der MeCN-Molekel während der Komplexierung durch Kondensation an die exocyclische Methyliden-Gruppe des Ringes B erfolgt war, denn das Signal der NH-Gruppe zeigte eine 'long-range' Kopplung sowohl mit einem der Vinyl-H-Atom-Signale (am vormaligen Methyliden-C-Atom C(5)), als auch mit dem Signal der zusätzlichen (von MeCN stammenden) Me-Gruppe. Die endgültige Lösung des Strukturproblems und Bestätigung der Formel **12b** brachten von *Kamenar et al.* [25] im *Hodgkin*'schen Laboratorium ausgeführte Röntgen-Strukturanalysen des Perchlorat-Komplexes; das Ergebnis ist hier in Fig. 3,c, nochmals wiedergegeben.

Bemerkenswert und unerwartet an der räumlichen Struktur der Verbindung **12b** war insbesondere die Anordnung des quinquedentaten, pseudo-corrinoiden Ligand-

²⁹⁾ Zu jener Zeit waren im anorganischen Laboratorium der ETH (Prof. G. Schwarzenbach) gerade Untersuchungen über wasserfreie Übergangsmetall-perchlorate in MeCN im Gange [24]. Wir danken den Herren *Walter Schneider* und *Alexander von Zelewsky* für die Mitteilung unpublishierter Herstellungsvorschriften und für Ratschläge zum Umgang mit diesen Salzen.

³⁰⁾ Diese Formel war erstmals von *R. B. Woodward* im Rahmen eines privaten Gesprächs an der Harvard-Universität in Betracht gezogen worden.

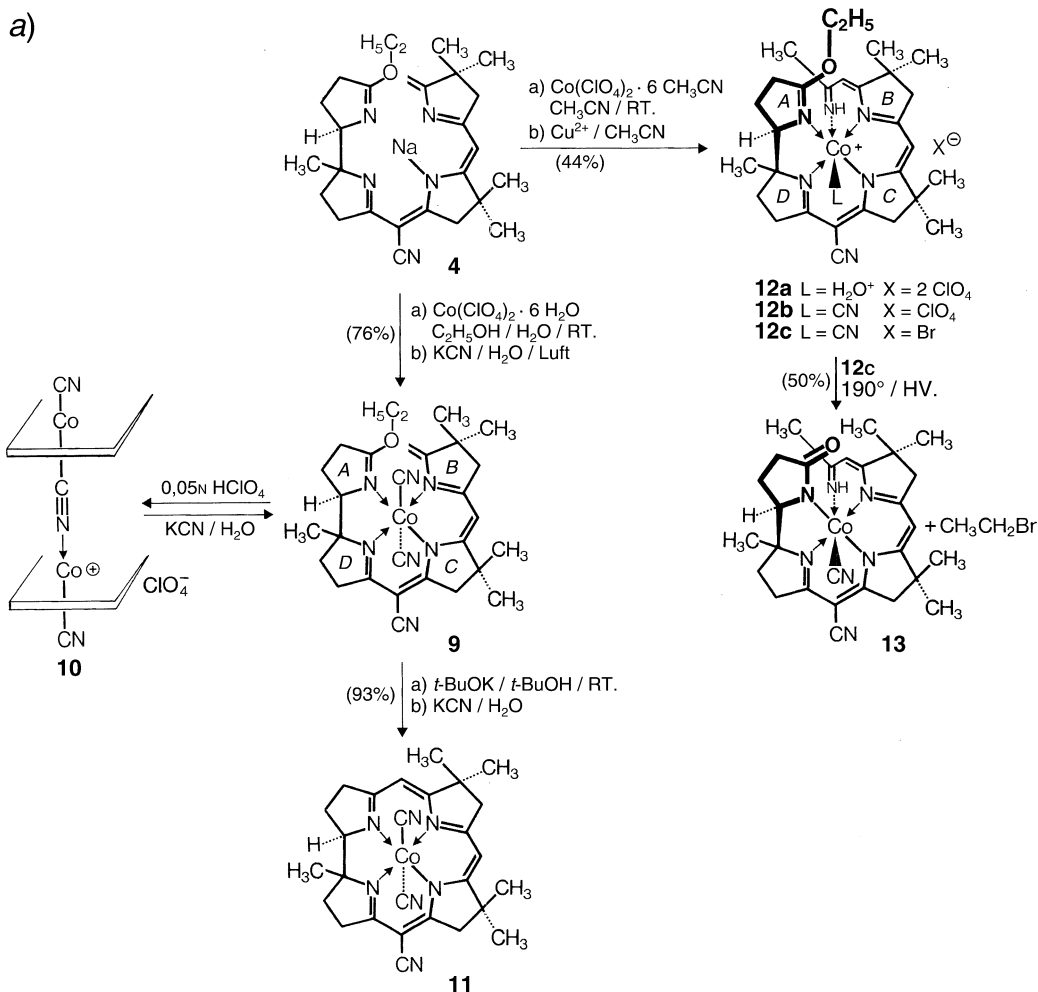
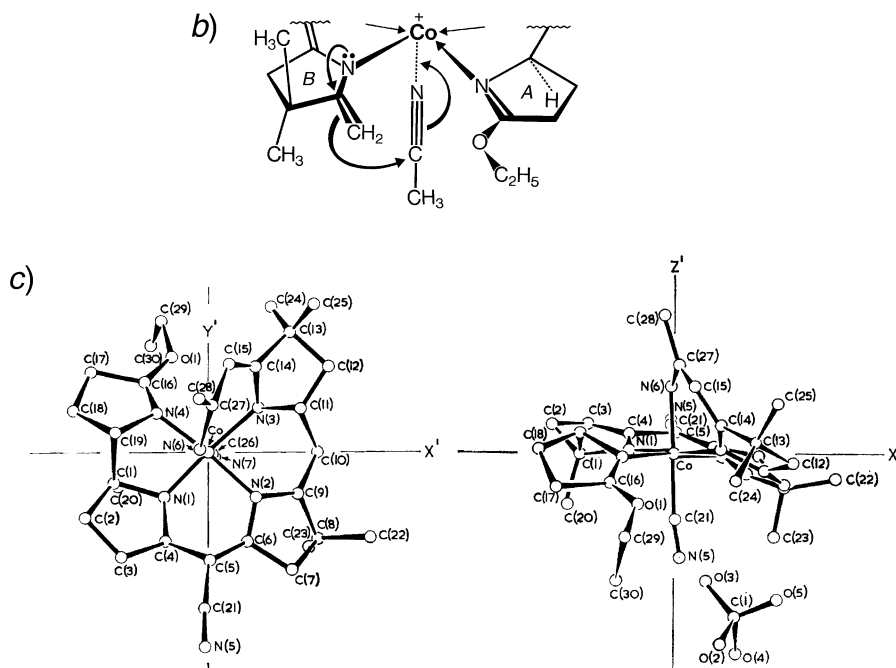


Fig. 3. a) Whereas complexation of the precorrinoid ligand system in the Na salt of **4** with the anhydrous perchlorate of the transition metal ion in anhydrous MeCN [24] had been successful in the Ni series, analogous complexation of **4** with anhydrous Co(ClO₄)₂ in MeCN, followed by Co^{II}→^{III} oxidation with Cu^{II} or air, and finally exposure to CN⁻, failed to furnish the expected dicyano-Co^{III}-A/B-secocorrin complex. The product was a spectroscopically puzzling ‘corrin-like’ Co^{III} complex, the structure of which – through its spectroscopic and analytical data – eventually revealed itself as **12**, implying that the methylidene-enamin C-atom at ring B had exerted its nucleophilicity towards a molecule of MeCN, quite probably within a correspondingly constituted octahedral coordination sphere of Co^{III} (cf. Fig. 3, b). The exotic structure **12** was later confirmed by X-ray-analysis of **12b** by Kamenar *et al.* [25] in Dorothy Hodgkin’s laboratory (Fig. 3, b). Avoiding MeCN as solvent and carrying out the complexation of **4** with Co(ClO₄)₂ in aqueous MeOH or EtOH,



followed by oxidation in air and the presence of CN^- , produced the desired dicyano-*A/B*-secocorrin- Co^{III} complex **9** in good yield, together with small amounts of the cationic dimeric complex **10**. The dimer was quantitatively convertible to **9** by extended contact with aqueous KCN, the reverse was observed when **9** was treated with acid. *A/B*-Secocorrin \rightarrow corrin cyclization of **9**, induced by treatment with $t\text{BuOK}$ in $t\text{BuOH}$ at room temperature under strict exclusion of air, followed by aqueous workup in the presence of CN^- , afforded the beautifully crystalline dicyano- Co^{III} -corrin complex **11** in over 90% yield. For spectral properties cf. *Exper. Part* and [11]. The success of the $t\text{BuOK}$ initiated *A* \rightarrow *B* cyclization in the Co^{III} series depended on the use of $t\text{BuOH}$ as solvent; the same treatment of **4** in diglyme as solvent resulted in the recovery of starting material with no **11** being observed.

b) This Figure indicates the type of reactions that unexpectedly led to **12** instead of **9** on attempted complexation of **4** with anhydrous $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ in anhydrous MeCN, followed by $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ oxidation. Of the two electrophilic centers that are activated by complexation with Co – the imido ester C_{sp^2} -atom and the C_{sp} -atom of the complexed MeCN – the latter, as a strong electrophile, attacks the nucleophilic exocyclic methylenide C-atom at ring *B*.

c) This Figure depicts the structure of the 'pseudo-corrin'- Co^{III} complex **12** as determined by X-ray structure analysis of **12b** by Kamenar *et al.* [25]. Top-view (*left*) and side-view (*right*). The pictures of the X-ray structure analysis were taken from Fig. 3 in [25b].

Systems um das zentrale Co-Atom. Der beim Ring *B* durch MeCN verlängerte Chromophor bildet mit den N-Atomen der vier Ringe den Äquator einer oktaederartigen Koordination und windet sich mit dem MeCN-Fortsatz helical in eine der apicalen Stellungen auf; der 'MeCN-N-Atom' und ein CN-Ligand markieren dabei zwei gegenüberliegende Pole eines deformierten Oktaeders. Die krasse Abweichung von der Planarität des in konstitutioneller Hinsicht corrin-analogen Chromophors machte nachträglich die Tatsache einleuchtend, dass das UV/VIS-Spektrum des Komplexes **12b** zwar deutlich corrin-verwandt, aber doch von den Spektren der damals bekannten Co^{III}-corrin-Komplexe der Vitamin-B₁₂-Reihe eindeutig verschieden war (vgl. Fig. 25 im *Exper. Teil*).

Wie die Fig. 3, *b*, erläutert, dürfte es sich bei der Bildung der Komplexe des Typs **12** um ein unvorhergesehenes Beispiel eines Co-Templateffekts handeln. Indem man in wasserfreiem MeCN mit wasserfreiem Co(ClO₄)₂-perchlorat arbeitete, verblieb dem im Verband des tetradentaten *A/B*-Secocorrin-Liganden koordinativ ungesättigt gebliebenen Co-Ion³¹⁾ als zusätzlicher Koordinationspartner nur das MeCN; der Strukturtyp **12** dürfte damit durch intramolekulare elektrophile Addition der koordinierten (und damit elektrophil aktivierten) MeCN-Gruppe an den Ring-*B*-Methyliden-C-Atom und anschliessenden H-Atom-(C → N)-Transfer zustande gekommen sein. Eine Festlegung auf den Bildungsmechanismus wäre willkürlich, da es keine Experimente zur Beantwortung der zahlreich anfallenden Fragen³²⁾ durchgeführt worden waren. Jedenfalls entbehrte die Situation nicht einer gewissen Ironie, denn offenbar war der gesuchte Co-Komplex ausgerechnet durch jenen Reaktivitätstyp zum Pseudo-corrin-Komplex ausgewichen, durch welchen man eigentlich die spontane Bildung eines Corrin-Komplexes (Partizipation der koordinierten Imidoester-Gruppe statt des MeCNs) erhofft hatte.

Noch bevor man die Details des konstitutionellen Verlaufs des Einbaus eines Lösungsmittel-Moleküls in den *A/B*-Secocorrin-Liganden bei dessen Komplexierung mit wasserfreiem Co(ClO₄)₂-perchlorat in MeCN erkannt hatte, war klar geworden, dass das Problem der Herstellung eines Co^{III}-Secocorrin-Komplexes durch Komplexierung in einem anderen Lösungsmittel als MeCN anzugehen war. Inzwischen hatten die Erfahrungen in der Ni-Reihe (vgl. oben) zudem die Hinfälligkeit der ursprünglichen Vorsichtsmassnahme des Komplexierens mit wasserfreien Metall-Perchloraten

³¹⁾ Co^{II} kann, Co^{III} muss bei tetradentater Koordination mit dem *A/B*-Secocorrin-Ligand zusätzlich mit dem Lösungsmittel MeCN koordinieren. *A/B*-secocorrinoide Co^{II}-Komplexe dürften die Wahl zwischen vierfacher (tetraheder-artiger) und fünffacher (tetragonal-pyramidaler) Koordination haben; vgl. die Angaben zur Isolierung eines vermutlich tetraheder-artigen Co^{II}-*A/B*-Secocorrin-Komplexes im Kap. B. Im Unterschied zu Co^{II/III} hat Ni^{II} im 'planoiden' *A/B*-Secocorrin-Komplex **5** keine zusätzliche Koordinationstendenz mehr; wohl deshalb beobachtete man bei der Verwendung von Ni(ClO₄)₂-perchlorat¹⁵⁾ in wasserfreiem MeCN keinen Einbau des Lösungsmittels in den Liganden, wie dies dann beim Cobalt der Fall war.

³²⁾ Ob z.B. bei der Bildung des Strukturtyps **12** der (C → C)-Kondensationsschritt mit dem MeCN am Co^{II} oder Co^{III} stattfindet, wurde damals experimentell nicht abgeklärt³¹⁾. Zur Beurteilung dieser Frage müsste berücksichtigt werden, dass im Co^{II}-Komplex die nukleophile Reaktivität des Methyliden-C-Atoms höher sein würde als im Co^{III}-Komplex, doch in letzterem träte Analoges für die elektrophile Reaktivität des koordinierten MeCN zu.

aufgezeigt. Einmal in diese Richtung umgeschwenkt, stellte sich der Erfolg in der Co-Reihe beinahe problemlos ein. Die Umsetzung des *A/B*-Secocorrin Na-Salzes **4** mit einem Mol-Äquivalent Hexaaqua-cobalt(II)-perchlorat in EtOH/H₂O 1:1, gefolgt von Co^{II}→III-Oxidation durch Luftzutritt in Gegenwart von 5 Mol-Äquiv. KCN, lieferte in *ca.* 60% Ausbeute den prächtig kristallisierenden, neutralen Dicyanocobalt(III)-*A/B*-secocorrin-Komplex **9** (Fig. 3). In geringeren Mengen liess sich aus dem Rohprodukt solcher Komplexierungsansätze zudem das Perchlorat eines positiv geladenen, *dimeren* Co^{III}-Komplexes abtrennen, dem auf Grund der analytisch und spektroskopischen Daten der Konstitutionstyp **10** zugeschrieben worden war³³); durch längere Behandlung mit verd. KCN-Lösung liess sich dieser dimere Komplex quantitativ in **9** überführen, andererseits konnte er aber auch aus **9** durch Cyanid-Entzug mittels verd. Säure gezielt hergestellt werden. *Zu guter Letzt gelang dann die (A/B-Secocorrin → Corrin)-Cyclisierung 9 → 11 in über 90% Ausbeute durch Behandlung von 9 mit 3 Mol-Äquiv. tBuOK in tBuOH unter striktem O₂-Ausschluss bei Raumtemperatur.* Die spektroskopischen und analytischen Daten des (Edukt/Produkt)-Paars **9/11** (vgl. Fig. 23 im *Exper. Teil*, sowie in [11]) liessen an der Konstitutionszuordnung eines Dicyano-*A/B*-secocorrin-Co^{III}- bzw. Dicyano-corrin-Co^{III}-Komplexes keinen Zweifel, wiewohl man hier zum ersten Mal mit einem synthetischen Corrin-Komplex der Co-Reihe konfrontiert war³⁴). Unmissverständlich reflektierte sich die (*A* → *B*)-Ringschluss **9** → **11** im ¹H-NMR-Spektrum durch das Verschwinden der charakteristischen Signale der Imidoester-EtO-Gruppe, durch den Wechsel von drei zu zwei (klar erkennbaren) vinylischen Chromophor-H-Atom-Signalen, und vor allem auch im UV/VIS-Spektrum, wo sich die zu erwartende bathochrome Verschiebung der Hauptabsorptionsbereiche einstellte und wo beim Cyclisierungsprodukt die Absorptionsbanden-Struktur nach Lage und Intensität nunmehr eindeutig den von natürlichen Cobalamin-Derivaten her bekannten Charakter eines Dicyanocobalt(III)-corrinat-Spektrums aufwies (vgl. Fig. 23 und 24 im *Exper. Teil*).

Der hier am Beispiel des Liganden **4** und später bei anderen Substraten immer wieder beschrittene Weg zur Einführung von Co in secocorrinoide und corrinoide Ligand-Systeme entspricht einem allgemein bekannten Vorgehen in der Komplexchemie dieses Übergangsmetall-Ions [27]. Danach transferiert man vorerst unter Luftausschluss Co^{II} ausgehend von einem kinetisch labilen (gegen Oxidation noch unempfindlichen) Co^{II}-Reagens und oxidiert das Metall-Ion anschliessend im starken Ligandfeld der tetradentaten (z. B. secocorrinoiden) Acceptor-Molekel zu einem robusten (oktae-

³³) Die Kriterien für die Konstitutionszuordnung eines Dimeren des Typs **10** waren: Elementaranalyse, beinahe identisches UV/VIS-Spektrum wie **9**, Wanderung zur Kathode bei Elektrophorese unter Bedingungen (Phosphat-Puffer pH *ca.* 6), unter denen **9** nicht wanderte, Ergebnisse der thermoelektrischen Molgewichtsbestimmung, Auftreten einer dritten CN-Bande im IR-Spektrum bei 2170 cm⁻¹ nebst den auch im Spektrum von **9** auftretenden CN-Banden bei 2200 (s; CN am Chromophor) und 2130 (w; CN am Cobalt), ansonsten (mit Ausnahme im Perchlorat-Absorptionsbereich um 1100 cm⁻¹) ähnliches IR-Spektrum wie **9**. Das ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ zeigte verwischte Signalhaufen in den Bereichen, wo das Spektrum von **9** strukturierte Signale aufweist. Formal sind (bei Rotation um die Cyanid-Brücke) 4 diastereoisomere Dimer-Komplexe der Konstitution **10** denkbar; es ist möglich (wenn auch nicht wahrscheinlich), dass das isolierte Kristallisat kein einheitliches Diastereoisomeres war. Über dinukleare, durch CN-Liganden überbrückte Cobalt-Komplexe vgl. z.B. [26].

³⁴) März 1964.

drischen) Co^{III} -Komplex unter gleichzeitigem Anbieten eines Co^{III} -stabilisierenden Liganden (z.B. CN oder N_3 ³⁵)) zur Besetzung der beiden axialen Koordinationsstellen. Ohne auf Schwierigkeiten zu stossen, hatten wir bei allen unseren Arbeiten über künstliche Corrine bei der Einführung von Co in secocorrinoide Systeme³⁶) als Co^{II} -Quelle immer wieder das Perchlorat benutzt. Bei entsprechenden Komplexierungen in der Vitamin-B₁₂-Reihe hat dann aber dieses Reagens weitgehend versagt, während sich dort – erstmals von der Harvard-Gruppe verwendet – Co^{II} -Halogenide als überlegene Reagentien zur Einführung von Co erwiesen [28]. Rückblickend ist zu vermuten, dass der Erfolg mit dem Perchlorat in der Reihe der künstlichen Corrine mit dem chromophor-stabilisierenden Einfluss der chromophor-gebundenen CN-Gruppe zusammenhängt³⁷); die A/B-secocorrinoiden Zwischenprodukte in der Vitamin-B₁₂-Reihe waren – wohl infolge Fehlens dieser CN-Gruppe – viel oxidationsempfindlicher. Mit einer Ausnahme (vgl. **25**, Fig. 6, Kap. B) wurden die Co^{II} -secocorrin-Komplexe jeweils nicht isoliert, sondern direkt oxidiert. Luft als Oxidationsmittel bei dieser Umwandlung war durchwegs genügend³⁸) und das präparativ Einfachste. Die zu beachtende Gefahr bei der Oxidationsstufe war jeweils die Dekomplexierung des secocorrinoiden Liganden durch CN-Ionen. In Dicyano- Co^{III} -secocorrin- und Corrin-Komplexen ist immer eine der beiden axialen CN-Gruppen gegenüber solvolytischem Ligand-Ersatz labil, insbesondere in Gegenwart von Säurespuren. Die Isolierung und Reinigung solcher Komplexe erfolgte deshalb meist unter permanentem Angebot von CN^- -Ionen, bei der Chromatographie z.B. durch Zusatz von geringen Mengen HCN (oder Aceton-cyanhydrin) zur mobilen Phase, oder von festem KCN zur stationären Phase; die Aufnahme von Spektren in wässriger oder alkoholischer Lösung erfolgte generell unter Zusatz von geringen Mengen KCN.

Die chromophor-gebundene CN-Gruppe in den Corrin-Komplexen **6** und **11** liess sich auf hydrolysierend-decarboxylierenden Wege programmgemäss entfernen (Fig. 4); die hiezu notwendigen energischen Reaktionsbedingungen waren am Nicorrin-Komplex **6b** eruiert worden. Weder 7-stündiges Kochen in 2N wässrig-ethanolischer NaOH (unter N_2), noch 4-stündiges Erhitzen in konz. HCl unter Rückfluss schienen die CN-Gruppe von **6b** anzugreifen; eine präparativ gute Lösung des Problems brachte indessen das Erhitzen mit *verdünnter* HCl im geschlossenen Rohr unter striktem Ausschluss von Luft- O_2 . Bemerkenswerterweise bewährte sich dieses Verfahren auch für die Umwandlung des Co-corrin-Komplex **11** in den entstprechenden Decyano-Komplex **15**, wobei natürlich die beiden axialen CN-Liganden bei der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts dem Metall-Ion wieder angeboten werden mussten. Das Überleben der Metall-Komplexe unter diesen drastischen Reaktionsbedingungen (0,1N HCl/220°/15 Std.³⁹) illustriert eindrücklich

³⁵) Zur Isolierung des Diazido- Co^{III} -Derivats des Komplexes **9** vgl. Bemerkung im *Exper. Teil*.

³⁶) Vgl. Kap. B sowie Teile V und VI dieser Reihe.

³⁷) Vgl. Diskussion in der Einleitung.

³⁸) Im Teil VI dieser Reihe ist eine Ausnahme beschrieben; der dort erwähnte, gegen Luftoxidation weitgehend beständige Co^{II} -A/D-secocorrin-Komplex (Ligand **47** in [20b]) konnte dann aber mit I_2 zum Diiodo- Co^{III} -Komplex oxidiert und dann mit KCN in den entsprechenden Dicyano-Komplex übergeführt werden. Schwierigkeiten bei der $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ -Oxidation sind in Systemen zu erwarten, wo die Zunahme der intramolekularen sterischen Ligand-Behinderung beim Übergang zum oktaedrischen Co^{III} -Komplex besonders ausgeprägt ist.

³⁹) Für den überraschend starken Widerstand der chromophor-gebundenen CN-Gruppe in Komplexen des Typs **6** und **11** gegenüber Hydrolyse in saurem Medium dürfte – abgesehen von sterischer Hinderung – die positive Ladung der Komplex-Ionen mitverantwortlich sein: Co-Komplexe des Typs **11** liegen unter den Hydrolyse-Bedingungen zweifellos als aquatisierte Co (vermutlich II)-Komplexe vor. Die Resistenz der CN-Gruppe von **6** gegenüber alkalischer Hydrolyse ist anderseits wohl auch durch die Deprotonisierung des Liganden mitbedingt (vgl. **7**, Fig. 2).

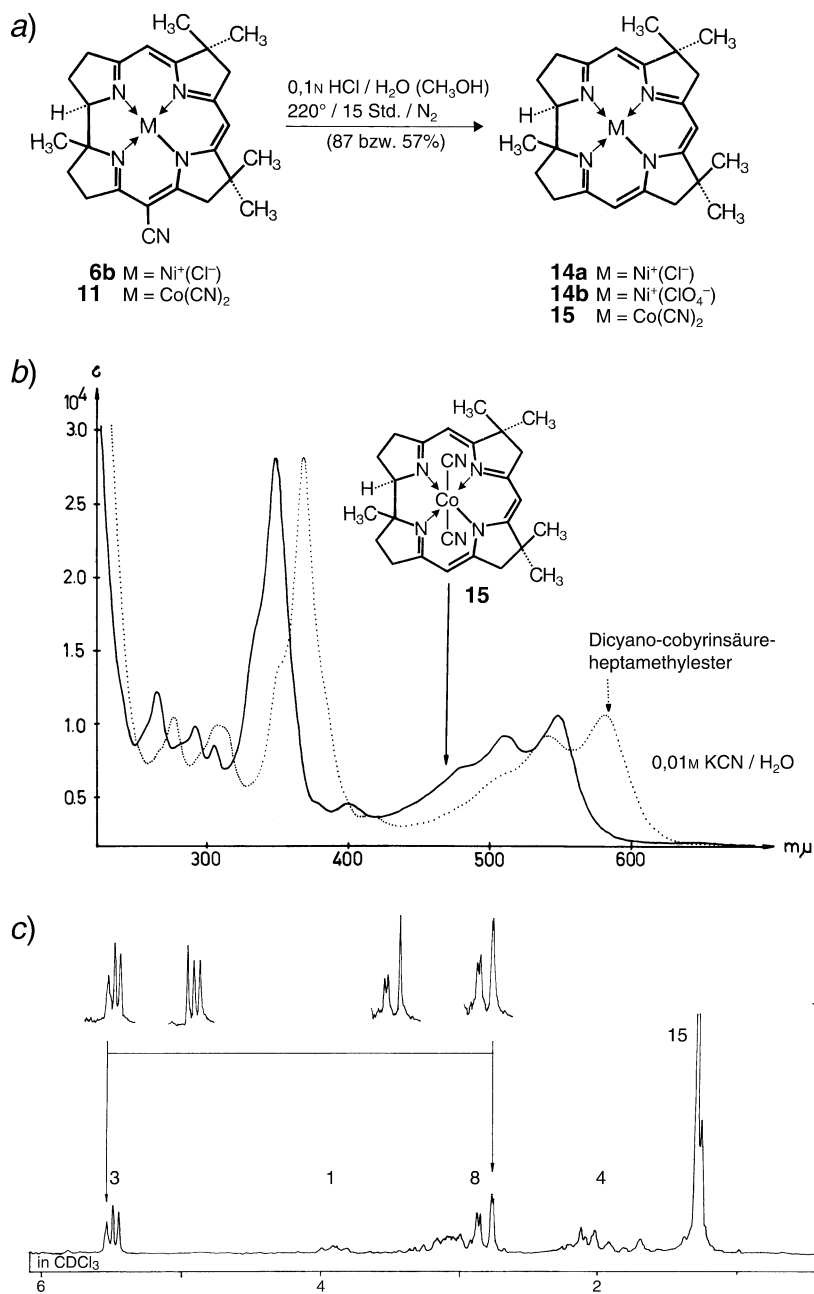


Fig. 4. a) The extraordinary robustness of both the Ni^{II} - and the Co^{III} -Corrin complexes of type **6** and **11** reflects itself in the survival of the intact corrin nucleus under the harsh conditions of the hydrolytic and decarboxylative removal of the CN substituent in the *meso*-position between rings C and D to give complexes **14** and **15**.

The final removal of this CN group – originally introduced because of tactical necessities in the syntheses of *A/D* components (*cf. Part III*) – marked the end of the first synthesis of a dicyano-corrin-Co^{III} complex. Its defining spectral data are reproduced in *Fig. 4, b* and *c*. As it turned out, to synthesize a corrin ligand system *via* a corrin derivative that bears a CN substituent in a *meso*-position draws distinct advantage from the electrophilic character of that CN group, since the latter markedly reduces the sensitivity of corrinoid ligand and of precorrinoid intermediates against oxidation by air in basic solutions. This insight was, above all, derived from the properties of corresponding intermediates encountered in the *A* → *B* variant of vitamin B₁₂ synthesis which was patterned after the corrin synthesis in this model series. *b*) UV/VIS Spectra (*cf. Exper. Part*) of synthetic dicyano-corrin complex **15** and dicyano-Co^{III}-cobyrinic acid heptamethyl ester (prepared by acid-catalyzed methanolysis of vitamin B₁₂ [29][30]). The chromophore system of the latter bears Me groups at C(5) and C(15), a constitutional difference that correlates with the bathochromic shift in the spectrum relative to that of the synthetic complex **15**. Spectra reproduced from *Fig. 12* in [11]. *c*) ¹H-NMR Spectrum (100 MHz) of synthetic dicyano-corrin-Co^{III} complex **15**. The assignments of CH₂ and CH H-atoms (see *Exper. Part*) are based on deuteration experiments discussed in *Part V* of this series. Spectrum reproduced from *Fig. 14* in [11].

deren Robustheit und stellt gleichzeitig einen Teil der experimentellen Erfahrung dar, wonach es (bislang) nicht gelingt, Corrin-Komplexe von Ni, Pd und Co ohne Zerstörung des Corrin-Liganden zu dekomplexieren (vgl. *Teil V*).

Mit dem in kristalliner Form isolierten Dicyano-Co^{III}-15-decyano-Komplex **15** hatte man erstmals einen totalsynthetischen Co^{III}-corrin-Komplex in Händen, der in seinem Elektronenspektrum nun eindeutig den natürlichen Corrin-Komplexen der Vitamin-B₁₂-Reihe entsprechen musste. Dies war in hohem (und damals beruhigendem) Masse der Fall, wie die Gegenüberstellung des UV/VIS-Spektrums von **15** mit jenem von partialsynthetischem Dicyanocobyrinsäure-heptamethyl-ester⁴⁰⁾ (*cf.* [30], sowie z.B. [31]) in *Fig. 4, b*, zeigt; die hypsochrome Verschiebung des gesamten Absorptionsbereichs des Spektrums von **15** gegenüber dem Vergleichsspektrum konnte ohne Bedenken als Konsequenz der fehlenden Me-Gruppen in den *meso*-Stellungen C(5) und C(15) des Corrin-Chromophors angenommen werden. *Fig. 4, c*, zeigt das damals⁴¹⁾ aufgenommene 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **15**, welches bezüglich des hohen Reinheitsgrads des synthetischen Materials sowie der Korrektheit der Konstitutionszuordnung keinen Zweifel zuließ. Die Detailzuordnung der CH₂- und CH-H-Atom-

⁴⁰⁾ Diese damals in unserem Laboratorium erstmals von *Reinhard Keese* [29] durch säurekatalysierte Methanolyse von Vitamin B₁₂ hergestellte und in kristalliner Form erhaltene Verbindung ('Cobester') hat sich in der Folge als zentrale Bezugssubstanz für synthetische und biosynthetische Untersuchungen auf dem Vitamin-B₁₂-Gebiet erwiesen. Die *Keese*'sche Herstellungsvorschrift sowie die Charakterisierung der Verbindung findet sich in der Dissertation von *Lucius Werthemann* [30], die sich mit Chemie von 'Cobester' befasste. Für weitere Literatur über 'Cobester' vgl. [31].

⁴¹⁾ Die zu jener Zeit (1963/64) keineswegs Routine gewesene Aufnahme der 100-MHz-¹H-NMR-Spektren zahlreicher synthetischer Corrin-Komplexe sind wir Herrn Dr. *Attilio Melera* (damals *Varian AG*, Zürich) zu verdanken.

Signale im ^1H -NMR-Spektrum von **15** (vgl. *Exper. Teil*) und anderen synthetischen Corrin-Komplexen gründet sich weitgehend auf Deuterierungsexperimente, die gesamthaft im *Teil V* dieser Reihe besprochen werden.

B. Komplexe des *rac*-7,7,12,12-Tetramethyl- und *rac*-1,2,2,7,7,12,12-Heptamethyl-corrins, und vergleichende Untersuchungen über den (*A/B*-Secocorrin \rightarrow Corrin)-Ringschluss. Die in der *Pentamethyl*-Reihe entwickelten und vorstehend beschriebenen Endstufen der Synthese von Corrin-Komplexen haben wir – nachdem die entsprechenden *A/D*-Komponenten (vgl. *Teil III*) zugänglich geworden waren – auf die *Tetramethyl*- und *Heptamethyl*-Reihe übertragen. Dabei erforderte die Durchführung einzelner Reaktionsschritte eine gewisse Anpassung an strukturbedingte Gegebenheiten, wie z.B. höhere sterische Hinderung oder geringere Löslichkeit der Zwischenprodukte. In der am leichtesten zugänglichen *Heptamethyl*-Reihe haben wir eingehendere Untersuchungen über Eigenschaften und Erfolgsgrenzen der (*A/B*-Secocorrin \rightarrow Corrin)-Cyclisierung durchgeführt, dies im Hinblick auf die Realisierung dieses Ringschluss-Typs in der ursprünglichen Variante der Synthese des Vitamins B_{12} . Die Ergebnisse der diesbezüglichen Modellstudien sind in diesem Kapitel zusammengefasst.

Fig. 5 gibt einen Überblick über die in der *Tetramethyl*-Reihe durchgeführten Versuche. Hier zeigte sich nach der Komplexierung des rohen Na-Salzes mit Hexaaqua- Co^{II} -perchlorat (oder dessen Hexa-DMF-Komplex) in wasserfreiem EtOH besonders deutlich, dass die Oxidation des primär gebildeten Co^{II} -Secocorrinats mit Luft in Gegenwart von CN^- -Ionen leicht zu Verlusten durch Dekomplexierung des Co^{II} -Komplexes führen kann. Durch Oxidation mit Luft vor Zugabe von KCN und anschliessende Anbietetung einer dosierten Menge von CN^- -Ionen liess sich diese Schwierigkeit umgehen. Ein dem dimeren Komplex **10** (*Fig. 3*) entsprechendes Nebenprodukt wurde hier nicht angetroffen; allerdings war auch nicht danach gesucht worden. Die Cyclisierung von **18** zum Dicyano- Co^{III} -corrinat **19** mit $t\text{BuOK}$ in $t\text{BuOH}$ in Gegenwart von Pyridin als Lösungsvermittler (**18** ist in $t\text{BuOH}$ nicht löslich) verlief bei Raumtemperatur wiederum nahezu quantitativ.

In dieser Versuchsreihe waren uns an der ETH erstmals als zusätzliche analytische Charakterisierungsmethode Massenspektrometrie zugänglich. Die Corrin-Komplexe **19** und **20** zeigten unter den verwendeten Aufnahmebedingungen (Einlasstemperatur ca. $110\text{--}120^\circ$) in hoher Intensität die Massen-Piks des unfragmentierten (jedoch zweifach decyanidierten) Corrinat-Komplexions ($[M - 2\text{CN}]^+$); daran schloss sich das Muster einer sukzessiven Abspaltung von 1–4 Me-Gruppen sowie ein analoges Fragmentierungsmuster von zweifach geladenen Ionen an. Die Massenspektren der Dicyano- bzw. Diazido- Co^{III} -secocorrin-Komplexe **18** und **18a** waren – vom Bereich der kleinen Massenzahlen abgesehen – dem Spektrum des Corrin-Komplexes **19** sehr ähnlich; offenbar erfolgte unter den Aufnahmebedingungen eine (thermische?) Cyclisierung zum Corrin-Komplex⁴²⁾. Eine zusammenfassende Darstellung bei der

⁴²⁾ Einlasstemperatur ca. 150° bzw. 185° . In einem orientierenden Versuch, bei welchem man das Diazido-Derivat von **9** 1 Std. auf 195° erhitzte, hatte das UV/VIS-Spektrum keinen Hinweis auf eine Cyclisierung ergeben. Vgl. das unterschiedliche massenspektroskopische Verhalten des Dicyano- Co^{III} -heptamethyl-secocorrinats **26** (*Fig. 6*).

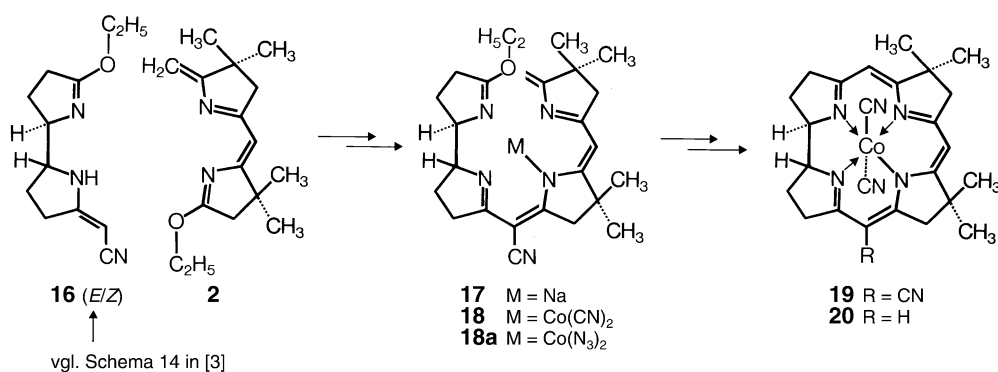


Fig. 5. The final steps of corrin synthesis, as developed in the pentamethyl series, were also realized in the tetramethyl series, once the corresponding *A/D* component **16** (as racemate; cf. Part III [3]) had become available. Compound **2** (cf. Part II [2]) served as the standard *B/C* component, in this as well as in the heptamethyl series. Since the *A/B*-secocorrin complex **18** was not soluble in $t\text{BuOH}$, the $A \rightarrow B$ -cyclization step with $t\text{BuOK}$ was carried out in pyridine containing ca. 10% $t\text{BuOH}$ (cf. caption to Fig. 6); yields of corrin complex **19** isolated in crystalline form exceeded again 90%. At the time we were experimentally engaged with the tetramethyl-corrin series, routine mass-spectrometric analysis became available at the ETH, and it was from then on that such data were part of the characterization of corrin complexes (cf. Exper. Part).

Massenspektroskopie synthetischer Corrin-Komplexe (und zugehöriger Zwischenprodukte) an der ETH gemachter Erfahrungen ist von Seibl [32] veröffentlicht worden.

Der in Fig. 6 behandelte Strukturtyp der Heptamethyl-Reihe kommt mit seinem peripheren Substitutionsmuster unter allen drei bearbeiteten Modell-Corrinen der Struktur der natürlichen Corrinoiden am nächsten. Die drei zusätzlichen Me-Gruppen im Ring A bedingen im Vergleich zur Penta- und Tetramethyl-Reihe besonders beim Co-Komplex eine deutliche Verlangsamung der ((*A* \rightarrow *B*)-Secocorrin \rightarrow Corrin)-Cyclisierung. Der Ringschluss des Ni-Komplexes **23** verlief wie in der Pentamethyl-Reihe bei einer Reaktionstemperatur von 80° nahezu quantitativ. Beim entsprechenden Pd-Komplex **24**⁴³⁾ trat unter gleichen Bedingungen keinerlei Cyclisierung ein. Dieser Ringschluss **24** \rightarrow **29** verlangte stark erhöhte Reaktionstemperatur und verlängerte Reaktionsdauer (140°/40 Std.); dann aber war die Ausbeute am kristallin isolierten Pd^{II}-corrin-Komplex **29** wie in der Ni-Reihe wiederum über 80%.

⁴³⁾ Die hier vorweg beschriebene Herstellung und Cyclisierung des Pd-Komplexes **24** ist 1968 von Yasuji Yamada im Zuge der Entwicklung des photochemischen Weges zu Corrin-Komplexen (vgl. [20] und Teil VI dieser Reihe) durchgeführt worden.

Der Grund für den deutlichen Unterschied zwischen Ni und Pd in der Ringschluss-Geschwindigkeit ihrer *A/B*-Secocorrin-Komplexe lässt sich in Anbetracht der Vielzahl potentiell mitbestimmender Faktoren nicht schlüssig angeben. Vermutlich ist es zur Hauptsache eine mittelbare Folge sowohl des stärkeren Trends des Pd-Komplexes zu planarer Koordination, als auch einer höheren Kovalenz-Raumbeanspruchung als zentral-koordiniertes Metall-Ion; beide Eigenschaften von Pd kommen z.B. in den von Currie und Dunitz [33] röntgenographisch bestimmten Strukturdaten eines isomorph kristallisierenden (Ni/Pd)-Komplexpaares der *A/D*-Secocorrin-Reihe⁴⁴⁾ klar zum Ausdruck (Ni/N: 1,87–1,90 Å⁴⁵⁾, Pd/N: 2,00–2,02 Å). Wie Dunitz und Meyer [14] in ihrer eingehenden Diskussion der Röntgen-Struktur des Ni^{II}-pentamethyl-corrinats **6b** (Fig. 2 und 2,a) ausgeführt haben, ist der *A/D*-Strukturbereich in Corrin-Komplexen 'sichtbar' gespannt; dies sowohl bezüglich des Liganden (abnormale Bindungs- und Torsionswinkel), als auch bezüglich der Metallkoordination (Ni–N-Bindungslängen zu N(21/24) kürzer als zu N(22/23) und Bindungswinkel N(21)–Ni–N(24) kleiner als 90°). Ursache dieser Spannung in Corrin-Komplexen ist der durch die Metallkoordination forcierte Einbezug der sp²-N-Zentren der (*trans* und direkt verknüpften!) Ringe *A* und *D* in die Äquatorebene. Vom Pd-corrin-Komplex **29** liegen Daten einer von Bartlett und Dunitz [34] später in einem anderen Zusammenhang durchgeführten Röntgen-Strukturanalyse vor. Danach betragen die (Metall–N)-Bindungslängen dieses Komplexes 1,92–1,99 Å, d.h. sie sind durchschnittlich um 0,08 Å länger als im Ni-corrin-Komplex **6b**, jedoch um durchschnittlich 0,06 Å kürzer als im oben erwähnten Pd-*A/D*-secocorrin-Komplex [33]⁴⁴⁾; ferner sind die Abweichungen der N-Atome von der Koordinations-äquatorebene geringer als beim Ni-corrin-Komplex **6b**, was mit der (gängigen) Vorstellung übereinstimmt, dass Pd^{II} im Vergleich zu Ni^{II} der Trend zu einer stärkeren planaren Koordination inhärent ist. Leider fehlen für einen direkten Vergleich die Röntgen-Strukturdaten des Ni-Komplexes **28** der Heptamethyl-Reihe. Dennoch ist zu vermuten, dass als Folge stärkerer Einebnung der *A/D*-Koordinationszentren bei gleichzeitig längeren (Metall–N)-Bindungen die Spannungszunahme im *A/D*-Strukturbereich bei der Cyclisierung des Pd-Komplexes **24** grösser ist als bei der Cyclisierung des Ni-Komplexes **23**, was sich durchaus in einer entsprechend erhöhten Aktivierungsenthalpie der Cyclisierung niederschlagen kann.

Bei den Versuchen zur Cyclisierung des Dicyanocobalt-Komplexes **26** zu **30** zeigte es sich, wie sehr der Ablauf des Ringschlusses vom Reaktionsmedium abhängen kann. Der Erfolg der aus Löslichkeitsgründen in Gegenwart von DMF durchgeführten Reaktion hing in hohem Masse von der Anwesenheit einer genügenden Menge freien *t*-BuOH ab. Präparative Ausbeuten von 65% wurden reproduzierbar durch 15-stündiges Erwärmen einer ca. 0.03M Lösung von **26** in *t*-BuOH/DMF (4:1) auf 50° in Gegenwart von 3,5 Mol-Äquiv. *t*-BuOK unter striktestem Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft-O₂ erreicht⁴⁶⁾. Als wichtig erwies sich auch die Anwendung einer Aufarbeitungstechnik, bei der das Reaktionsprodukt nicht mit Luft in Berührung kommt, bevor die vermutlich peripher deprotonierte und axial mono-decyanierte Form des Corrin-Komplexes mit entgaster wässriger KCN-Lösung gegen oxidative Veränderung des

⁴⁴⁾ D.h. Ni^{II}- und Pd^{II}-15-cyano-2,2,7,7,12,12-hexamethyl-1-methyliden-1,19-secocorrinat-perchlorat; vgl. [20][29] und Teil VI dieser Reihe.

⁴⁵⁾ Die (Ni–N)-Bindungslängen im Ni^{II}-*A/B*-secocorrin-Komplex **5b** und im Ni^{II}-corrin-Komplex **6b** betragen 1,83–1,89 [14b] bzw. 1,84–1,91 Å [14a].

⁴⁶⁾ Im Zusammenhang mit dem Problem, die Reaktionsbedingungen des ((*A* → *B*)-Secocorrin → Corrin)-Ringschlusses bei der ursprünglichen *A/B*-Variante der Vitamin-B₁₂-Synthese anzuwenden, unterwarf die Harvard-Gruppe nachträglich die Reaktionsbedingungen der Modellcyclisation **26** → **30** nochmaligen Optimierungsversuchen. Die Bedeutung des *t*-BuOH im (*t*-BuOH/DMF)-System wurde bestätigt und darüber hinaus beobachtet, dass die Reaktion in (*t*-BuOH/DMSO)-Gemischen rascher verläuft. Die (spektroskopisch bestimmten) Ausbeuten an **30** waren denn auch nahezu quantitativ; vgl. [28a], S. 296.

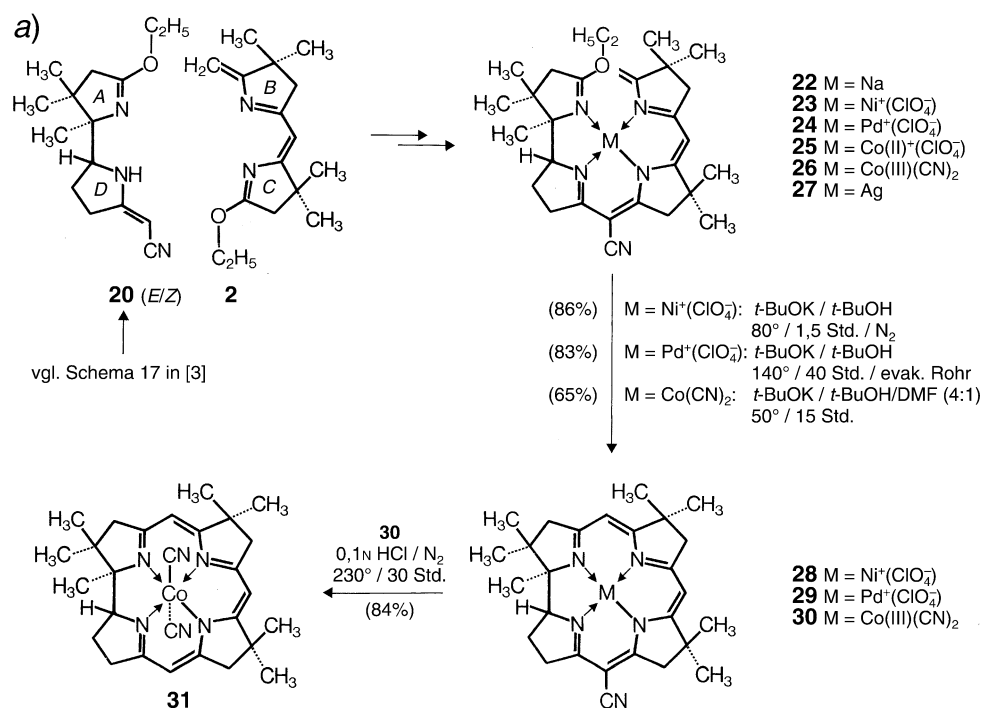
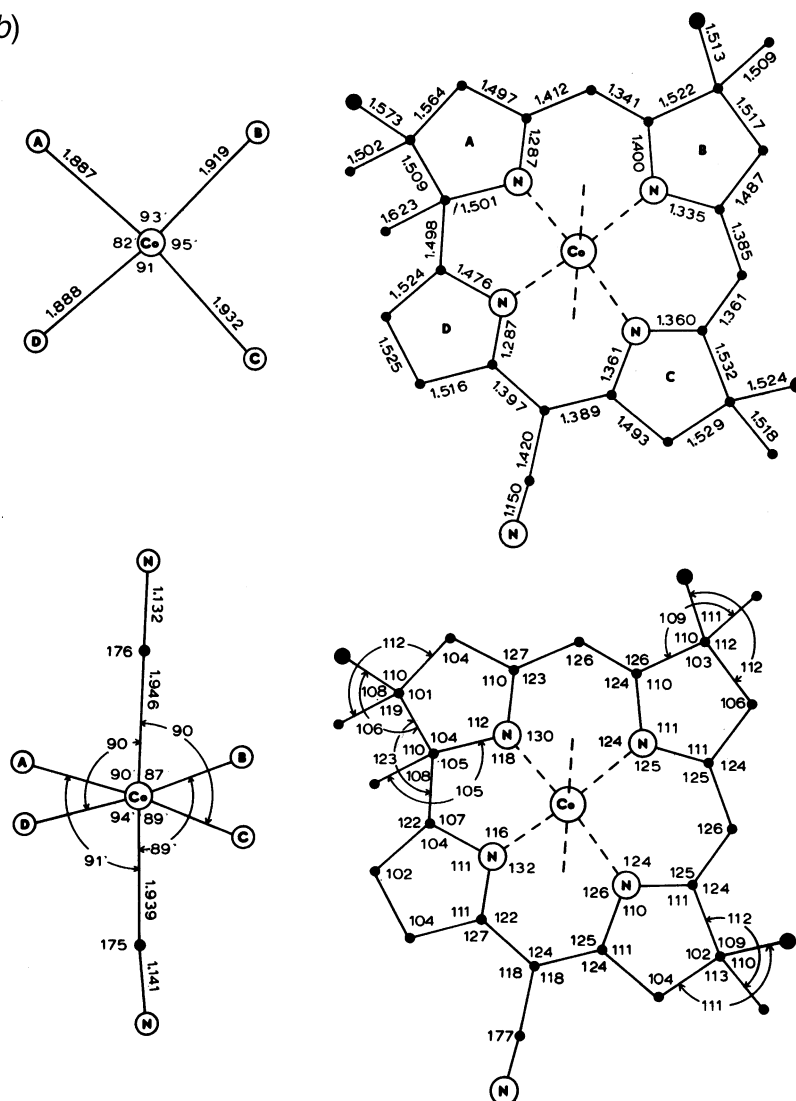


Fig. 6. a) Among the three variants of corrin complexes synthesized, the pattern of Me groups at the periphery of the corrin ligand in the *heptamethyl* series comes closest to the pattern of substituents in the ligand system of vitamin B₁₂. It was also this series of synthetic corrin complexes that became the most easily accessible, and, therefore, the one in which most of the exploratory work on the scope of the central *A* → *B*-cyclization step was carried out. In addition, it was in this series where corrin complexes containing metal ions other than Co^{II/III} or Ni^{II} were studied (*cf.* Part V). The presence of the germinal dimethyl group in ring *A* was expected, as well as observed to slow the *A* → *B* cyclization, thus the Co^{III}-secocorrin complex **6** required a distinctly higher reaction temperature than in the previously investigated series. Extensive experimentation revealed a subtle sensitivity of the cyclization toward changes in reaction-solvent composition, as well as to the strictness of excluding both air and moisture from the reaction conditions. In workup of the reaction product, contact with air had to be avoided until Co could come in contact with degassed aqueous KCN solution, otherwise oxidative changes in the ligand would take place. Variation of the solvent mixture DMF/*t*-BuOH (the former required for solubility) revealed that the presence of a minimal amount of *t*-BuOH was essential (for further observations on the *A* → *B* cyclization, see caption to Fig. 7, and for the susceptibility of the peripheral CH₂ groups to deuteration under the conditions of the cyclization, see Part V). The very close similarity of the UV/VIS spectral data of the cobalt complexes **30** and **31** to those of the corresponding complexes in the penta- and tetramethyl series provided, at last, strong support for the configuration of the *A/D*-

b)



ring junction, since, as mentioned in *Part III* [3], the assignment of the configuration of the *A/D* component **21** had been tentative. Eventually, final proof was provided by X-ray structure analysis of the dicyano-corrin- Co^{III} complex **30** by *Lenhert* and *Shaffner* [36] (*cf.* Fig. 6, *b*; see also the X-ray structure analysis of the corresponding metal-free corrinium bromide by *Edmond* and *Hodgkin* [38][20b] referred to in *Part V* of this series). Worth mentioning are observations made on the *A/B*-secocorrin- Co^{II} complex **25** containing bivalent cobalt: it could be isolated in crystalline and analytically pure form *in strict absence of* CN^- ; under such conditions it proved to be stable towards air oxidation. Paramagnetism precluded its charac-

terization by standard ^1H -NMR spectrometry; according to elemental analysis and mass spectroscopy, the crystalline material did not contain an additional ligand at the metal ion (*cf. Exper. Part*). The Pd^{II} -corrin complex **29** mentioned in *Fig. 6* and described in the *Exper. Part* was prepared for comparison purposes in the context of exploring the ‘new way’ to corrins (*cf. Part VI* of this series). The Ag^{I} complex **27** was obtained in beautifully crystallized red plates, and its spectroscopic data were in agreement with the structure of a (perhaps only digonally complexed) secocorrinoid chromophore system. Since the complex lost the Ag^+ ion hydrolytically with great ease, *e.g.*, on TLC with silica gel, it was not investigated further.

b) Shaffner and Galen-Lenhert’s X-ray structure analysis [36] of the dicyanoheptamethyl- Co^{III} complex **30** confirmed the configuration at the *A/D*-ring junction in synthetic corrin complexes of the heptamethyl series. Pictures reproduced from *Fig. 12* on p. 66 in [36].

Liganden stabilisiert ist⁴⁷⁾). Die Rolle von tBuOH zu definieren, ist nicht einfach; sie könnte in der Ermöglichung der Reversibilität peripherer Deprotonierungen (insbesondere neben der Imidoester-Gruppe im Ring *A*) bestehen; auch eine Assistenz des Abgangs der Imidoester-EtO-Gruppe ist denkbar. Dass Cyano- Co^{III} -corrin-Komplexe bereits mit NaOD in ($\text{D}_2\text{O}/\text{tBuOD}$)-Gemischen bei Raumtemperatur peripher (und nicht nur am Ring *B*) deprotoniert werden können, wurde durch Deuterierungsversuche gezeigt, die im *Teil V* dieser Reihe besprochen werden.

Wie im *Teil III* [3] im Zusammenhang mit der Herstellung der *A/D*-Komponente **21** angedeutet wurde, war die Konfiguration der *A/D*-Ringverknüpfung dieses hemicorrinoiden Zwischenprodukts unbewiesen geblieben. Nunmehr konnte die perfekte Übereinstimmung der UV/VIS-spektroskopischen Daten des Dicyano- Co^{III} -corrin-Komplexes **30** mit denjenigen der entsprechenden Co-Komplexe **11** und **19** der (konfigurativ festgelegten) Penta- bzw. Tetramethyl-Reihe als Unterstützung dieser Konfigurationszuordnung betrachtet werden; denn es dürfte als sehr unwahrscheinlich gelten, dass ein Corrin-Komplex mit *cis*-Verknüpfung der Ringe *A* und *D* und deshalb unterschiedlichen Chromophor-Geometrie sich UV/VIS-spektroskopisch nicht von entsprechenden Corrin-Komplexen der *trans*-Reihe unterscheiden würde. Der chemische Nachweis für die Richtigkeit dieser Argumentation konnte insofern nicht erbracht werden, als die eigens hierzu geplanten Versuche der Herstellung eines authentischen (*A/D-cis*)-Co-Corrin-Komplexes misslangen (vgl. unten, *Fig. 9*). Die Festlegung der bis dahin tentativ gebliebene Konfiguration kam später indessen gleich aus zwei Quellen: aus einer Röntgen-Strukturanalyse des Dicyano- Co^{III} -corrin-Komplexes **30** durch Galen-Lenhert und Shaffner [36] (vgl. *Fig. 6, b*)⁴⁸⁾, sowie aus einer eben solchen

⁴⁷⁾ Die Ausarbeitung präparativ zuverlässig reproduzierbarer Reaktionsbedingungen für die Cyclisierung **26** \rightarrow **30** wurde in unserem Laboratorium von Ernst-Ludwig Winnacker [35] durchgeführt; vgl. die vorläufige Mitteilung [13].

⁴⁸⁾ Wir danken Professor P. Galen-Lenhert (Vanderbilt University, Nashville, TN, USA) für die Mitteilung der unveröffentlichten Ergebnisse.

Analyse des im *Teil V* beschriebenen, gleichfalls aus der *A/D*-Komponente **21** hergestellten metallfreien Heptamethyl-corrinium bromids [37] durch *Edmond* und *Crawford-Hodgkin* [38]. Die von diesen beiden Strukturanalysen vermittelte definitive Kenntnis der *A/D*-Konfiguration der Heptamethyl-Reihe war für den Fortgang unserer synthetischen Corrin-Arbeiten von ganz besonderer Bedeutung, indem man später den ‘neuen Weg’ zu Corrinen in die gleiche Reihe der Heptamethyl-corrin-Komplexe einmünden liess und damit eine direkte Möglichkeit des Nachweises des konfigurativen Verlaufs der photochemischen (*A/D*-Secocorrin → Corrin)-Cycloisomerisierung (vgl. [20] und *Teil VI* dieser Reihe) gewann.

Wir haben uns bezüglich der Heptamethyl-Reihe etwas eingehender mit Derivaten der *A/B*-secocorrinoiden Vorstufe befasst. Das hydrolyseempfindliche Na-Salz **22** liess sich durch Umkristallisation aus Et₂O einigermaßen rein erhalten und spektroskopisch charakterisieren. Ferner gelang es, den Co^{II}-*A/B*-secocorrin-Komplex **25** als Perchlorat in guter Ausbeute in kristalliner und analytisch reiner Form zu isolieren. Diese Verbindung erwies sich (*in Abwesenheit von CN⁻-Ionen!*) gegenüber Oxidation mit Luft als stabil. Nach den Verbrennungsdaten enthielt der (getrocknete) Komplex keinen zusätzlichen Liganden, und als erwartungsgemäss paramagnetische Substanz zeigte die Verbindung keine Signale im üblichen Bereich eines ¹H-NMR-Spektrums. Auffällig unprofilert war das UV/VIS-Spektrum; in seinen schwach ausgeprägten Absorptionsmaxima war es gegenüber dem Spektrum des entsprechenden Dicyano-Co^{III}-Komplexes hypsochrom verschoben, wies jedoch eine weit ins Bathochrome auslaufende Endabsorption auf. Das Massenspektrum (Einlasstemperatur *ca.* 330°) bestätigte durch einen (schwachen) Molekularpik ($[M - \text{ClO}_4]^+$) das Molgewicht; der dominierende Pik entsprach indessen dem Fragment ($[M - \text{ClO}_4 - \text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}]^+$), was auf eine Abspaltung des kompletten Ring-A-Strukturteils hinweist, wie es für einen *A/B*-secocorrinoiden Komplex zu erwarten ist. Hierin glich das Verhalten des Co^{II}-Komplexes jenem des entsprechenden Dicyano-Co^{III}-Komplexes **30**, dessen Massenspektrum (Einlasstemperatur *ca.* 200°) ebenfalls als intensives Signal die Fragmentmasse ($[M - 2 \text{CN} - \text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}]^+$) aufwies. Diese Abspaltung des Ringes A ist ein Charakteristikum der Massenspektren aller untersuchten *A/B*-secocorrinoider Derivate der Heptamethyl-Reihe (**22–27**; vgl. *Exper. Teil*), jedoch – wie bereits früher erwähnt – nicht unbedingt ein solches von *A/B*-Secocorrin-(Co)-Komplexen mit unmethyliertem Ring A⁴⁹⁾.

Über den in schönen roten Tafeln kristallisierenden Ag^I-Komplex **27** ist hier nichts weiter zu sagen, als dass er in seinen spektroskopischen Daten dem *A/B*-secocorrinoiden Chromophor-Typ entspricht und im übrigen das (möglicherweise nur digonal koordinierte) Ag-Ion sehr leicht wieder verlor, so z.B. bereits bei der Dünnschichtchromatographie (DC) auf Kieselgel.

⁴⁹⁾ Vgl. die Ähnlichkeit des Massenspektrums von dem secocorrinoiden bzw. corrinoiden Co-Komplex **18** bzw. **19** in der Tetramethyl-Reihe. Das gegensätzliche Verhalten der Heptamethyl-Reihe ist an sich nicht unplausibel (Stabilisierung des Ring-A-Fragmentradikals durch Me-Gruppe an C(1), sowie geringere Leichtigkeit der Cyclisierung). Im *Exper. Teil* finden sich von nun an auch Massenspektren von Komplex-Salzen (vgl. **23**, **24**, **28** und **29**): die Möglichkeit der Aufnahme von Massenspektren geladener Komplex-Ionen hatte sich mit dem damaligen Aufkommen der Direkt-einlass-Technik ergeben.

Mit den bisher beschriebenen Erfahrungen in der Penta-, Tetra- und Heptamethyl-Reihe war seinerzeit eigentlich hinreichend gezeigt gewesen, dass das Konzept der Vereinigung von hemicorrinoiden *A/D*- und *B/C*-Komponenten ein präparativ verlässlicher Zugang zu künstlichen Corrin-Komplexen darstellt. Die an der Harvard und der ETH laufenden Arbeiten zur Synthese des Vitamins B₁₂ näherten sich indessen gerade damals (1967) dem zentralen Problem, zwei entsprechend substituierte, hemicorrinoide Zwischenprodukte miteinander zu verknüpfen und anschliessend zwischen den Ringen *A* und *B* die Cyclisierung zu einem Cobyrynsäure-Derivat zu erzielen. Wollte man dies auf analoge Art wie in der Modellcorrin-Reihe erreichen, so hatte man insbesondere im Hinblick auf die abschliessende (*A* → *B*)-Cyclisierungsstufe folgende Fragen zu stellen: Würden die bisher zur Cyclisierung eines *A/B*-secocorrinoiden Co-Komplexes als notwendig befundenen (stark basischen) Reaktionsbedingungen mit der Anwesenheit von sechs (zu *Dieckmann*-Kondensationen prädisponierten) Carbonsäure-ester-Gruppen vereinbar sein? Würde eine (*A* → *B*)-Cyclisierung auch dann gelingen, wenn am Ringe *B* anstelle der Methyliden-(C=C)-Bindung eine exocyclische Ethyliden-Gruppe stünde? Diese Fragen führten zu einer weiter gehenden Bearbeitung des (*A* → *B*)-Ringschlusses in der Heptamethyl-corrin-Modellreihe. Man kam dabei zu folgenden Ergebnissen.

Auf der Suche nach milderen (weniger basischen) Reaktionsbedingungen für den (*A/B*-Secocorrin → Corrin)-Ringschluss hatten wir uns – angeregt durch die bei der Entwicklung eines Zugangs zur *B/C*-Komponente im B₁₂-Projekt mit Schwefel gemachten Erfahrungen – unter anderem mit einer *Thioimidoester-Variante* der ((*A* → *B*)-Secocorrin → Corrin)-Ringschluss-Stufe befasst. Wie Fig. 7 durch das Reaktionsbild **32** → **30** zeigt, liess sich der Thioimidoester-*A/B*-secocorrin-Komplex **32** tatsächlich viel leichter cyclisieren als der ursprüngliche Ethyl-imidoester **26**. Anstelle des Erwärmens mit ^tBuOK genügte in diesem Falle z.B. Erhitzen mit der ‘harmloseren’ Base EtNⁱPr₂⁵⁰⁾; in Vergleichsexperimenten ergab **26** unter gleichen Reaktionsbedingungen höchstens Spuren (≤ 5%) des Corrin-Komplexes **30** nebst zahlreichen, nicht-identifizierten Reaktionsprodukten. Die eindeutig höhere Cyclisierungsbereitschaft des Thioimidoesters relativ zum ‘normalen’ Imidoester zeigte sich auch in folgenden UV/VIS-spektroskopisch beurteilten, orientierenden Versuchen: ^tBuOK in ^tBuOH/DMF ermöglichte die Cyclisierung des Thioimidoester **32** zu **30** bereits bei Raumtemperatur, Trocknen von kristallisiertem **32** im Hochvakuum. um 100° resultierte in partieller Cyclisierung, und langsames Aufheizen von **32** in Substanz unter N₂ im geschlossenen Röhrchen bis auf 220° bildete den Corrin-Komplex **30** als Hauptprodukt zu einem (isolierbaren) Anteil von über 50%⁵¹⁾.

Fig. 7 gibt in ihrem mittleren Teil Aufschluss über die Herstellung des in den Cyclisierungsmodellversuchen benutzten Thioimidoester-Komplexes **32**. Die offensichtliche Herstellungsweise für diese Verbindung wäre an sich die *S*-Methylierung des entsprechenden Thiolactam-Komplexes z.B. mit Me₃O · BF₄ gewesen; wie wir jedoch

⁵⁰⁾ Unter den tertiären Aminen wurde die sog. *Hünig*’sche Base [39] deshalb gewählt, um die mögliche Nebenreaktion einer S_N2-Übertragung der Thioimidoester-Me-Gruppe auf das Amin-N-Atom unter Rückbildung des Thiolactam- bzw. Sulfid-Komplexes **34** zu vermeiden.

⁵¹⁾ Wahrscheinlich verliefen auch die ‘thermischen’ Cyclisierungen von **32** *via* Deprotonierung am Ringe *B* (CN[−]-Ionen als Base).

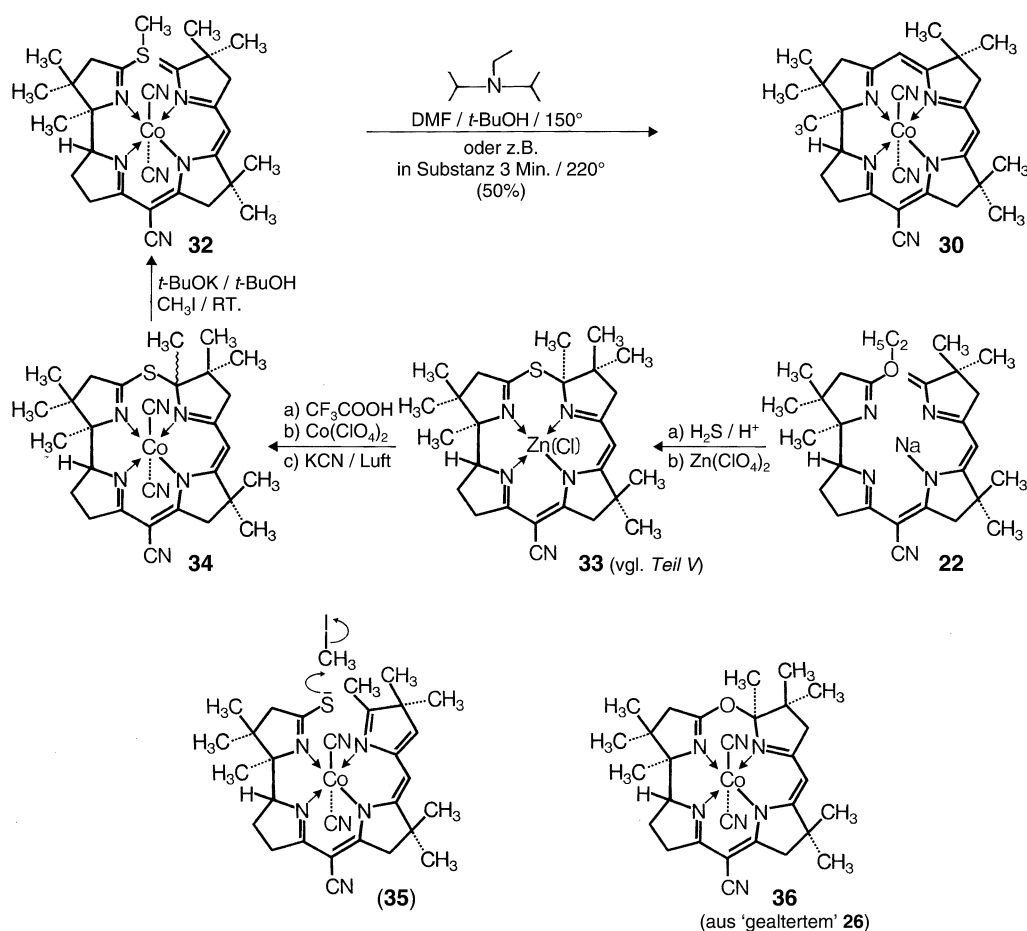


Fig. 7. Since one of the purposes of the model studies on the *A/B*-secocorrin \rightarrow corrin cyclization in the heptamethyl-corrin- Co^{III} series was to gain experience on the properties of a type of reaction that eventually would have to be applied in the synthesis of vitamin B_{12} , it was important to explore reaction conditions that would be as efficient and as mild as possible. One of the possibilities to achieve this was to replace the ethoxy-imido-ester function in ring *A* by a corresponding thioimido ester group, such as the one in **32**. We obtained **32** by treating the *S*-bridged Co^{III} complex **34** with a strong base under methylating conditions (see also formula **35**). Cobalt complex **34** was obtained from the corresponding chloro-Zn complex **33** that we happened to be available from the project of preparing a metal-free corrin ligand in the heptamethyl series, as discussed in *Part V*. The *A/B*-secocorrinoid thioimido ester derivative **32** could in fact be cyclized by treatment with a weak base such as a tertiary amine at elevated temperature under conditions that failed to cyclize the corresponding O-analog **26**. Cyclization of the thioimido ester took place even *without base on very short heating to 220°* . When starting to explore the conditions for

closing the corrin ring by $A \rightarrow B$ cyclization in the B_{12} series, the Harvard group [28a] resumed our model experiments $26 \rightarrow 30$ in the heptamethyl series, confirmed the requirement of the presence of $t\text{BuOH}$ in the reaction medium, and, importantly, observed the rate of the cyclization $26 \rightarrow 30$ to be the highest (and the spectroscopic yield essentially quantitative) when working in DMSO instead of DMF as the co-solvent (*cf.* [28a], p. 296). This notwithstanding, attempts to apply the procedure to the B_{12} project were not successful; however, the Harvard group succeeded to achieve the $A \rightarrow B$ cyclization in the natural series by applying the thioimido ester version of the $A \rightarrow B$ cyclization (using DBU in DMF (*cf.* [28b], p. 162). Eventually, the most efficient method for the $A \rightarrow B$ macroring closure in the B_{12} series turned out to be *via* ‘sulfide contraction’ by a procedure that was developed in the model experiments discussed in *Part V* of this series. The pathway of the type $34 \rightarrow (35) \rightarrow 32$ had also been tested starting from the oxido analog 36 (which we accidentally had observed to be present in an old samples of crystalline A/B -secocorrin- Co^{III} complex 26 stored for about one year in the refrigerator), but without success. The facile formation of this type of macrocyclic oxide from the imido ester of a A/B -secocorrin complex induced by moisture was a dead end, both the Zn^{II} and Co^{III} complexes of the ring- A lactam derivative turned out to exist in their macrocyclic oxido form. This property was a source of difficulties also in the natural series [28a].

aus den Arbeiten über die Sulfid-Kontraktionsvariante der (A/B -Secocorrin \rightarrow Corrin)-Cyclisierung (vgl. [37] und *Teil V* dieser Reihe) zu jenem Zeitpunkt bereits wussten, existiert der analoge A/B -secocorrinoide Zn -thiolactam-Komplex gar nicht in der ‘offenen’ Form, sondern als macrocyclisches Isomer der Konstitution 33 . Von diesem (im *Teil V* beschriebenen) Zn -Komplex ausgehend, haben wir den benötigten Thioimidoester- Co -Komplex auf dem Wege $33 \rightarrow 34 \rightarrow (35) \rightarrow 32$ erhalten. Die entscheidende und kritische Reaktionsstufe war dabei die unter Öffnung der S -Brücke verlaufende Deprotonierung des macrocyclischen Co -Komplexes 34 mit $t\text{BuOK}$ unter sofortigem S -methylierendem Abfang des ‘Thiolactam’-Komplexes 35 mit MeI . Kritisch war diese Reaktionsstufe deshalb, weil die erforderliche S -Methylierung zwar sehr rasch ablief, aber doch (insbesondere bei unvorsichtigem Einsatz der Reagentien) von einer Übermethylierung begleitet war, die vermutlich an der peripheren Deprotonierungsstelle des Rings B stattfand. Indem man einen nur partiellen Umsatz von 34 in Kauf nahm, konnte diese Nebenreaktion vermieden werden. Der Dicyano- Co^{III} -thioimidoester-Komplex 32 glich in seinen spektroskopischen Daten in der erwarteten Weise dem O -Ethyl-Analogen 26 . Die Zuordnung der cyclischen Sulfid-Struktur dem Komplex 34 ergab sich hauptsächlich aus dessen ^1H -NMR-Spektrum, in welchem (wie beim Vorläufer- Zn -Komplex 33^{52}) anstelle der charakteristischen Methyliden- H -Atom-Signale das *Singulett* einer achten Me -Gruppe (um 1,70 ppm) auftrat. In der (mehrfach umkristallisierten) Charakterisierungsprobe von 34 (vgl.

⁵²⁾ Eine eingehendere Begründung der Konstitutionszuordnung des Zn -Komplexes 33 (Konfiguration der Sulfid-Brücke tentativ) wird im *Teil V* gegeben. Vgl. dort auch die Beschreibung der Herstellung $22 \rightarrow 33$.

Exper. Teil) war von den beiden möglichen Diastereoisomeren (Sulfid-Brücke α oder β) das eine im Verhältnis von *ca.* 5:1 angereichert; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer in einem anderen Umkomplexierungsansatz gewonnenen Probe wies jedoch auf die Bildung der beiden Diastereoisomeren zu ungefähr gleichen Teilen hin. Da man dabei von einem konfiguratив einheitlichem Zn-Komplex **33**⁵²⁾ ausgegangen war, bedeutete dies, dass im Laufe der Umkomplexierung (vermutlich bei der Entfernung des Zn-Atoms durch CF_3COOH) die S-Brücke sich intermediär öffnete. Über die in diesem Zusammenhang sich stellende Frage, wie leicht und unter welchen Bedingungen solche Diastereoisomeren durch intermediäre Ringöffnung und Schliessung ineinander übergehen können, haben wir keine Experimente durchgeführt.

Es war ein nicht gering zu schätzender Zufall, der uns im Laufe dieser Untersuchungen das O-Analogon des cyclischen Sulfid-Komplexes **34** in die Hände gespielt hatte. Bei der chromatographischen Reinigung einer ungefähr ein Jahr im Kühlschrank gelagerten, in kristallinem Zustand teilweise veränderten Probe von **26** (Fig. 6) wurde eine gelbe Komponente abgetrennt und in kristalliner Form isoliert. Ihr kam auf Grund ihrer analytischen und spektroskopischen Daten (vgl. *Exper. Teil*) offensichtlich die Konstitution eines konfiguratив einheitlichen Oxido-Komplexes des Typs **36** zu. Man hat sich die Bildung dieses cyclischen Isomeren des entsprechenden Ring-A-Lactam-Komplexes entweder als Hydrolyse der Ring-A-Imidoester-Gruppe von **26** durch Feuchtigkeitsspuren, oder als eine durch ein Nukleophil ausgelöste, substitutive Dealkylierung vorzustellen; eine Umwandlung von **26** in **36** haben wir experimentell nicht versucht⁵³⁾. Mit dem uns zur Verfügung stehenden Material haben wir indessen geprüft, ob eine der Umwandlung **34** \rightarrow **32** analog verlaufende Öffnung des Oxid-Ringes unter Bildung des entsprechenden O-Methyl-imidoester-A/B-secocorrin-Komplexes präparativ gangbar sei. Wie auf Grund der unterschiedlichen nukleophilen Reaktivität eines deprotonierten Lactam-Anions im Vergleich zu einem entsprechenden Thiolactam-Anions befürchtet, traf dies nicht zu: bei der Umsetzung von **36** mit BuOK/MeI wurde (nebst vermutlich peripher methyliertem Oxido-Komplex) in geringer Menge eine kristallisierte Fraktion erhalten, die zwar eine O-Methyl-imidoester-Gruppe enthielt, nach dem Massenspektrum jedoch (mindestens zum Teil) übermethyliert war.

Die Kenntnis des Strukturtyps **36** hat sich später bei den Arbeiten zur Synthese der Vitamins B_{12} als wertvoll erwiesen; dort trat dieser Strukturtyp bei den anfänglichen Versuchen zu einem (A \rightarrow B)-Ringschluss *via* (Imidoester–Enamin)-Kondensation durch die Harvard-Gruppe als temporäre Sackgasse auf [40], und er konnte dort vor allem auf Grund der charakteristischen Struktur des langwelligen Absorptionsbereiches im UV/VIS-Spektrum (vgl. Fig. 47 im *Exper. Teil*) als solcher erkannt werden.

Die Thioimidoester Variante der (A/B-Secocorrin \rightarrow Corrin)-Cyclisierung war seinerzeit in der Heptamethyl-corrin-Modellreihe präparativ nicht weiter optimiert worden, sondern man begnügte sich mit den gemachten Beobachtungen und mit der Kenntnis um die Möglichkeit, für das Vitamin- B_{12} -Projekt gegebenenfalls eine (A \rightarrow B)-Cyclisierungsvariante zur Verfügung zu haben, die eine höhere Erfolgchance bieten würde, als die ursprünglich hierfür geplante Cyclisierung eines O-Alkyl-imidoester-Derivats. Bei den Arbeiten am B_{12} -Projekt erwies sich diese Möglichkeit denn auch tatsächlich als sehr wichtig: im Zuge der Synthese eines 5,15-Bisnorcobyrinsäure-Derivats nach der ursprünglich geplanten (A \rightarrow B)-Ringschluss-Strategie war es der Harvard-Gruppe nicht möglich, einen entsprechenden (am Ring A im Unterschied zur Modellreihe vierfach substituierten!) O-Methyl-imidoester-A/B-secocorrindicyano- Co^{III} -Komplex in präparativ brauchbarem Ausmass zu cyclisieren. Hingegen gelang der

⁵³⁾ Über solche (Imidoester \rightarrow Lactam-Komplex)-Umwandlungen vgl. Fig. 3 (Kap. A) und Fig. 10 (Kap. C). Dort erwiesen sich die offenen secocorrinoiden Lactam-Formen als stabil; dass dies bei einem Dicyano- Co^{III} -Komplex des Typs **26/36** verschieden sein kann, braucht nicht zu überraschen. Die im Formelbild **36** enthaltene Konfigurationszuordnung der Oxid-Brücke ist tentativ; sie entspricht der (räumlich vermutlich günstigeren) *cis*-Anordnung der Me-Gruppen an C(1) und C(6) (vgl. die räumliche Struktur des Ni^{II} -A/B-secocorrin-Komplexes **5b** in Fig. 2, b).

Ringschluss beim entsprechenden *A/B*-secocorrinoiden *S*-Methyl-thioimidoester-Komplex in hoher Ausbeute unter Verwendung von DBU⁵⁴) als Base [28].

Die in der Modellreihe mit den cyclischen Co-Komplexen **32** und **36** gemachten Erfahrungen zeigen nachträglich aufs Eindrücklichste, wie zutreffend bei der ursprünglichen Planung der ersten Corrin-Synthese die Entscheidung war, die *A/D*-Komponente nicht als freies Ring-*A*-Lactam, sondern als entsprechendes Imidoester-Derivat einzusetzen. Bei *A/B*-secocorrinoiden Ring-*A*-Lactam (bzw. Thiolactam)-Co-Komplexen mit ungeschützter Methyliden-(C=C)-Bindung am Ring *B* ist die macrocyclische Form der Lactam-Gruppe bevorzugt, und ihre Umwandlung in die offene Ring-*A*-Imidoester-Form ist präparativ nicht einfach. Bei der Realisierung der (*A* → *B*)-Ringschluss-Variante der Cobyrinsäure-Synthese durch die Harvard-Gruppe hat dieser Umstand denn auch zu zeitweilig beträchtlichen Schwierigkeiten geführt. Überwunden wurden dieselben dadurch, dass man die (Ring-*A*-Lactam → Thiolactam → Thioimidoester)-Umwandlung vor Freisetzung der vorerst geschützten Ring-*B*-Methyliden-Doppelbindung durchführte [28], bzw. die ((*A* → *B*)-Imidoester–Enamin)-Kondensation durch den Ringschluss nach dem Sulfid-Kontraktionsverfahren ersetzte [20b][28][37][41].

Eine weitere durch die Struktur des Vitamins B₁₂ aufgeworfene und deshalb in der Modellcorrin-Reihe experimentell geprüfte Frage war die nach der Cyclisierbarkeit von *A/B*-Secocorrin-Komplexen, die in der *B/C*-Komponente anstelle der *Methyliden*-(C=C)-Bindung am Ring *B* eine *Ethyliden*-(C=C)-Bindung tragen würden. Alle natürlichen Corrinoiden weisen an C(5) und C(15) (*meso*-Stellungen des Chromophorsystems zwischen den Ringen *A* und *B*, bzw. *C* und *D*) je eine Me-Gruppe auf; die Antwort auf die Frage, in welcher Phase einer zur Cobyrinsäure-Struktur hinführenden Reaktionssequenz diese Me-Gruppen eingeführt werden könnten bzw. sollten, war ein entscheidender Punkt in der Planung der Synthese des Vitamins B₁₂.

Eine einfache Möglichkeit zur Herstellung eines 5-Methyl-*A/B*-secocorrin-Komplexes des Typs **38** (Fig. 8) hatte sich 1967 aus der (im *Teil VI* beschriebenen) Entwicklung der Sulfid-Kontraktionsmethode für die Synthese vinyloger Amidin-Systeme [20] ergeben. Mit diesem Verfahren wurde ausgehend von 4,4-Dimethyl-5-methylidenpyrrolidon [2] das bicyclische Lactam **37** hergestellt und dieses auf dem bewährten Wege *via* Aktivierung der Lactam-Gruppe mit Et₃O · BF₄, baseninduzierter Kondensation mit der *A/D*-Komponente **21** und Komplexierung des rohen Kondensationsprodukts mit Co(ClO₄)₂ in den Dicyano-Co^{III}-Komplex **38** übergeführt (Gesamtausbeute *ca.* 35% bezogen auf **21**⁵⁵). Ungewiss an der Struktur der in kristalliner Form isolierten Verbindung blieb die Konfiguration an der Ethyliden-(C=C)-Bindung am Ring *B*. Im bicyclischen *B/C*-Edukt weist die entsprechende Me-Gruppe mit hoher Wahrscheinlichkeit die *endo*-Lage gemäss Formel **37** auf⁵⁶). Der

⁵⁴)) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

⁵⁵) Die Synthese von **37** wird zusammen mit der Beschreibung der Herstellung der *B/C*-Komponente **1** nach der Sulfid-Kontraktionsmethode (vgl. [20]) im *Teil VI* dieser Reihe beschrieben. Edukte waren die Enamide **46** und **1** der Fig. 16 in [2]. Die Herstellung von **38** sowie die Vorversuche zur Cyclisierung dieses 5-Methyl-*A/B*-secocorrin-Komplexes sind von *Dusan Miljkovic* (Postdoktorat 1967, vgl. *Teil VI*) durchgeführt worden.

⁵⁶) Bei **37** ist die *endo*-Konfiguration der Ethyliden-Me-Gruppe (δ 1,93 ppm (*d*, $J \approx 7$ Hz); δ (Vinyl-H-Atom) 4,94 ppm (*q*, $J \approx 7$ Hz)) zwar nicht etabliert, jedoch aus der eindeutigen sterischen Situation heraus (s. Fussnoten 43 und 42 in [2]) sehr wahrscheinlich. Für eine (*endo* → *exo*)-Inversion bestehen bei der Umwandlung von **37** in **38** mehrere Gelegenheiten; vermutlich ist die Konfiguration der Ethyliden-Gruppe im primären Kondensationsprodukt (dem Komplex **38** entsprechendes Na-Salz) labil.

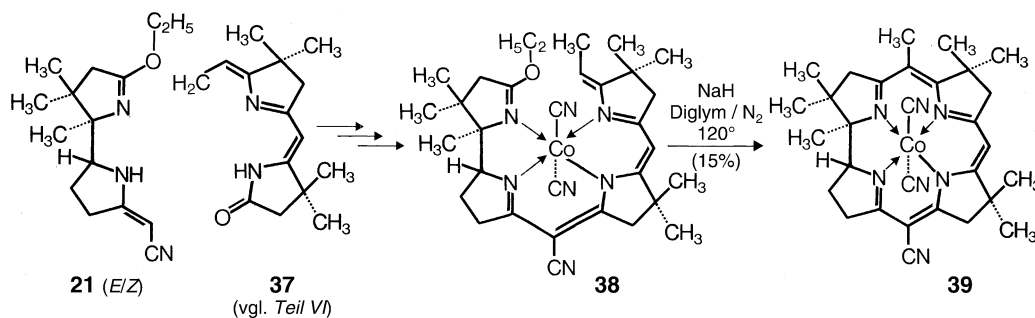


Fig. 8. The corrin ring in vitamin B₁₂ contains a Me group in the *meso*-position between rings A and B. Would the A/B-secocorrin → corrin cyclization still operate if ring B beared an ethylidene instead of the methylidene C=C bond? Exploration of the chemistry of the reaction sequence **21** + **37** → **38** → **39** in 1967 confirmed that the original plan of the Harvard/ETH B₁₂ synthesis regarding the structure of B/C component to contain a methylidene and not an ethylidene group at ring B had been a fortunate one: the modified B/C component **37** (for its preparation, see Fig. 16 in Part II [2] and in Part VI of the series) combined with the A/D component **21** gave **38** by the method discussed above (configuration at the ethylidene C=C bond is tentative), but this showed no signs of cyclization when subjected to the cyclization conditions described above (t-BuOK in t-BuOH/DMF, 50°). Under forcing conditions (DMSO, 100°, 16 h), the system escaped cyclization through decomplexation. Yields ranging between 8 and 20% of the corrin complex **39** were achieved by heating **38** in diglyme in the presence of NaH to 120° for 5 h. This 5-methyl-corrinate derivative was to play a useful role in developing methods for the methylation of *meso*-positions of the ligand system of Co^{III}-corrin complexes (cf. Part V).

Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums von **38** mit den Spektren von **26** und **39** lässt für **38** die *exo*-Lage der Me-Gruppe an der Ethyliden-(C=C)-Bindung als wahrscheinlich erscheinen, schliesst jedoch die alternative Konfiguration nicht aus⁵⁷⁾.

Unter den bewährten Ringschluss-Bedingungen des (A → B)-Ringschlusses des Methyliden-Co-Komplexes **26** der Heptamethyl-Reihe (t-BuOK in t-BuOH/DMF, 50°) zeigte der Ethyliden-Komplex **38** keinerlei Anzeichen einer Cyclisierung. Unter forcierten Reaktionsbedingungen in DMSO bei 100°, 16 Std.) wich die Verbindung durch Dekomplexierung dem Ringschluss aus, während sie eine gleiche Behandlung in Diglym als Lösungsmittel (strikt O₂-Ausschluss) im Wesentlichen überlebte. Eine Cyclisierung zum Octamethyl-corrin-Komplex **39** gelang schliesslich durch 5-stündiges Erhitzen mit überschüssigem NaH in Diglym auf 120°; dies jedoch nur in Ausbeuten, die zwischen 8 und 20% schwankten, der Rest des Reaktionsgemisches bestand jeweils aus anscheinend dekomplexiertem (nicht weiter untersuchtem) Material. Die Cyclisierung in der Ethyliden-Reihe scheint im Vergleich zur Methyliden-Reihe vor allem

⁵⁷⁾ Für **38**: δ(Vinyl-H-Atom der Ethyliden-Gruppe) 4,70 ppm; δ(Methyl-H-Atome der Ethyliden-Gruppe) 2,08 ppm.

erhöhte Reaktionstemperatur zu benötigen⁵⁸); die Chancen für den präparativen Erfolg sind hauptsächlich durch die erhöhte Dekomplexierungsgefahr eingeengt. Eine weitere (vor allem im Rückblick möglich scheinende⁵⁹)) präparative Optimierung der Ringschluss-Reaktion **38** → **39** war nicht versucht worden; die gewonnene Erfahrung hatte als Antwort auf die im Hinblick auf das B₁₂-Projekt gestellte Frage genügt, und die in den orientierenden Versuchen erhaltene Menge des Octamethyl-corrin-Komplexes **39** hatte ausgereicht, um in der Folge als konstitutionell eindeutige Bezugssubstanz für die (im *Teil V* beschriebenen) Experimente zur Methylierung an *meso*-Stellungen von Co-corrinat-Komplexen zu dienen⁶⁰).

Lassen sich auf dem Wege der (*A/B*-Secocorrin → Corrin)-Cyclisierung Komplexe eines 'cis-Corrins'⁶¹) darstellen? Eine Teilantwort auf diese Frage haben uns Experimente gebracht, in welchen ausgehend von der im *Teil III* [3] beschriebenen *cis-A/D*-Komponente **40** (Fig. 9) ein Dicyano-Co^{III}-*cis-A/D*-secocorrin-Komplex der Konstitution **41** hergestellt und verschiedensten Cyclisierungsbedingungen unterworfen wurde (vgl. *Exper. Teil*). Diese Bedingungen variierten von der in der isomeren *trans*-Reihe erfolgreichen Behandlung mit 'BuOK in 'BuOH/DMF (50°/17 Std.) bis zum Erhitzen mit derselben Base in Diglym auf 200° während 4 Std. In keinem der Ansätze konnten UV/VIS-spektroskopische oder dünnschichtchromatographische Anhaltspunkte für die Bildung eines corrinoiden Co-Komplexes erhalten werden; Dekomplexierung und/oder Ligand-Zerstörung waren das übliche Reaktionsbild.

Modellbetrachtungen geben *cis*-Corrin-Komplexen durchaus eine Existenzchance, wenn es auch scheint, dass eine Einbeziehung der sp²-N-Liganden *cis*-verknüpfter Ringe *A* und *D* in einen Koordinationsäquator mit bedeutend höherer Spannung verbunden sein müsste, als dies bei *trans*-Corrin-Komplexen der Fall ist. In Anbetracht der beträchtlichen Unterschiede in den Geschwindigkeiten, mit denen *trans-A/B*-Secocorrin-Co-Komplexe der Tetra-, Penta- und Heptamethyl-Reihe cyclisieren, war der *cis-A/B*-Secocorrin-Komplex **41** an sich nicht unbedingt das günstigste Modell für den Versuch der Herstellung eines *cis*-Corrin-Komplexes, und jedenfalls ist der Misserfolg hinsichtlich der Frage der Herstellbarkeit von Vertretern dieser Substanzklasse nicht zu überbewerten. Hinzu kommt, dass die von uns verwendete Verbindung **41** möglicherweise dem Strukturtyp eines *syn*-Dicyano-Co-Komplexes angehört (vgl. Formel **41a**)⁶²). Diese Vermutung entspringt der Beobachtung, wonach auffallenderweise im ¹H-NMR-Spektrum von **41** das *triplett*-artige Signal des H-Atoms an C(19) gegenüber dem entsprechenden Signal des *trans*-Komplexes **26** um ca. 1,2 ppm (!) nach tieferem Feld verschoben ist; Modellbetrachtungen zeigen, dass eine apikale Koordination des Ring-*A*-N-Atoms sterisch gut möglich wäre, und dass dabei das H-Atom

⁵⁸) Dies ist schon aus sterischen Gründen plausibel; vgl. aber auch die unterschiedliche Reaktivität der Ethyliden-(C=C)-Bindung im Vergleich zur Methyliden-(C=C)-Bindung im Enamid-System der einfachen 5-Alkyliden-4,4-dimethylpyrrolidin-2-one; s. Diskussion zu Fig. 16 im *Teil II* [2].

⁵⁹) Vgl. die Diskussion zu Fig. 7.

⁶⁰) Die hydrolytisch-decarboxylative Entfernung der CN-Gruppe von **39** ist im *Teil V* beschrieben.

⁶¹) Diese wären Corrin-Derivate, in welchen die Direktverknüpfung der Ringe *A* und *D* die *cis*-Konfiguration aufweisen würde.

⁶²) In diesem Komplex wären die beiden CN-Liganden nicht in einer *para*-, sondern einer *ortho*-Stellung an das Co-Ion koordiniert. Vgl. in diesem Zusammenhang die Erwähnung eines anderen Beispiels dieser Art in [20b], S. 400–401.

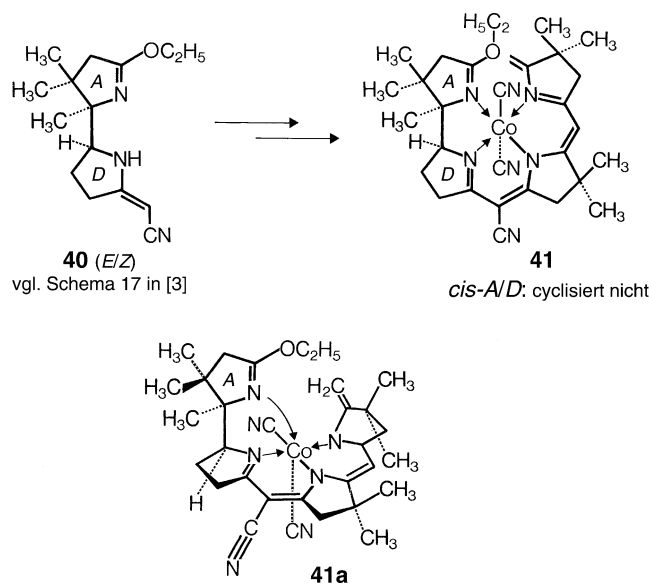


Fig. 9. The racemate of the ‘*cis-A/D* component’ of the heptamethyl series in our hands (*cf.* Fig. 17 in *Part III* [3]), we had the opportunity to comment experimentally on the question of whether *A/D-cis*-corrin- Co^{III} complexes would also be accessible by $A \rightarrow B$ imido ester–enamin cyclization. The answer, as far as we can conclude from our experiments (see *Exper. Part*), is a clear ‘no’. Model considerations indicate that a Co^{III} complex of an ‘*A/D-cis*-corrin’ would be heavily strained, and spectroscopic data (*cf.* *Exper. Part*) of the *A/B*-secocorrin complex **41** indicate that it may have had the structure **41a** in which the two CN ligands are *syn* to each other and ring A coordinated in the apical position.

an C(19) in die Nähe des äquatorialen Co/CN -Koordinationsbereichs zu liegen käme. Das UV/VIS-Spektrum von **41** ist jenem von **26** ähnlich (in seiner längstwelligen Bande nur um *ca.* 10 nm hypsochrom verschoben); gleiches gilt für Streckschwingungsbanden im $(\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C})$ -Bindungsbereich. Beides spricht nicht gegen eine Struktur des Typs **41a**, und ebenso wenig ist diese Struktur auf Grund der Tatsache auszuschliessen, dass im IR-Spektrum eine einheitliche Streckschwingungsbande für die beiden an Co gebundenen CN-Liganden auftritt.

Die Herstellung eines *cis*-Corrin-Komplexes steht auch heute noch aus. Aus derzeitiger Sicht hätten vermutlich – wenn überhaupt – direkt auf metallfreie Derivate hinzielende Experimente am ehesten eine Erfolgchance⁶³⁾. Solche Versuche sind von uns nicht durchgeführt worden.

⁶³⁾ Metallfreie Corrin-Derivate geniessen eine viel höhere Flexibilität im Ring-*A/D*-Bereich; vgl. die röntgenanalytisch ermittelte Struktur eines metallfreien Heptamethyl-(*trans*)-corrinium-Ions in [38] und im *Teil V*.

C. Modellstudien zur ($A \rightarrow B$)-Cyclisierung und orientierende Untersuchungen zum Konzept, alle vier peripheren Ringe eines Corrin-Komplexes aus einem gemeinsamen monocyclischen Vorläufer herzustellen [4]. – Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche waren im Zeitraum 1962–1964 durchgeführt worden, d.h. parallel zu den im *Kap. A* dargestellten Arbeiten in der Pentamethyl-corrin-Reihe. Mit der Quasi- A/D -Komponente **42** (*Fig. 10*) hatte man frühzeitig ein leicht zugängliches Modell hemicorrinoider A/D -Komponenten zur Hand gehabt (vgl. *Teil III* [3]), mit dessen Hilfe sich die kritischen Endstufen der ersten Corrin-Synthese – d.h. die ($D \rightarrow C$)-Imidoester-Kondensation und der ($A \rightarrow B$)-Ringschluss durchexerzieren liessen. *Tatsächlich war es denn auch der quasi- A/D -secocorrinoide Pd-Komplex **44**, an welchem erstmals eine ($A \rightarrow B$)-Cyclisierung durch (Imidoester–Enamin)-Kondensation mit $t\text{BuOK}$ präparativ realisiert wurde* [4]. *Fig. 10* gibt eine Übersicht auf die Ergebnisse dieser Arbeiten. Die Modellsynthese des Quasi-Corrin-Komplexes **47** bedeutete gleichzeitig die Herstellung des ersten Vertreters eines neuen makrocyclischen Ligand-Typs aus der Reihe der Octahydro-porphyrine⁶⁴).

Die basisch induzierte Kondensation der Quasi- A/D -Komponente **42** mit dem Imidoester-Partner **2** verlief im Vergleich zur entsprechenden Umsetzung der A/D -Komponente **3** merklich langsamer; das Dienamin-System von **42** ist offenbar (und plausiblerweise) weniger nukleophil als die entsprechende Enamin-Gruppe von **3**. Wie in der Pentamethyl-Reihe bot auch hier eine Isolierung des instabilen ($D \rightarrow C$)-Kondensationsprodukts kaum Aussicht auf Erfolg. Da die Kristallisation des zuerst hergestellten Ni^{II} -Komplexes nicht gelang, konzentrierte man sich auf den Pd-Komplex, der als Chlorid **43** (und in der Folge als Perchlorat **44**) sich leicht kristallin erhalten liess. Die mit diesen quasi- A/B -secocorrinoiden Pd-Komplexen gemachten Beobachtungen gehörten zu den ersten Erfahrungen über das ($A \rightarrow B$)-Ringschluss-Problem: Erhitzen von **43** auf 100–120° im Röhrchen unter Hochvakuum führte zum neutralen Lactam-Komplex **45**, dessen Konstitution sich aus den spektroskopischen Daten sowie aus seiner Rückalkylierung zu **43** ergab. Die Formel **45a** deutet den vermutlichen Mechanismus der Imidoester-Spaltung an⁶⁵); solche thermische Spaltungen sind eine Eigenheit von A/B -secocorrinoiden Chlorid-Komplexen; bei entsprechenden Perchloraten treten sie bei vergleichbaren Temperaturen nicht auf⁶⁶) (vgl. das analoge Verhalten von **5b** und **12c**; *Kap. A*). Das Produkt der Pyrolyse von **43** (oder auch **45**) wies die im Ring *B* umgelagerte Konstitution **46** auf; diese war u.a. klar aus den charakteristischen ^1H -NMR-Signalen des Ring-*B*-Bereichs (Vinyl-H-Atom-*Quadruplett* und Methyl-*Dublett* ($J = 1,5 \text{ Hz}$)) zu erkennen. Eine thermische Umlagerung der gleichen Art war bereits beim bicyclischen Lactam **1** (*Fig. 2*) beobachtet worden (vgl. *Fig. 12* in [2] und die dort gemachten Bemerkungen zum Reaktionsmechanismus).

⁶⁴) Ein rationeller Name für **47** würde lauten: *rac*-Palladium(II)-15-cyano-2,3,7,8,12,13,17,18-octahydro-1,2,2,7,7,12,12,18,18-nonamethyl-1*H*,23*H*-porphyrinat-perchlorat (zum Nomenklatursystem vgl.[1]).

⁶⁵) Im Massenspektrometer auf 120° erhitzte Kristalle von **43** erzeugten intensive Hauptsignale mit den Massenzahlen des EtCl (64 und 66, Intensitätsverhältnis 3:1, entsprechend dem Isotop-Verhältnis $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$).

⁶⁶) Das Cl^- -Ion ist bedeutend C-nukleophiler als das ClO_4^- -Ion.

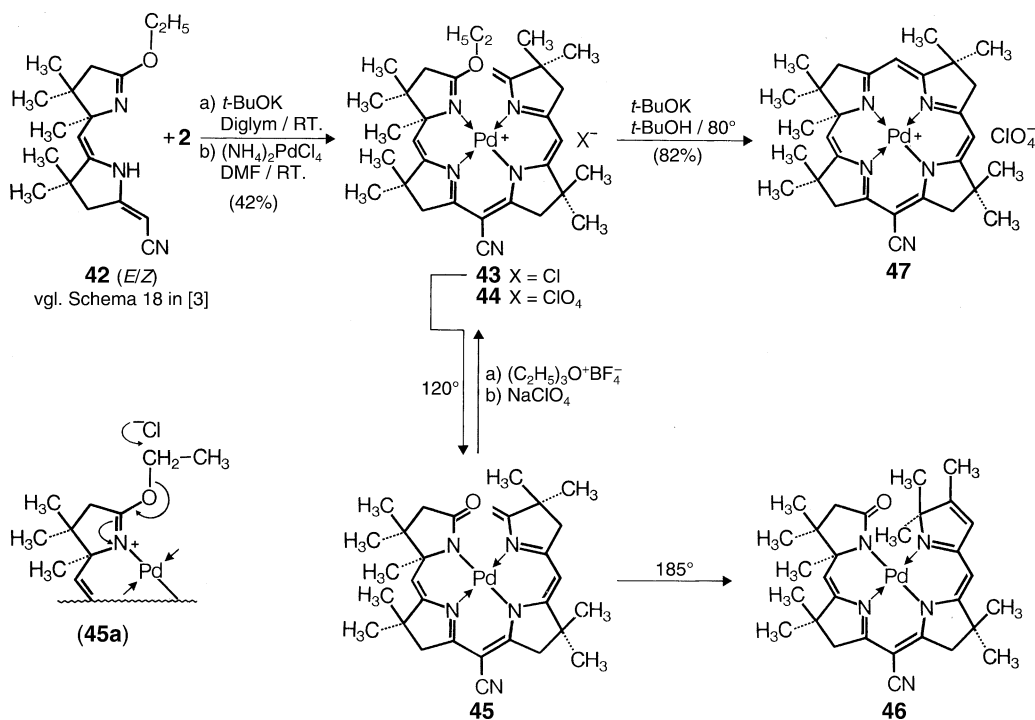


Fig. 10. As already mentioned, the reaction conditions of the final steps of the first synthesis of corrin complexes in the pentamethyl series (Figs. 2 and 3) had originally been explored in a quasi-corrinoid model series, because the corresponding quasi-*A/D* component **42** had been so easily accessible that it had become available earlier than the first proper hemicorrinoid *A/D* component **3** (cf. Part III [3]). Since the initially envisaged Ni^{II} complex of the quasi-*A/B*-secocorrin ligand (corresponding to **43**) could not be isolated in crystalline form, the chemistry $\mathbf{42} + \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{43} \rightarrow \mathbf{47}$ had been chosen to be explored in the (beautifully crystallizing) Pd series, not the least driven also by the expectation that the final macroring closure of the tetradentate ligand might be optimally assisted by a strong template effect of an obligatorily square-planar Pd^{II} complex. Initial attempts to initiate cyclization of **43** by simple heating were unsuccessful; they resulted in the cleavage of the imido-ester group (by the Cl^- anion according to **45a**) affording the neutral lactam complex **45**; further heating to higher temperatures led to skeletal rearrangement to **46**. Of prime importance for the progress of our work towards the first corrin complex in the pentamethyl series was the observation, according to which treatment of the quasi-*A/B*-secocorrin complex **43** with *t*-BuOK in *t*-BuOH did not lead (as feared) to decomplexation, but rather to *A* \rightarrow *B* cyclization to afford the hydroporphinoid Pd^{II} complex **47** in high yield.

Entscheidend war schliesslich die Beobachtung⁶⁷⁾, dass das Pd-Komplex-Ion **43/44** robust genug ist, um beim Erhitzen mit *t*-BuOK in *t*-BuOH *nicht* dekomplexiert zu werden, sondern dabei vielmehr in hoher Ausbeute zum quasi-corrinoiden Komplex **47** zu cyclisieren⁶⁷⁾. Als Folge dieser Beobachtung ist der Einsatz der starken Base *t*-BuOK auch bei den Versuchen zur Cyclisierung des *A/B*-Secocorrin-Ni-Komplexes **5** in der Pentamethyl-Reihe gewagt worden, wo er dann – vgl. Kap. A, Fig. 2 – den entscheidenden Durchbruch zur ersten Synthese eines Corrin-Komplexes brachte.

Ursprünglich glaubte man mit der Herstellung des Octahydroporphyrin-Komplexes **47** nicht nur eine methodisch hilfreiche Modellsynthese durchgeführt zu haben, sondern darüber hinaus im Sinne der Fig. 11 die Möglichkeit eines besonders einfachen Zugangs zum Corrin-Komplex **49** zu haben. Durch selektive Oxidation der ‘überzähligen’ (C=C)-Bindung müsste **47** in das Keton **48** umgewandelt und dieses einer lichtinduzierten Decarbonylierung unterworfen werden. Eine solche Corrin-Synthese wäre eine Art der Verwirklichung der im Kap. D des Teils III [3] angedeuteten Zielvorstellung, sämtliche vier Ringe eines Corrins aus einem einzigen gemeinsamen Ringvorläufer aufzubauen. Die hierauf ausgerichtet gewesenen und im Teil III [3] beschriebenen Versuche zur Herstellung einer *A/D*-Komponente durch photochemische Decarbonylierung eines entsprechenden Pentamethyl-oxo-dilactams (vgl. Fig. 19

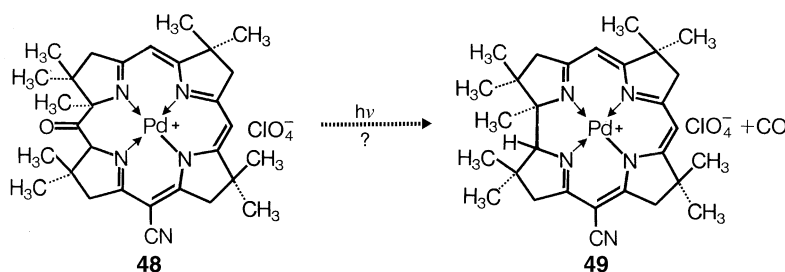


Fig. 11. The efficiency of the synthesis of the quasi-corrin complex **47** encouraged us to resume the ‘dream’ of a potential corrin synthesis in which all four peripheral rings would derive from the same starting material, namely, the monocyclic ene-lactam **1** of Figs. 4 and 7 in Part II [2] (labeled as **39** in Fig. 18 of Part III). In the ‘quasi-corrin’ model series, complex **47** would have to be oxidatively transformed to **48**, and this, in turn, subjected to photochemical decarbonylation to give corrin complex **49**. The concept had been already discussed in the context of Figs. 19–21 in Part III; there, it was shown how attempts to convert the C-skeleton of the quasi-*A/D* component to a proper hemicorrinoid *A/D* component failed, not because light-induced decarbonylation would occur, but because it proceeded non-selectively with respect to both constitution and configuration of the products. Consequently, the oxo-quasi-*A/D* component **50** (see next Figure) was prepared hoping that the decarbonylation step might become selective when proceeding within a square-planar Pd^{II} complex.

⁶⁷⁾ Die Struktur von **47** ergab sich eindeutig aus den spektroskopischen Daten, vgl. *Exper. Teil*.

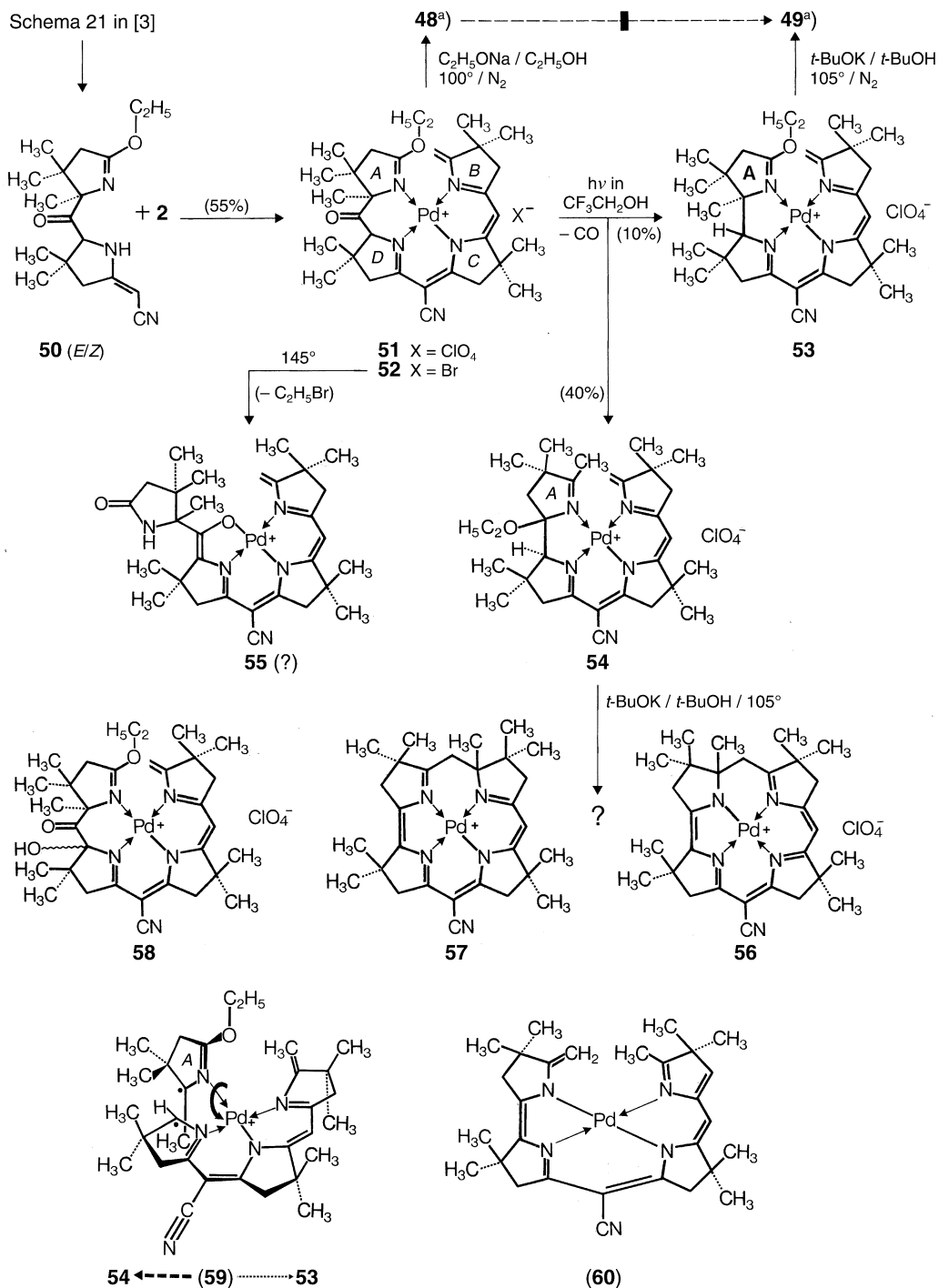
und 20 in [3]) hatten ein präparativ unbrauchbares Resultat geliefert; der Grund hierzu war der (an sich nicht überraschende) regio- und stereounspezifische Verlauf der Decarbonylierungsstufe. Dem an sich attraktiven Synthesekonzept blieb indessen die Chance, dass ein *regio*- und möglicherweise auch *stereoselektiver* Verlauf dieser Decarbonylierungsstufe in einer späteren Aufbauphase gelingen würde, nämlich in einem Decarbonylierungsprozess des Typs **48** → **49**, wo die Nebenreaktionen der (radikalischen) Decarbonylierungszwischenstufen durch den Templateffekt des Metall-Ions zurückgedrängt, bzw. unterbunden sein würden.

Dass die selektive Oxidation des Pd-Komplexes **47** zum Keton-Derivat **48** misslang, hat nicht eigentlich überrascht, denn die in Frage stehende (C=C)-Bindung erscheint immerhin durch die flankierenden Me-Gruppen vor äusseren Angriffen weitgehend abgeschirmt. Man versuchte deshalb eine Realisierung des Synthesekonzepts vor allem ausgehend von der eigens zu diesem Zweck hergestellten (ebenfalls in [3] beschriebenen) Quasi-*A/D*-Komponente **50** auf den in *Fig. 12* angedeuteten Wegen zu erzwingen. Das Resultat dieser Versuche war die Erfahrung, dass lichtinduzierte Decarbonylierungen in quasi-secocorrinoiden Pd-Komplexen grundsätzlich durchführbar sind⁶⁸), wobei allerdings diese Feststellung ausgerechnet für den cyclisierten Oxo-corrin-Komplex **48** offen bleiben muss. Obwohl die Zielverbindung, der Corrin-Komplex **49**, gerade eben (in allerdings nur geringer Menge) greifbar wurde, brachen wir die hier stehenden Arbeiten in noch offensichtlich unreifem Zustand ab, denn ungefähr gerade zu jener Zeit gelang der Durchbruch zu synthetischen Corrin-Komplexen auf dem im *Kap. A* in den *Fig. 2* und *3* illustrierten Weg. Indessen verdienen die auf dem Weg zum Nonamethyl-corrin-Komplex **49** gemachten Beobachtungen, hier noch kurz zusammengefasst zu werden (*Fig. 12*).

Die Kondensation der Oxo-quasi-*A/D*-Komponente **50** mit dem *B/C*-Partner **2** erwies sich als experimentell bedeutend heikler als alle bisher besprochenen Kondensationen dieses Typs. Der Grund hierzu lag wohl vor allem in der besonders hohen O-Empfindlichkeit des Systems in basischem Medium⁶⁹): eine Enolisierung der (C=O)-Gruppe kann Zwischenprodukte erzeugen, die als 'hydrochinoide' Systeme in deprotoniertem Zustand extrem oxidationsempfindlich sein dürften. Die Verwendung von Natrium-hexamethyldisilazan [43] für die Kondensation **50** + **2** → **51** war hier dem sonst verwendeten EtONa deutlich überlegen: unter streng kontrollierten Reaktions-

⁶⁸) Dies war nicht von vornherein selbstverständlich; vgl. die hohe Extinktion der Chromophor-Absorption im (C=O)-(π → π*)- und (n → π*)-Bereich in den UV/VIS-Spektren von corrinoiden Metall-Komplexen, z.B. **48** oder **51**. Andererseits ist denkbar, dass die Decarbonylierung von **51** nicht von einer Anregung der (C=O)-Gruppe, sondern von einer solchen des Chromophors ausgehen könnte; über Fragen dieser Art sind keinerlei Experimente angestellt worden. Wie rund ein halbes Jahrzehnt später im Zuge der Arbeiten über die photochemische (*A* → *D*)-Cycloisomerisierung von *A/D*-Secocorrin-Komplexen offenbar wurde, kann das zentrale Metall-Ion einen entscheidenden Einfluss auf das Gelingen photochemischer Prozesse in corrinoiden Komplexen ausüben (vgl. [20][20b][42] und *Teil VI*); glücklicherweise waren die hier beschriebenen Decarbonylierungsexperimente an Pd- und nicht an Ni-Komplexen durchgeführt worden.

⁶⁹) Orientierende Versuche zeigten, dass die Komponenten **50** und **2** sich auch säurekatalysiert kondensieren lassen; doch waren die dabei (UV/VIS-spektroskopisch) beobachteten Ausbeuten an tetracyclischem Kondensationsprodukt geringer als unter basischen Bedingungen.



^{a)} Nicht in kristalliner Form isoliert.

Fig. 12. Since the easily accessible Pd^{II} complex **47** (cf. Fig. 10) did not react with AcOOH, we intended to prepare the oxo-Pd^{II} complex **48** (cf. Fig. 11) via the quasi-

A/B-secocorrinoid complex **51** (Fig. 12), obtained by the *C* → *D* condensation **50** + **2** → **51**. This reaction proved to be much more problematic than analogous condensations with ‘normal’ *A/D* components, the reason being the exceptionally high sensitivity of the ligand’s chromophore system to O₂ as a consequence of the α -position of the C=O group in **51** becoming deprotonated under the strongly basic conditions (small amounts of hydroxylated complex **58** were isolated as by product). In an exploratory *A* → *B* cyclization experiment **51** → **48**, small amounts of the latter (unstable and not crystallized) complex could be secured, just enough to be able to observe, in again exploratory experiments, that there was no loss of the C=O IR band when **48** was irradiated with UV light for hours. In significant contrast, the quasi-*A/B*-secocorrin-Pd^{II} complex **51**, when exposed to UV irradiation in CF₃CH₂OH as the solvent, underwent smooth decarbonylation (for significant details, see the *Exper. Part*). Regrettably, but nonetheless interestingly, the main decarbonylation product turned out to be **54** (product resulting from isomeric rebonding of the delocalized ring-*A* radical within the coordination sphere; cf. formula **59**), while the desired (crystalline) *A/B*-secocorrin-Pd^{II} complex **53** was isolated in only small amounts. To circumvent such isomeric rebonding of the transient ring-*A* radical, we envisaged to carry out the irradiation step with the lactam analog of the imido-ester complex **51**; however, the attempt to prepare the required lactam derivative by thermolysis of the Pd^{II} complex bromide **52** produced a product which was not the desired lactam complex, but one to which we tentatively assigned structure **55**. The small amount of **53** obtained from the decarbonylation of **51** nevertheless allowed us to run one preliminary experiment on its *A* → *B* cyclization with ‘BuOK: it led to a spectroscopically clean product for which the UV/VIS and ¹H-NMR spectra (in comparison to those of the Pd^{II}-corrin complex **29** of Fig. 6) left no doubt concerning its identity as nonamethyl-corrinate-Pd^{II} complex **49**. The analogous treatment of **54** afforded a Pd^{II} complex (presumably *via* **60**), the structure of which – either **56** or **57** – remained undecided. About at the time these experiments were being carried out, the breakthrough to synthetic corrin complexes as outlined in Figs. 2 and 3 had been achieved; therefore, the work on the synthesis of nonamethyl-corrinates of type **49** by an approach starting from the easily accessible quasi-*A/D* component **42** was abandoned. The immature state at which we had left this project notwithstanding, it had shown that the photochemical decarbonylation approach to corrins might be feasible, as might be a construction of the corrin system from a one single starting material. In retrospect, the ‘synthesis’ of the Pd^{II} complex **49** came near to represent the first example of such a corrin synthesis, since, about two years later, by using the sulfide-contraction method, the *B/C* component **2** was prepared from the monocyclic enamide (compound **39** in Fig. 18 in *Part III*) as the single starting material, such that, in retrospect, all four rings of the nonamethyl-corrin complex **49** can be seen to derive from **39**. Further pursuit of the promising ‘decarbonylation route’ to corrins was abandoned in 1968/69 as the consequence of the advent of the photochemical *A/D*-secocorrin → corrin cycloisomerization. This reaction made the dream of the ‘out-of-one-single-starting-material corrin-synthesis’ become reality in the model series, as well as in the photochemical variant of the synthesis of vitamin B₁₂.

bedingungen und striktem Luftausschluss gelang nach direkt anschliessender Komplexierung die Isolierung des kristallinen Pd-Komplexes **51** in 55% Ausbeute⁷⁰). Bei solchen Ansätzen fielen jeweils auch geringe Mengen (*ca.* 5%) eines monohydroxylierten Komplexes an, dessen Konstitution **58** (Konfiguration unbestimmt) sich aus dem IR- und ¹H-NMR-Spektrum ergab (vgl. *Exper. Teil*). Setzte man **51** in schwach basischer ethanolischer Lösung (Na₂HPO₄-Puffer) bei Raumtemperatur der Luft aus, so bildete sich der gleiche oxidierte Komplex **58**, ebenso wenn man das Perchlorat **51** in (neutraler) ethanolischer Lösung mit KI in das entsprechende Iodid überzuführen versuchte⁷¹). Diese hohe Empfindlichkeit der oxo-präcorrinoiden und oxo-corrinoiden Komplexe machte das Arbeiten mit ihnen recht schwierig; so misslang denn auch die Isolierung des Cyclisierungsproduktes **48** in kristalliner Form. An einem Material, dessen IR- und UV/VIS-Daten für das Vorliegen einer Verbindung der Konstitution **48** sprachen, wurden in orientierenden, IR-spektroskopisch verfolgten Belichtungsexperimenten keinerlei Anzeichen für das Verschwinden der charakteristischen (C=O)-Bande beobachtet. Ein Nichteintritt der photochemischen Decarbonylierung kann hier verschiedenste Gründe haben; einer davon lag in der Möglichkeit, dass die Macroring-Struktur von **48** den beiden Co-tragenden σ -Bindungen eine für den Primärdissoziationsschritt stereoelektronisch ungünstige Anordnung relativ zum konjugierten π -System aufzwingt⁷²). Aus dieser Mutmassung heraus konzentrierten wir uns auf Decarbonylierungsversuche am konformationell flexibleren Seco-Komplex **51**. In der Tat trat bei diesem eine lichtinduzierte Decarbonylierung denn auch prompt ein. Voraussetzung für präparativ brauchbare Ergebnisse solcher Belichtungsansätze (Hg-Hochdrucklampe, Quarzmantel) waren allerdings geringe Substratkonzentrationen und kleine Schichtdicken der Bestrahlungslösung ($\epsilon_{319\text{ nm}}$ 4800!) sowie die Verwendung von CF₃CH₂OH als nicht-reduzierendes Lösungsmittel (in MeOH und EtOH war Ausscheidung von metallischem Pd beobachtet worden). Die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts überraschte: unter den zwei in kristalliner Form isolierten Decarbonylierungsprodukten war der erwartete Pd^{II}-A/B-secocorrin-Komplex **53** nur ein Nebenprodukt; bei dem in *ca.* vierfacher Menge isolierten Hauptprodukt handelte es sich um den ‘Ring-A-invertierten’ Pd-Komplex **54**. Über die Konstitution dieser beiden Komplexe konnte man auf Grund der Übereinstimmungen bzw. charakteristischen Unterschiede in ihren spektralen Daten ziemlich sicher sein: Beide zeigten ein sehr ähnliches, mit der Präsenz eines komplexierten A/B-Secocorrin-Chromophors zu vereinbarendes UV/VIS-Spektrum, und in ihren sonst ebenfalls sehr ähnlichen IR-Spektren unterschieden sie sich nur im (C=N)-Bindung-Streckschwingungsbereich, wo **54** (nebst den Chromophor-Banden) anstelle einer intensiven Imidoester-Bande um

⁷⁰) Im *Exper. Teil* ist auch die Isolierung des metallfreien neutralen Ligand-Systems von **51** in kristalliner Form beschrieben. Die Substanz fiel als ein Gemisch von (vermutlich) zwei Diastereoisomeren und/oder Tautomeren an und war äusserst labil.

⁷¹) Dass die (C=O)-Gruppe von **51** sehr leicht enolisierbar ist, wurde in einem orientierenden Versuch durch Deuterierung nachgewiesen. Zur Frage der auffallend leicht erfolgenden Hydroxylierung beim (Perchlorat \rightarrow Iodid)-Austausch wurden keine weiteren Versuche durchgeführt.

⁷²) Vgl. die Diskussion zur photochemischen Decarbonylierung des bicyclischen dilactams **54** in Fig. 20 im Kap. D des *Teils III* [3]. Die Konfiguration des Pd-Komplexes **51** (vgl. oben) blieb unbestimmt (vermutlich 1,19-*trans*).

1620 cm⁻¹ eine schwache Ketimin-Bande bei 1640 cm⁻¹ aufwies⁷³). Die 'invertierte' Anordnung des Ringes *A* in **54** verriet sich vor allem im ¹H-NMR-Spektrum; dort entsprach der δ -Wert des CH₂-*Multipletts* der EtO-Gruppe (um 3,7 ppm) einer gesättigten Et₂O-Gruppe und nicht jener eines Ethyl-imidoesters (4,33 ppm bei **53**), und die Region der Me-Signale enthielt zusätzlich das *Singulett* einer (sp²-gebundenen) Me-Gruppe bei 2,23 ppm (Ketimin-Me-Gruppe am Ring *A*). Im Übrigen kam man auf die Konstitution (und Konfiguration) des Komplexes **54** vor allem auf Grund einer mechanistischen Betrachtung (Fig. 12, vgl. Formel **59**).

Das nach Abgang von CO (hypothetisch) verbleibende, beidseitig konjugativ stabilisierte Diradikal hat zwei Möglichkeiten des Kollapses: der eine führt zu **53**, der andere nach Rotation um die (Pd–N)-Bindungsachse am Ring *A* zum *A/B-trans* verknüpften Komplex **54**; dass der letztere Reaktionsweg überwiegend beschritten wird, könnte einfachstenfalls sterisch bedingt sein. Im Vergleich zum dissoziativen Verlauf der im *Teil III* [3] (dort Fig. 20) beschriebenen Decarbonylierung des entsprechenden bicyclischen *A/D*-Oxo-Dilactams bedeutete das Ergebnis der photochemischen Decarbonylierung des Pd-Komplexes **51** durchaus einen Fortschritt; das Metall-Ion hatte die ihm zuge dachte Funktion tatsächlich erfüllt, nämlich, das Entweichen der beiden intermediären Radikalpartner aus einem gemeinsamen Molekülverband zu verhindern. Dass dabei das System der Zielverbindung **53** nochmals auszuweichen verstand, war zwar enttäuschend, aber wenigstens eine chemisch interessante Lektion. Ihr erwuchs der Plan, die Decarbonylierung statt am Imidoester-Komplex am entsprechenden (neutralen) Lactam-Komplex zu versuchen; dort sollte eine Ring-*A*-Inversion der oben erörterten Art nicht mehr eintreten. Leider kam man nicht mehr an diesen Test heran; denn der Versuch, den benötigten Lactam-Komplex aus dem Bromid-Komplex **52** auf bewährte Art (vgl. Fig. 3 und 10) durch Thermolyse herzustellen, misslang. Das durch Sublimation von **52** bei 145°/0,001 Torr) erhaltene Reaktionsprodukt war äusserst instabil und eine aus dem Sublimat kristallin isolierte Verbindung besass nach allen spektroskopischen Daten eindeutig nicht die Konstitution des gewünschten Lactam-Komplexes, sondern war vermutlich der hierzu isomere Komplex **55** (vgl. die Daten im *Exper. Teil*).

Mit den geringen Mengen, die wir vom *A/B*-Secocorrin-Komplex **53** gewonnen hatten, liess sich gerade noch dessen Cyclisierbarkeit zu **49** nachweisen. Durch Erhitzen von **53** mit ^tBuOK in ^tBuOH auf ca. 100° gewann man (in spektroskopisch hoher Ausbeute) ein Reaktionsprodukt, dessen UV/VIS- und ¹H-NMR-Spektrum klar das Vorliegen des Nonamethyl-corrin-Pd^{II}-Komplexes **49** anzeigten. Die Verbindung war in diesem orientierend gebliebenen Versuch nicht in kristalliner Form erhalten und deshalb nicht mit der sonst wünschbaren Vollständigkeit charakterisiert worden⁷⁴). *In ihr lag indessen die Zielverbindung einer (präparativ allerdings unergiebigem) Corrin-*

⁷³) Das UV/VIS-Spektrum sowie der (C=C/C=N)-Bindungsbereich im IR-Spektrum von **53** stimmen mit den entsprechenden Daten des (fünf Jahre später dargestellten) Pd(II)-*A/B*-Secocorrin-Komplexes **24** (Fig. 6) weitgehend überein. Die Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen der drei Chromophor-Vinyl-H-Atome sowie vor allem des Methin-H-Atoms an C(19) in den ¹H-NMR-Spektren dieser beiden Pd-Komplexe stützt die Zuordnung der *A/B-trans*-Konfiguration für das Decarbonylierungsprodukt **53** (die *trans*-Konfiguration von **24** steht ausser Zweifel).

⁷⁴) Der nachträglich möglich gewordene Vergleich der UV/VIS- und ¹H-NMR-Daten von **49** mit jenen des später auf dem Wege **24** → **29** (vgl. Fig. 6) bereiteten Heptamethyl-corrin-Pd^{II}-Komplexes **29** bestätigt die Richtigkeit der damals vorgenommenen Konstitutionszuordnung und Annahme der *trans*-Konfiguration für das Cyclisierungsprodukt **49**. Auffallend bleibt die Tatsache, dass der Ringschluss von **53** eine geringere Reaktionstemperatur benötigt als jener von **24**.

*Synthese vor, bei welcher, retrospektiv gesehen, erstmals sich sämtliche vier peripheren Ringe aus einem gemeinsamen Vorläufer herleiten*⁷⁵⁾).

Auch das Hauptprodukt der Decarbonylierungsstufe, der isomere Pd^{II}-Secocorrin-Komplex **54**, ergab beim Erhitzen mit 'BuOK in 'BuOH in hoher Ausbeute ein (diesmal in kristalliner Form isoliertes) Cyclisierungsprodukt. Als mechanistisch naheliegendste Konstitution dieses zu **49** isomeren Komplexes kam vorab **56** in Frage. Hiermit in Übereinstimmung erschien das ¹H-NMR-Spektrum, welches ausschliesslich die Signale von insgesamt 9 Me-Gruppen, 5 CH₂-Gruppen (3 als *Singulette*, 2 als *AB*-Systeme) sowie von einem einzigen Vinyl-H-Atom aufwies. Das UV/VIS-Spektrum (vgl. *Exper. Teil*) verriet deutlich einen im Vergleich zum Corrin-Chromophor unterschiedlichen Chromophor-Typ, und auch die beobachtete hohe Oxidationsempfindlichkeit des Produkts war grundsätzlich mit dieser Konstitution (intracyclische Enamin-Doppelbindung zwischen den Ringen *A* und *D*) vereinbar. Dennoch musste die Strukturfrage (leider) offen gelassen werden, da alle ermittelten Daten im Grunde ebenso gut mit der Formel **57** vereinbar erschienen. Eine Bildung dieses isomeren Komplexes wäre zwar mechanistisch umständlicher, als jene von **56**, aber keineswegs auszuschliessen; die Formel **60** deutet auf einen der möglichen Reaktionswege hin. Vom Gesichtspunkt der relativen Produktstabilität her gesehen, würde man der Struktur **57** eindeutig den Vorzug geben, denn in ihr wäre (im Gegensatz zu **56**) die negative Ligand-Ladung in corrin-ähnlicher Art auf drei N-Zentren verteilt. Von diesem Standpunkt aus stellen sich übrigens Zweifel darüber ein, ob ein Komplex der Konstitution **56** überhaupt in dieser Form anfallen würde: das konjugierte, über die Ringe *B*, *C* und *D* sich erstreckende Triketimin-System wäre hoch elektrophil und müsste deshalb eine entsprechend hohe Tendenz zur Deprotonierung besitzen (z.B. an C(5) oder an der CH₂-Gruppe des Ringes *B*; vgl. z.B. **7** in *Fig. 2*). Es gibt allerdings einen Faktor, der vermutlich einer solchen Deprotonierung entgegenwirken würde, nämlich eine als Folge der strukturell 'hydrochinoiden' Relation zwischen dem (formal ein 'lone pair' tragenden) Ring-*A*-N-atom und den restlichen N-Zentren in deprotoniertem **56** anzunehmende konjugative Destabilisierung⁷⁶⁾. Es scheint somit kaum möglich, argumentativ zwischen den beiden Formeln zu entscheiden. Weitere experimentelle Daten über diese Strukturfrage waren nicht beigebracht worden.

Die hier gegebene Beschreibung der Endstufen des 'alten Weges' zu Corrin-Komplexen beschränkt sich im wesentlichen auf die synthetischen Aspekte der durchgeführten Arbeiten. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse, die wir in Untersuchungen über Detailzuordnungen spektroskopischer Daten und über das chemische Verhalten der dargestellten Corrin-Derivate erbrachten, ist im *Teil V* dieser Reihe enthalten. Dort findet sich auch die Beschreibung jener Modifikation des (*A* → *B*)-Ringschlusses, welche erstmals die Herstellung *metallfreier* Corrine und damit einen Einblick in die chemischen Eigenschaften dieses Ligand-Systems als solches ermöglicht hat.

Experimenteller Teil

Die Organisation des *Exper. Teils* entspricht der Reihenfolge der *Kapitel* und *Figuren* im *allg. Teil*, soweit letztere experimentell durchgeführte Reaktionsstufen behandeln. Es gelten die für den *Exper. Teil* des *Teils II* [2] gemachten allgemeinen Angaben (inkl. Abkürzungen). Insbesondere gilt: UV/VIS-Spektren sind generell in EtOH, IR-Spektren in CHCl₃, und NMR-Spektren (sämtliche sind ¹H-NMR-Spektren, meist 100 MHz) in CDCl₃ aufgenommen, sofern jeweils nichts Anderes vermerkt. Häufig

⁷⁵⁾ Beim 'neuen Weg' zu Corrinen [20] (*Teil VI*) leitet sich Ring *B* vom gleichen monocyclischen Enamid ab, aus welchem Ring *C* der *B/C*-Komponente **2** stammt.

⁷⁶⁾ Dies träfe auch für eine Deprotonierung von **57** an C(5).

vorkommende Abkürzungen: DC: Dünnschichtchromatographie, HV. = Hochvacuum, RV. = Rotationsverdampfer, WV = Wasserstrahlvakuum.

A. Ni^{II}- und Co^{III}-Komplexe des *rac*-7,7,12,12,19-Pentamethylcorrins [10][11]²). Reaktionen in Fig. 2¹). 1 → 2: B/C-Komponente 2. Die Herstellung der B/C-Komponente 2 durch Alkylierung von 1 mit Et₃O · BF₄ ist im Teil II [2] (vgl. dort Exper. Teil, Fig. 13) beschrieben. Für die (C → D)-Kondensation 2 + 3 → 4 (und für alle analogen Kondensationen) wurde der Imidoester 2 immer frisch hergestellt und nach Aufarbeitung mit EtONa/Aktivkohle/*Celite* ohne Destillation direkt verwendet. Als Qualitätskriterium diente jeweils das IR-Spektrum (sehr int. Imidoester-Bande um 1580 und nur geringe Intensität der Lactam-(C=O)-Bande um 1720 cm⁻¹).

Nachstehend ist ein Alkylierungsexperiment beschrieben, bei welchem in Gegenwart von EtN(ⁱPr)₂ (vgl. die Kommentare in [2], Kap. C) gearbeitet wurde⁷⁷).

In einen zuvor bei 120° getrockneten und im trockenen N₂-Strom abgekühlten Kolben (Aufsatz mit Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr) gab man unter N₂ 50 mg (0,39 mmol) frisch über Na destilliertes EtN(ⁱPr)₂ (*Fluka*), 400 mg (1,73 mmol) Lactam 1, 3 ml (4,5 mmol) einer 1,5M Lsg. von frisch hergestelltem Et₃O · BF₄ [44] in CH₂Cl₂ (einmal über P₂O₅ und einmal über K₂CO₃ unter N₂ destilliert) und erhitze die goldgelbe Lsg. 5 Std. unter Rückfluss (Ölbad 50°). Nach Absaugen des Lsgm. i. RV. gab man bei 0° 3,3 ml (6,7 mmol) einer frisch hergestellten 2,05M Lsg. von EtONa in EtOH zu, engte das heterogene Gemisch i. RV. ein, entfernte das EtOH vollständig i. HV. bei 30°, schlammte den Rückstand in Hexan auf, gab 2 Spatelspitzen Aktivkohle zu, und saugte nach 5 Min. unter N₂ durch *Celite* (24 Std. bei 120° getrocknet) in einen zuvor innenseitig alkalisierten⁷⁸) Kolben ab. Da beim Eindampfen des Filtrats ein trüber Rückstand erhalten wurde, wiederholte man die Operation mit Aktivkohle. Man gewann nach 6-stündigem Trocknen i. HV. bei RT. 349 mg (77%) rohen Imidoester 2 als klares, hochviskoses, rotgefärbtes Öl (IR-Spektrum: schwache Lactam-(C=O)-Bande bei 1715, intensive Imidoester-Bande bei 1580 cm⁻¹; vgl. das IR-Spektrum des *O*-Methyl-imidoesters in Fig. 6 im Exper. Teil von [2]). Mit Rohprodukten solcher IR-Qualität waren (C → D)-Kondensationen jeweils erfolgreich.

2 + 3 → 4: (C → D)-(Imidoester–Enamin)-Kondensation. Zu einer Lsg. von 750 mg (3,22 mmol) Enamin-Nitril 3 (vgl. [3], Exper. Teil, Kap. A.6) in ca. 2 ml 2mal i. WV. über NaH bzw. LiAlH₄ frisch destilliertem Diglym⁷⁹) wurden 4,35 ml (3,22 mmol) einer 0,74M Lsg. von EtONa in H₂O-freiem EtOH gegeben und anschliessend i. HV. das EtOH und ca. ein Viertel des Diglyms abgesaugt. Hierauf gab man eine Lsg. von 840 mg (ca. 3,2 mmol) frisch hergestellten 2 (nach C.4 [2] hergestellt, undestilliert) in 2 ml Diglym⁷⁹) zu, wobei das Gemisch sofort eine dunkelgelbe Färbung annahm, und belies 1 Std. bei ca. 40°. UV/VIS-Spektroskopisch verfolgte Vorversuche hatten gezeigt, dass nach dieser Reaktionsdauer die Kondensation beendet war. Sämtliche Operationen wurden unter N₂ durchgeführt, wobei man jeweils bei Öffnung des Reaktionsgefässes den Reaktionsraum dauernd mit N₂ spülte. Nach Impfen der Reaktionslsg. mit einer Spur des aus einem Voransatz gewonnenen, kristallisierten Na-Salzes 4 liess man das Gemisch über Nacht bei ca. 0° stehen, wobei 4 auskristallisierte. Nach Abpipettieren der Mutterlauge wusch man das kristallisierte Material 3mal mit H₂O-freiem Et₂O und einmal mit Hexan: 934 mg hellgelbe Kristalle. Schmp. 230–235°. Aus der Mutterlauge wurden nach Absaugen des Diglyms und Kristallisation des Rückstandes aus Aceton/Hexan weitere 126 mg gelben Kristallisate (Schmp. 220–230°) gewonnen (Ausb. an 4 gesamthaft ca. 70%). Auf solche Weise erhaltenes Material wurde jeweils ohne weitere Reinigung für die unten beschriebenen Komplexierungsansätze verwendet.

Obwohl sich das Produkt als umkristallisierbar erwies, gelang es nicht, eine anal. und spektroskopisch reine Probe zu gewinnen (4 ist extrem hydrolyseempfindlich). Eine 3mal aus Aceton (verlustreich) umkristallisierte, im DC-Test (Alox, Benzol/Et₂O 1:1) als einheitlicher Fleck (vermutlich als freier

⁷⁷) Versuche durchgeführt bei einem Reproduktionsansatz der Kondensation 21 + 2 → 22.

⁷⁸) Vgl. Fussnote 89 in [2].

⁷⁹) Diethylenglykol-dimethyl-ether (*Fluka puriss.*). Der Erfolg der (C → D)-Kondensationen war entscheidend von der guten Qualität dieses Lsgm. abhängig. Die Destillation i. WV. erfolgte jeweils mit zwischengeschalteten KOH-Trockenturm; bei der 1. Destillation (über NaH) wurde jeweils ca. 30% der Gesamtmenge als Vorlauf verworfen, und die Mittelfraktion anschliessend über LiAlH₄ i. WV. unter N₂ redestilliert.

Ligand) wandernde, bei 100°/HV. 20 Std. getrocknete Probe vom Schmp. 241–244° zeigte: UV/VIS (log ϵ -Werte unsicher, Lsgm.-Gehalt?): a) in EtOH (vermutlich Spektrum von neutralem Ligand): 279 (4,40), 388 (4,35), Sch. bei 271 (4,36), 288 (4,34), 302 (4,0), 374 (4,30), 406 (4,30), 432 (4,0), 454 (3,5); Spektrum unverändert nach Zugabe von 1N ethanolischer EtONa-Lsg. (2 Tr. pro 10 ml Messlsg.). b) in EtOH + 2 Tr. (pro 10 ml) 2N HCl (Spektrum *sofort* nach HCl-Zugabe aufgenommen): 278 (4,25), 287 (4,27), 318 (3,74), 334 (3,60), 450 (4,53), Sch. bei 434 (4,47), 468 (4,44); das Spektrum veränderte sich beim Stehenlassen der Messlsg., nach 1 Std. bei RT. zeigte es: 274 (4,35), 317 (3,45), 339 (3,39), 432 (4,49), Sch. bei 415 (4,38), 468 (4,12). IR: u.a. Banden bei 2170s mit schwacher Sch. bei 2195 (vermutlich (CN)-Bande des neutralen, protonierten Liganden), 1638s, 1588s, 1526s, 1490w, 1470s usw.; eine Bande mittlerer Intensität bei 1710 (vermutlich von Aceton) fehlte in dem sonst nahezu identischen IR-Spektrum der sublimierten⁸⁰⁾ Probe. Anal. ber. für C₂₇H₃₆N₅NaO: C 69,06, H 7,73, N 14,91, Na 4,90; gef.: C 68,49, H 8,71, N 13,50, Na 4,07⁸⁰⁾.

Über die spektroskopischen Daten eines in Vorversuchen über den Zn-Komplex gereinigten Materials, das den freien Liganden von **4** enthielt, vgl. *Fussnote 12*. Der Vergleich der UV/VIS-Daten dieses Materials mit jenen des Na-Salzes **4** in EtOH (vgl. oben) weist darauf hin, dass **4** in diesem Lsgm. in hydrolysierten Form (freier neutraler Ligand) vorlag.

4 → **5a**: rac-Nickel(II)-15-cyano-4-ethoxy-7,7,12,12,19-pentamethyl-4,5-secocorrinat-perchlorate (**5a**)²⁾. Lsgn. von 100 mg (ca. 0,21 mmol) des roh kristallisierten Na-Salzes **4** und 110 mg (0,30 mmol) Hexaaquanickel(II)-diperchlorat⁸¹⁾ in je 3 ml H₂O-freiem MeCN wurden gemischt und 15 Min. bei RT. stehen gelassen (rasche Rot-Färbung beim Mischen). Man entfernte das MeCN i. WV. und nahm den Rückstand in H₂O/CH₂Cl₂ auf; dabei ging beim Ausschütteln das Reaktionsprodukt in die CH₂Cl₂-Phase. Nach 3maligem Durchschütteln der CH₂Cl₂-Lsgn. mit 0,1N NaClO₄-Lsg. filtrierte man die vereinigten CH₂Cl₂ Lsgn. durch Baumwollwatte, die man vorher bei 100° getrocknet hatte⁸²⁾. Nach Entfernung des Lsgm. verblieben 125 mg (97%) orange-rotes Öl, dessen Kristallisation aus MeOH/AcOEt in 2 Portionen 104,1 mg (80%) orange-rote Kristalle von **5a** lieferte. Schmp. >230°. Zur Analyse gelangte eine 4mal aus EtOH/AcOEt umkristallisierte Probe (Schmp. (lufttrocken) 233–235°, Zers., im evakuierten Röhrchen) und unmittelbar vor der Verbrennung 24 Std. bei 120°/HV. über P₂O₅ getrocknete Probe: Anal. ber. für C₂₇H₃₆ClN₅NiO₅: C 53,63, H 6,00, Cl 5,86, N 11,58, Ni 9,70; gef.: C 53,57, H 6,07, Cl 6,05, N 11,57, Ni⁸³⁾ 9,82. In einem Voransatz hatte die Analyse einer aus AcOEt/MeOH umkristallisierten, bei 40°/HV. 15 Std. getrockneten Probe folgende Werte ergeben⁸⁴⁾: ber. für C₂₇H₃₆ClN₅NiO₅·H₂O: C 52,07, H 6,15, N 11,25, Ni 9,43; gef.: C 52,10, H 6,20, N 11,23, Ni 9,02. Von dieser 1 mol Kristallwasser enthaltenden Probe stammen die Mol.-Gewichtsbestimmung, das in *Fig. 13* abgebildete UV/VIS-Spektrum, sowie das in [21] S. 314 sowie in [11] S. 309 reproduzierte NMR-Spektrum (Varian A-60 MHz). Das in *Fig. 14* abgebildete NMR-Spektrum stammt von einer 3mal aus AcOEt/EtOH umkristallisierten (Schmp. (lufttrocken) 239–242°, Zers.) und anschliessend 24 Std. bei 120°/HV. über P₂O₅ getrockneten Probe (Schmp. 234–236°, Zers. im offenen Röhrchen). UV/VIS: 294 (4,27), 303 (4,09), 362 (3,61), 427 (4,11), Sch. bei 295 (4,21), 276 (4,09), log ϵ (856 nm) = 2,91⁸⁵⁾, vgl. *Fig. 13*. IR: 3160w (H₂O), 2210s (CN), 1633s, 1585s, 1530s, 1478s usw.; intensive ClO₄⁻-Bande um 1090, vgl. *Fig. 4* in [11], S. 311. ¹H-NMR: 0,89 (s, 3 H); 1,18 (s, 3 H); 1,20 (s, 3 H); 1,35 (s, 2 Me); 1,45 (t, J = 7, MeCH₂O); 1,9–2,4 (m, 4 H); 2,66 (s, 2 H); 2,75–3,4 (m, 6 H); 4,20–4,65 (5 H, m von H–C(1)) um

⁸⁰⁾ Nach fraktionierender Sublimation bei 200°/0,01 Torr: gef. C 68,45, H 8,24, N 14,76, Na 4,54%; der Na-Gehalt wurde aus dem Verbrennungsrückstand berechnet.

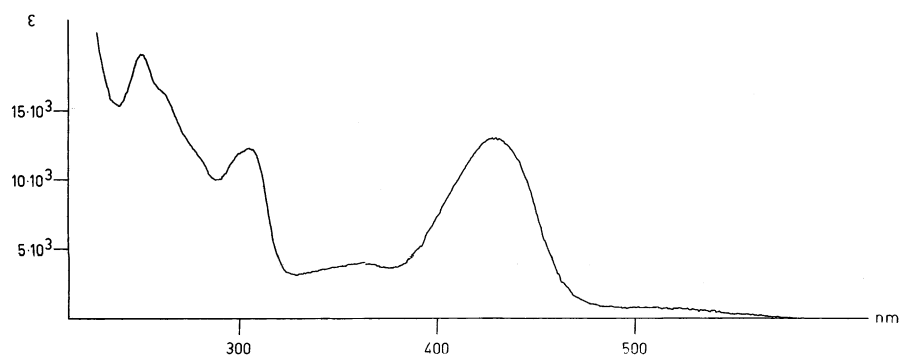
⁸¹⁾ Bei den anfänglich durchgeführten Versuchen wurde mit gleichem Erfolg H₂O-freies Ni(ClO₄)₂-Diperchlorat in H₂O-freiem MeCN verwendet¹⁵⁾.

⁸²⁾ Zur Trocknung von Lsgn. corrinoider Metall-Komplexe wurden grundsätzlich nicht die sonst üblichen Trocknungssalze (wie z.B. NaHSO₄) verwendet um Komplikationen durch Anion-Austausch von vornherein zu vermeiden. Als Ersatzoperation wurden jeweils die org. Lsgn. durch vorher bei ca. 100° getrocknete Baumwollwatte filtrierte.

⁸³⁾ Rückstand der (C,H)-Bestimmung als NiO berechnet, bei Co-Komplexen als CoO.

⁸⁴⁾ Wir verdanken diese Bestimmung Herrn W. Pardospieck, mikroanalytisches Laboratorium der (vormals) Ciba AG, Basel.

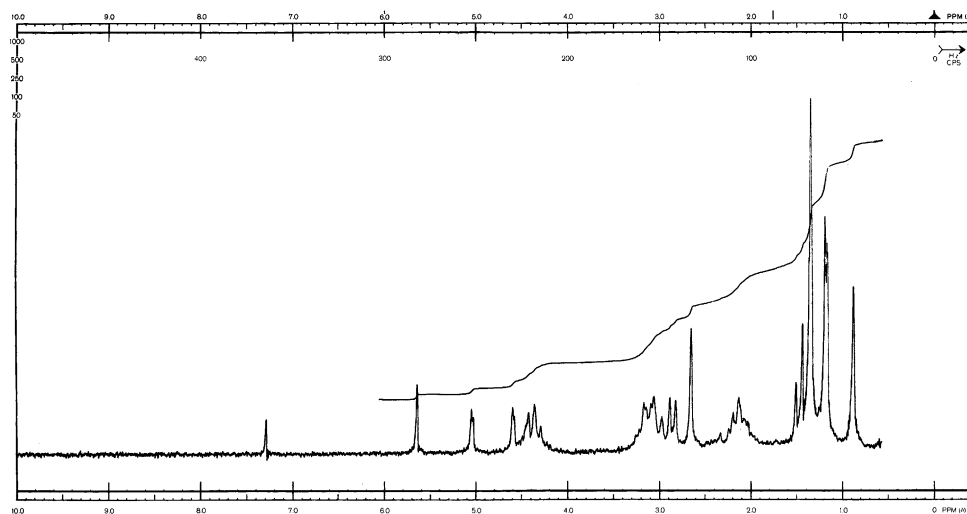
⁸⁵⁾ In einer Messung mit 7fach höherer Substrat-Konzentration (c = 0,33, 1 mmol) bestimmt.

Fig. 13. UV/VIS-Spektrum von **5a** in EtOH

4,4 ppm überlagert durch q von MeCH_2O), d von exo-CH) bei 4,60 ppm, $J \approx 2$); 5,04 (d , $J \approx 2$, endo-CH); 5,64 (s , 1 H); vgl. Fig. 14, sowie Fig. 2 in [11], S. 309). Mol.-Gew. (in MeOH bei 30°; $c = 0,011$ bzw. 0,023 M): gef.: 318 bzw. $348 \pm \text{ca. } 15$ (ber.: 623:2 (= 311,6), unter Annahme voller Dissoziation der Ionen).

Eine Kristallprobe von **5a** aus dieser Versuchsreihe wurde von Dobler und Dunitz [14b] der Röntgen-Strukturanalyse unterworfen. Die Verbindung wurde in mehreren Kristallmodifikationen erhalten; die kristallographische Charakterisierung dieser Modifikationen ist in [14b] (S. 90–91) beschrieben.

5a \rightarrow **5b**: Eine Lsg. von 50 mg (0,083 mmol) **5a** in 2,5 ml 96proz. EtOH wurde mit 50 mg (0,77 mmol) fein pulverisiertem KCl versetzt und die Aufschlämmung 24 Std. bei RT. gerührt. Hierauf filtrierte man von Festkörper ab und wusch mit CH_2Cl_2 nach. Nach Absaugen des Lsgm. und Wiederaufnahme des Rückstandes in CH_2Cl_2 wurde nochmals filtriert. Kristallisation aus EtOH/AcOEt ergab in 2 Portionen, 28 + 11 mg (90%), hellorange Kristalle (Schmp. ca. 170° (Zers.)). Da beim Trocknen der Kristalle bei 130°/HV. die Substanz sich veränderte (vermutlich Lactam-Bildung unter Abspaltung von EtCl,

Fig. 14. ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz) von **5a** in CDCl_3

nachgewiesen durch Pyrolyse im MS), wurden die Spektren von luftgetrockneten Proben bestimmt⁸⁶⁾. IR: im Bereich 1700–1130 cm⁻¹ mit Spektrum von **5a** identisch; anstelle der breiten und intensiven ClO₄⁻-Bande um 1090 scharfe Banden mittlerer Intensität bei 1120 und 1082 nebst Sch. bei 1110 und 1095 cm⁻¹. NMR: sehr ähnlich mit Spektrum von **5a**, die Signale der allylischen H-Atome jedoch besser aufgelöst; vgl. den Bereich 2,4–3,6 ppm in Fig. 18,a (Cyclisierungsversuche in deuteriertem Medium).

Ein in einem orientierenden Versuch nach Chromatographie an neutralem Alox kristallin isoliertes Pyrolyseprodukt von **5b** (130°/0,01 Torr/3,5 Std., Ausb. ca. 50%) zeigte: UV/VIS: 255 (4,39), 283 (4,09), 313 (3,97), 319 (3,96), 348 (3,73), 363 (3,70), 447 (3,96). IR: 2205m, 1625m, 1604s, 1588s, 1532s, 1480s usw. Nach dem NMR-Spektrum (3 Vinyl-H-Atom-Signale bei 5,43, 5,41, 4,40; 5 Me-Signale bei 0,87, 1,17, 1,23, 1,30, 1,36) und den Werten der Verbrennungsanalyse war die Probe (Secocorrin-lactam Komplex?) vermutlich nicht rein.

5a → **6a**: rac-Nickel(II)-15-cyano-7,7,12,12,19-pentamethylcorrin-perchlorat (**6a**)²⁾. In fein pulverisiertem Zustand 15 Std. bei 125°/HV wurden 460 mg (0,76 mmol) getrocknetes **5a** bei Rückflusstemperatur unter N₂ in 60 ml H₂O-freiem t-BuOH gelöst. Zu der noch heissen Lsg. gab man 12 ml (7,9 mmol) einer 0,66N Lsg. von t-BuOK in t-BuOH (Ausschluss von Luft-O₂) und erhitzte anschliessend das sich dunkelbraun färbende Gemisch 1 Std. am Rückfluss. Zur Aufarbeitung goss man auf eiskalte, ca. 0,1N wässr. HClO₄ und extrahierte das Cyclisierungsprodukt mit CH₂Cl₂ (Filtration der Lsg. durch vorgetrocknete Baumwollwatte⁸²⁾). Kristallisation des Rohprodukts (450 mg) aus MeOH lieferte in 2 Portionen (342 + 58 mg) bräunlich-gelbe Kristalle. Schmp. beider Fraktionen 170–174°, nach Trocknung des vereinigten Materials bei 150°/HV. während 3 Tagen: 376 mg (88%), Schmp. 172–175°. Zur Charakterisierung wurde 3mal aus MeOH/AcOEt umkristallisiert (Schmp. der luftgetrockneten Probe 175–180°); die Analysenprobe wurde unmittelbar vor dem Verbrennen 24 Std. bei 130°/HV. über P₂O₅ getrocknet: UV/VIS: 271 (3,91), 302 (4,34), 440 (4,23), Sch. bei 240 (4,23), 315 (4,24), 325 (4,00), vgl. Fig. 15. IR: 2213m, 1638w, 1614w, 1593s, 1565m, 1508s, 1490m usw., vgl. Fig. 16 (gleich getrocknete Probe wie Verbrennungsanalyse). ¹H-NMR (in CF₃COOH⁸⁷⁾): 1,38, 1,46, 1,48, 1,54 (4s, 5 Me); 1,9–2,6 (m, CH₂(2), CH₂(18)); 3,27 (s, CH₂(8), Ring B), 3,37 (s, CH₂(13), Ring C), 3,2–3,7 (CH₂(3), CH₂(17) im Untergrund) (insgesamt 8 H); 4,33 (t-artiges m, J ≈ 5, HC(1)); 6,17, 6,38 (2s, H–C(5), H–C(10)); vgl. Fig. 17. Das NMR-Spektrum von **6a** in CDCl₃ war jenem von **6b** (s. dort) sehr ähnlich; in diesem Lsgm. treten die Signale der Ring-B/Ring-C-CH₂-H-Atome nicht getrennt auf wie in CF₃COOH. Anal. ber. für C₂₅H₃₀ClN₅NiO₄: C 53,74, H 5,41, Cl 6,35, N 12,54, Ni 10,51; gef.: C 53,73, H 5,53, Cl 6,42, N 12,59, Ni⁸³⁾ 10,46.

5a → **6b**: rac-Nickel(II)-15-cyano-7,7,12,12,19-pentamethylcorrin-chlorid (**6b**)²⁾. Das ausgehend von 1,00 g **5a** auf die oben beschriebene Weise (150 ml t-BuOH + 25 ml 0,66N t-BuOK in t-BuOH) erhaltene Gemisch wurde anstelle der Aufarbeitung mit HClO₄ i. WV. bis auf wenige ml Volumen eingeeengt. Hierauf nahm man in CH₂Cl₂ auf, schüttelte die Lsg. vorerst 3mal mit eiskaltem dest. H₂O (vorgängige Spülung der Phasen mit N₂), anschliessend mit überschüssiger Menge 2N HCl (Farbwechsel dunkelbraun → hellgelb) und schliesslich 2mal mit ges. NaCl-Lsg. Nach Filtration durch vorgetrocknete Baumwollwatte⁸²⁾ und Entfernung des Lsgm. i. RV. kristallisierte man den Rückstand (850 mg) aus MeOH/AcOEt: 697 mg (86%) bräunlich-gelbe Kristalle (IR- und UV/VIS-Spektrum nahezu gleich wie die Spektren der Analysenproben). Zur Analyse und Charakterisierung waren in anderen Ansätzen Proben gelangt, die 5mal aus MeOH/AcOEt umkristallisiert worden waren. Verhalten solcher (luftgetrockener) Proben bei der Schmp.-Bestimmung: im offenen Röhrchen Zers. bei ca. 150° unter Aufschäumen; im evakuierten Röhrchen Zers. um 210° nach Veränderung um 150–160°, Verhalten von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig. Dies entspricht der Eigenschaft von **6b**, bei erhöhter Temp. HCl abzuspalten unter (teilweiser) Bildung des deprotonierten Neutralkomplexes **7** (spektroskopisch nachgewiesen nach 'Trocknung' einer Probe bei 140°, HV., 48 Std.). Deshalb gelang es nicht, durch Trocknung eine von Kristall-Lsgm. freie Analysen-Probe zu erhalten. UV/VIS: identisch mit dem

⁸⁶⁾ Vor Aufnahme solcher Spektren wurde zwecks Entfernung des Kristall-Lsgm. das CHCl₃ bzw. CDCl₃ der Messlsgn. mit trockenem N₂ abgeblasen, danach wieder ersetzt und diese Operation mehrmals wiederholt.

⁸⁷⁾ Über zusätzliche experimentelle Befunde, welche die Signalzuordnung stützen, vgl. [23] und Teil V dieser Reihe.

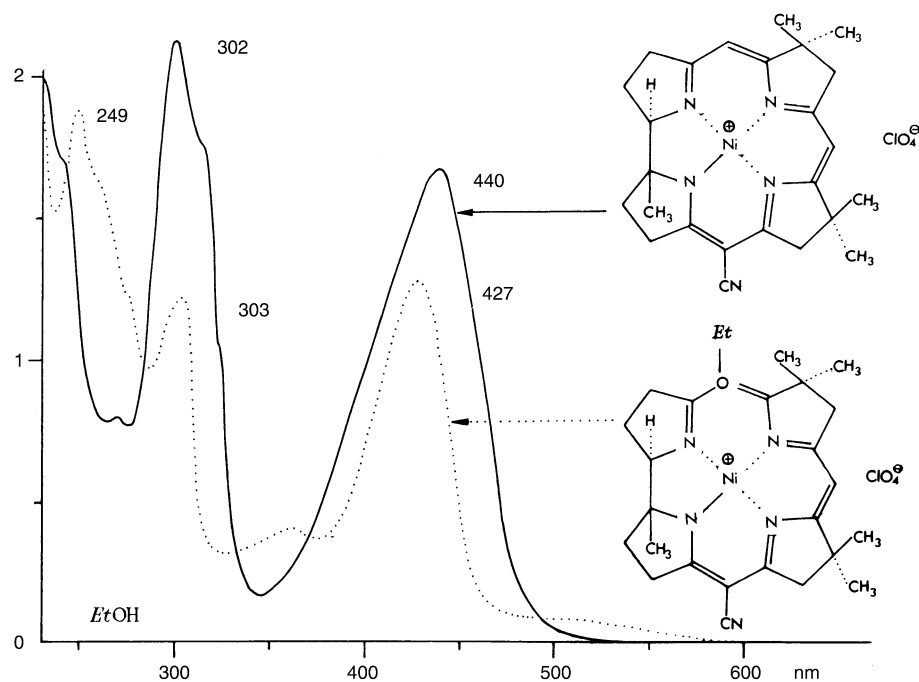


Fig. 15. Vergleich der UV/VIS-Spektren von **6a** und **5a** in EtOH (vgl. Fig. 3 in [11])

Spektrum von **6a**. UV/VIS (EtOH ($c = 0,149$ mg/10 ml) + 8 Tr. 1*N* EtONa in EtOH): identisch mit dem unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Spektrum von **7**. IR: im Bereich $1650 - 1110$ cm^{-1} nahezu identisch mit IR-Spektrum von **6a**, fehlende ClO_4^- -Bande um 1085 , keine $(\text{C}=\text{O})$ -Bande um 1720 (kein AcOEt), jedoch OH-Banden bei $3620, 3340$ ($\text{H}_2\text{O} + \text{MeOH}$). $^1\text{H-NMR}^{86}$: $1,30, 1,39, 1,42, 1,50, 1,90$ (5 teilweise überlagerte *s*, 5 Me); $1,9 - 2,7$ (*m*, $\text{CH}_2(2), \text{CH}_2(18)$); $3,15 - 3,65$ (überlagerte *m*, $\text{CH}_2(3), \text{CH}_2(8), \text{CH}_2(13), \text{CH}_2(17)$); $4,25 - 4,70$ (*m*, $\text{H}-\text{C}(1)$); $6,14, 6,49$ (2*s*, $\text{H}-\text{C}(5), \text{H}-\text{C}(10)$); dieses Spektrum ist in [10] sowie in [11], S. 311, reproduziert. Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_5\text{Ni} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$ (bzw. $2 \text{CH}_3\text{OH}$): C $57,30$ ($56,28$), H $6,66$ ($7,00$), Cl $6,52$ ($6,15$), N $12,88$ ($12,15$); gef. (bei RT. luftgetrocknete Probe): C $56,56$, H $6,75$, Cl $6,27$, N $12,66$.

Zur Röntgen-Strukturanalyse (vgl. [14a]) gelangte eine aus nicht speziell getrocknetem MeOH/AcOMe kristallisierte, lufttrockene Probe; diese enthielt nach dem NMR-Spektrum (in CDCl_3) ca. $1,5$ Mol.-Äquiv. Kristall-MeOH (*m* der allylischen CH_2 -Gruppen durch scharfes Me-*s* von MeOH bei $3,40$ ppm überlagert).

6a + (**7**) \rightarrow **6b**: Umwandlung von **6a** in das Chlorid **6b** via **7**. Eine Lsg. von 208 mg **6a** (24 Std. bei $150^\circ/\text{HV}$. getrocknet) in CH_2Cl_2 wurde in einem Scheidetrichter unter N_2 mit eiskalter, vorgängig mit N_2 gespülter $0,1\text{N}$ NaOH einige Min. geschüttelt, wobei die Farbe der CH_2Cl_2 -Lsg. rasch von hellgelb nach dunkelbraun wechselte (Deprotonierung zu **7**). Hierauf wurde die CH_2Cl_2 -Phase vorerst 2mal mit eiskaltem, vorgängig ebenfalls mit N_2 gespültem, dest. H_2O gewaschen und anschliessend mit $0,1\text{N}$ HCl durchgeschüttelt; dabei trat wieder ein Farbwechsel zu hellgelb ein (Protonierung von **7** zu **6b**). Nach 2maligem Waschen mit ges. NaCl-Lsg. und Filtration durch Watte⁸²) entfernte man das Lsgm. i. WV. und kristallisierte den Rückstand aus MeOH: $142 + 30$ mg **6b**, 165 mg (90%) nach 15-stündigem Trocknen bei $120^\circ/\text{HV}$. (Zers. bei ca. 140°).

5a \rightarrow **6a**: (A \rightarrow B)-Cyclisierung in $^i\text{BuOD}$. a) Rückgewinnung von partiell deuteriertem Edukt **5a** bzw. **5b**. Getrocknetes **5a** (150 mg, $0,248$ mmol) wurde in $2,0$ ml H_2O -freiem Pyridin gelöst und unter N_2 und

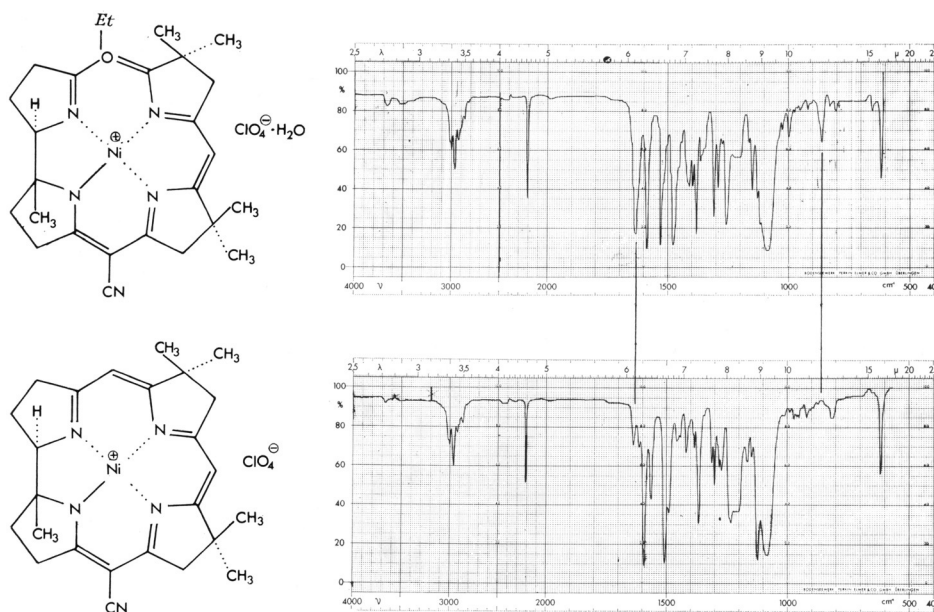
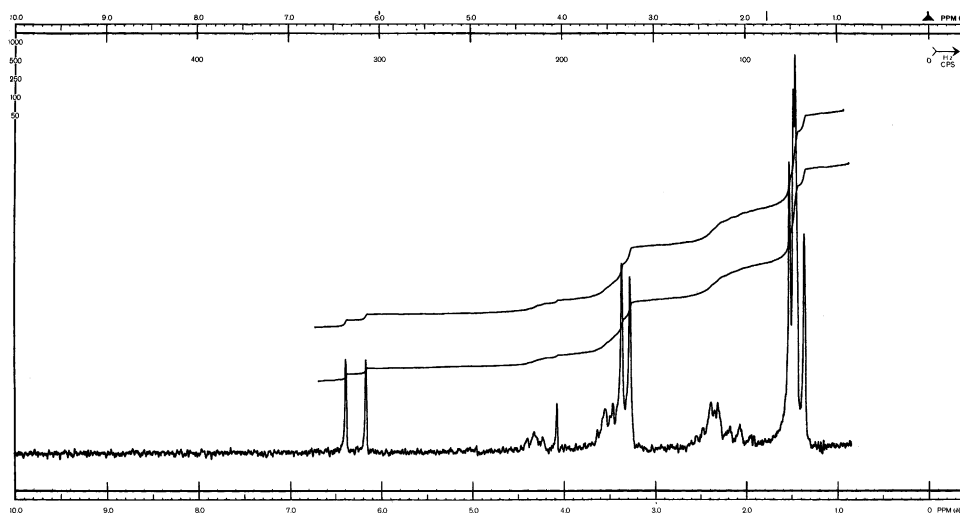


Fig. 16. Vergleich der IR-Spektren von **6a** und **5a** in CHCl₃ (vgl. Fig. 4 in [11])

Rühren mit 1,5 ml (1,65 mmol) einer 1,1N Lsg. von ^tBuOK in ^tBuOD⁸⁸) versetzt, wobei sofort Dunkelfärbung der Lsg. eintrat. Nach ca. 5 Min. Rühren bei RT. wurde mit schwerem Wasser (ca. 99%ig) versetzt und durchgeschüttelt, wobei die dunkle Farbe (des deprotonierten Materials) der hellorangen Farbe des secocorrinoiden Edukt-Komplexes wich. Man nahm hierauf in CH₂Cl₂ auf, wusch mit verd. wässr. HClO₄ durch, und kristallisierte nach Filtration der Lsg. durch vorgetrocknete Watte⁸²) und Absaugen des Lsgm. den Rückstand aus MeOH/AcOEt: 122 mg (partiell deuteriertes) **5a** als orangefarbene Kristalle⁸⁹). Von diesem Material wurden 100 mg auf die oben für **5a** → **5b** beschriebene Weise (5 ml EtOH, 100 mg KCl, 24 Std., RT.) in **5b** umgewandelt, wobei nach Kristallisation aus MeOH/AcOEt 85 mg helloranges, lufttrockenes Material isoliert wurden. Vor Aufnahme des NMR-Spektrums wurde die Probe zwecks Entfernung von eventuell vorhandenem Kristall-Lsgm. wiederholt in CHCl₃ gelöst, und dieses anschliessend jeweils mit N₂ abgeblasen⁸⁶). Das NMR-Spektrum in CDCl₃ war mit Ausnahme der Region der peripheren CH₂-Gruppen mit dem in Fig. 14 abgebildeten Spektrum von **5a** nahezu identisch. In Fig. 18, a, ist das Spektrum des hier erhaltenen, partiell deuterierten Chlorid-Komplexes **5b** und in Fig. 18, b, das Spektrum von undeuteriertem **5b** reproduziert. Die Intensität der Signale in der Region der allylischen CH₂-H-Atome im Spektrum des partiell deuterierten Komplexes entspricht ca. 4,5–5 statt der 8 H-Atome im Spektrum des undeuterierten Komplexes; als Integrationsstandard diente Signalgruppe in der Region 4,2–4,8 ppm (= 4,0 H). Praktisch völlig verschwunden sind die beiden Zentralsignale des AB-Systems um 2,88 ppm (Fig. 18, b), die vermutlich der CH₂-Gruppe des Ringes B entsprechen (vgl. die Diastereotopie dieser CH₂-H-Atome im Strukturbild der Fig. 2, b). Die Intensität

⁸⁸) ^tBuOD hergestellt nach [45], D-Gehalt 97 ± ca. 1%.

⁸⁹) In einem analog durchgeführten Vorversuch nach UV/VIS-, IR- und ¹H-NMR-Spektrum als (partiell deuteriertes) Edukt identifiziert. Nach DC-Analyse enthielt die Mutterlauge der Kristallisation von **5a** im oben beschriebenen Ansatz neben Edukt auch bereits das Cyclisierungsprodukt **6a**. Die umständliche Überführung des partiell deuterierten Edukts **5a** in den Chlorid-Komplex **5b** wurde deswegen durchgeführt, weil im NMR-Spektrum von **5b** die Region der allylischen CH₂-Signale besser aufgelöst war als im Spektrum von **5a**.

Fig. 17. ^1H -NMR-Spektrum von **6a** in CF_3COOH

der restlichen CH_2 -Signale in Fig. 18, a, ist gegenüber Fig. 18, b, um ca. 20% reduziert; das s bei 2,63 ppm stammt vermutlich von der Ring-C- CH_2 -Gruppe.

b) *Isolierung von peripher polydeutertem 6c.* Komplex **5a** (30 mg, 0,05 mmol) wurde (wie oben beschrieben) in 4 ml H_2O -freiem 'BuOD (96% D^{88}) mit 2,5 ml (1,0 mmol) einer 0,4N Lsg. von 'BuOK in 'BuOD⁸⁸) durch 1,5-stündiges Erhitzen am Rückfluss (unter N_2) cyclisiert. Zur Aufarbeitung wurde in der Kälte 2 ml 1N D_2SO_4 in D_2O (99%) zum Gemisch pipettiert (Farbumschlag nach hellgelb), hierauf in CH_2Cl_2 aufgenommen, einmal mit salzfreiem H_2O , dann einmal mit konz. wässr. NaClO_4 -Lsg., dann nochmals mit H_2O gewaschen, durch Watte filtriert⁸²), und das Lsgm. i. WV. entfernt. Nach Kristallisation des Rückstandes aus MeOH/AcOEt: 23,5 mg (86%) lufttrockenes Kristallinat von **6c**. Zur Aufnahme des NMR-Spektrums wurde eventuell vorhandenes Kristall-Lsgm. durch 2maliges Abblasen von CHCl_3 ⁸⁶) entfernt. NMR in CF_3COOH (100 MHz): In den Bereichen 1,2–1,7 (Me-Gruppen), 4,1–4,4 (H-C(1)) und 6,1–6,5 ppm (Chromophor-H-Atome) nahezu identisch mit dem in NMR Spektrum von **6a**; breite, nicht aufgelöste Restsignal-Gruppe im Bereich 3,0–3,7 ppm (allylische CH_2 -Gruppen) in der Intensität nur noch ca. 1–1,5 H-Atomen entsprechend; *m* der beiden gesättigten CH_2 -Gruppen (C(2) und C(18)) bei 1,8–2,6 ppm (4 H); NMR in CF_3COOD (100 MHz; Zeitspanne zwischen Auflösen und Aufnahme ca. 15 Min. bei RT.): Spektrum sehr ähnlich wie in undeutierter CF_3COOH mit Ausnahme der Vinyl-H-Atom-Region: *s*-Signale der Chromophor-H-Atome um 6,17 und 6,38 nahezu völlig verschwunden (Deuterierung durch CF_3COOD).

6b \rightarrow **7**⁹⁰): *Charakterisierung von rac-Nickel(II)-8,9-didehydro-7,7,12,12,19-pentamethyl-22H,23H-corrinat (7).* Eine Lsg. von 45,7 mg **6b** in 20 ml CH_2Cl_2 wurde unter N_2 in Scheidetrichtern 2mal mit je ca. 20 ml 1N wässr. KOH⁹¹) kurz geschüttelt (orange \rightarrow braun), die org. Phase einmal mit dest. H_2O gewaschen, durch Watte⁸²) filtriert und eingengt. Die Kristallisation des Rückstandes aus CHCl_3 /Hexan lieferte 40,6 mg (96%) dunkelbraune Kristalle; diese wurden noch 2mal aus gleichem Lsgm.-Gemisch umkristallisiert und 24 Std. bei RT./HV. getrocknet (36,8 mg, 87%). Zur Analyse und Charakterisierung gelangten 3mal aus CHCl_3 /AcOEt umkristallisierte Proben: UV/VIS (in Cyclohexan; Probe durch 36stündiges Schütteln bei RT. gelöst; 0,171 mg in 10 ml): 291 (4,47), 441 (4,04), Sch. bei 232 (4,32), 240

⁹⁰) Mitbearbeitet von Dr. D. Bormann.

⁹¹) Hergestellt durch Auflösen von (gewogenem) festem KOH in ausgekochtem und unter N_2 abgekühltem (salzfreiem) H_2O .

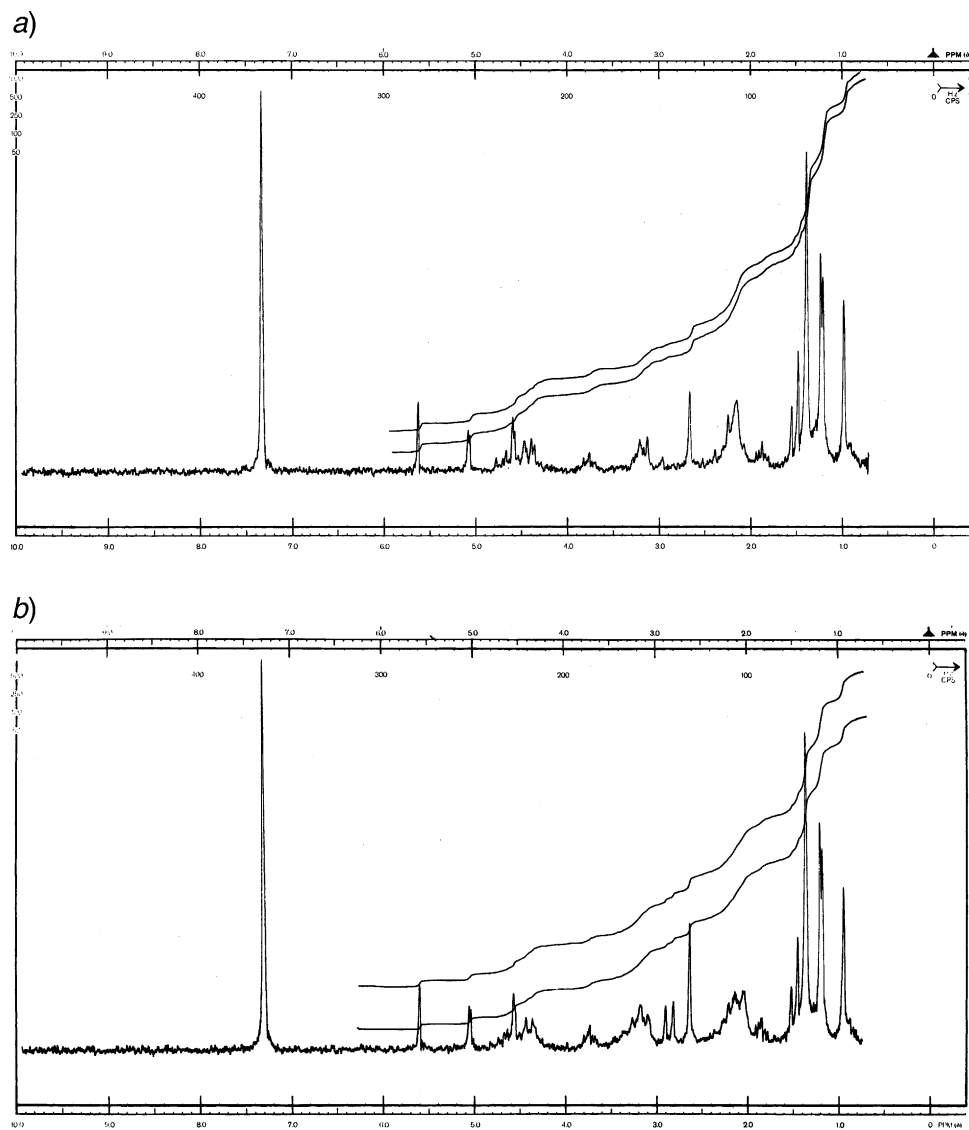
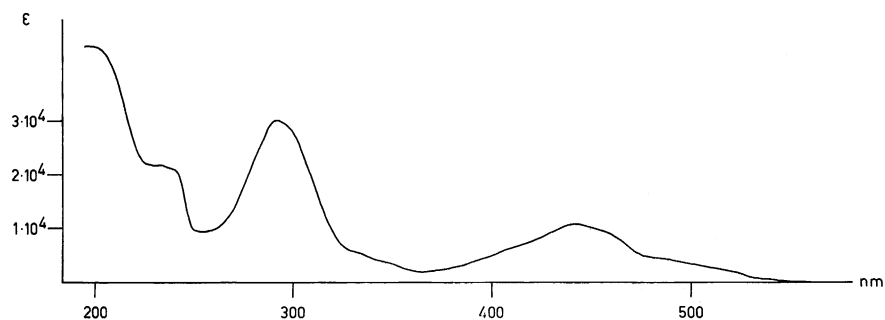
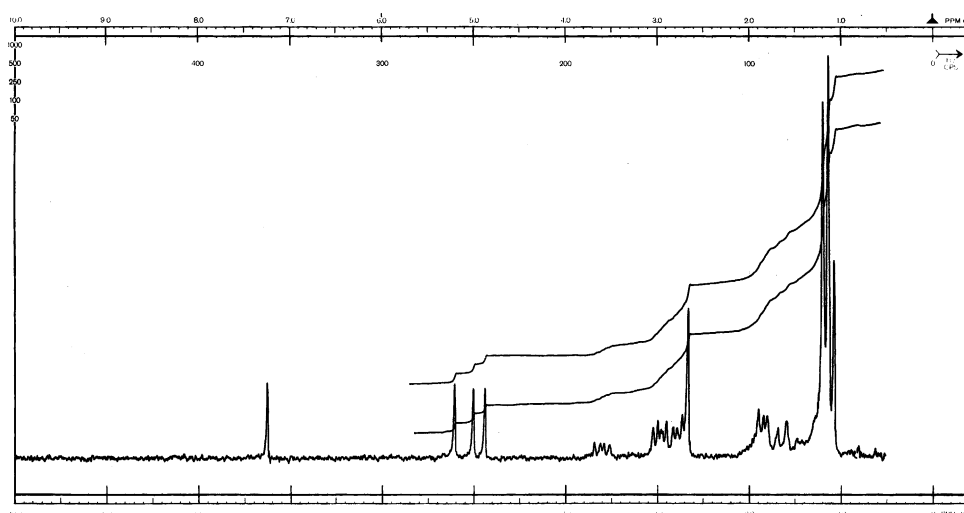


Fig. 18. a) ^1H -NMR-Spektrum von partiell deuteriertem **5b** in CDCl_3 . b) ^1H -NMR-Spektrum von **5b** in CDCl_3 .

(4,31), 333 (3,74), 350 (3,54), 458 (3,93), 490 (3,61), 520 (3,38); vgl. Fig. 19 (Verbindung möglicherweise assoziiert). UV/VIS (in EtOH): nahezu identisch mit UV/VIS-Spektrum von **6a** (Fig. 15), demnach wird **7** ($c=0,141$ mg in 10 ml) in EtOH protoniert. UV/VIS (in EtOH + 0,1 ml 1,5N ethanolische Lsg. von EtONa pro 10 ml Messlsg. und 0,117 mg **7**): 236 (4,33), 290/297 (4,39) 435 (3,96), Sch. bei 347 (3,63), 395 (3,68), 490 (3,53), 520 (3,27); Spektrum nahezu unverändert bei Zugabe von doppelter bzw. vierfacher Menge EtONa. IR (Probe 15 Std. bei 160°/HV. getrocknet): 2190s, 1663w, 1594s, 1578s, 1525s, 1485s usw. ^1H -NMR (100 MHz; Probe 18 Std. bei RT./HV. getrocknet): 1,07, 1,14, 1,19 (3s, 5 Me); 1,4–2,1 (*m*, ca.

Fig. 19. UV/VIS-Spektrum von **7** in Cyclohexan

6 H, CH₂(2), CH₂(18), gemischt mit Fremdsignalen, vermutlich H–C(20)); 2,65–3,05 (*m*, 3, allylische CH₂, mit *s* von CH₂(13), Ring C, bei 2,66); 3,60 (*dd*, *J* ≈ 6 und 3, H–C(1)); 4,88, 5,01, 5,21 (3*s*, je 1 Chromophor-H-Atom); vgl. Fig. 20 (vgl. auch Fig. 6 in [11], S. 312). ¹H-NMR (CF₃COOH): identisch mit Spektrum von **6a** (Fig. 17). ¹H-NMR (CF₃COOD): identisch mit Spektrum von **6a** mit folgenden Ausnahmen: *s* von CH₂ bei 3,27 ppm, in seiner Intensität gegenüber dem *s* von CH₂ bei 3,37 um ca. 50% reduziert⁹²) und sukzessive Abnahme der Intensität der Vinyl-H-Signale (6,17 rascher als 6,38 ppm). MS (170°): 460 (4), 459 (12, *M*^{+/60}Ni), 458 (10), 457 (24, *M*^{+/58}Ni), 445 (14), 444 (45, [*M*⁶⁰Ni – CH₃]⁺), 443 (32), 442 (100, [*M*⁵⁸Ni – Me]⁺), 426 (7, [*M*⁵⁸Ni – CH₃ – CH₄]⁺), 414 (7), 413 (5), 412 (15, [*M*⁵⁸Ni – 3 CH₃]⁺), 397 (5, [*M*⁵⁸Ni – 4 CH₃]⁺), 396 (6), 228,5 (8, [*M*₂⁵⁸Ni]⁺), 213,5 (9). Anal. ber. für C₂₅H₂₉N₅Ni (bzw. C₂₅H₂₉N₅Ni · H₂O): C 65,53 (63,05), H 6,38 (6,43), N 15,29 (14,75), Ni 12,81 (12,36); gef. (Probe

Fig. 20. ¹H-NMR-Spektrum von **7** in CDCl₃

⁹²) Das CH₂-s bei 3,27 ppm fehlt im NMR-Spektrum des 8,8-Dideutero-Derivats von **6a** (vgl. [23] und Teil V); diese Beobachtung legt die Lage der exo(macro)cyclischen (C=C)-Bindung in **7** fest.

15 Std. bei 120°/HV. getrocknet): C 63,46, H 6,09, N 14,73, Ni⁸³) 12,45; gef. (Probe zusätzlich 24 Std. bei 130°/HV. über P₂O₅ getrocknet): C 65,00, H 6,51, N 15,04, Ni⁸³) 12,56. Mol.-Gew. (in CH₂Cl₂; *c* = 6,318 mg pro g Lsgm.; Probe 15 Std. bei 120°/HV. getrocknet): gef.: 468 (ber.: 458).

5a → 7: Isolierung von 7 aus der Cyclisierung von 5a in Vorversuchen. Getrocknetes **5a** (50 mg) wurde auf die oben für **5a** → **6a** beschriebene Weise cyclisiert. Nach einstündigem Erhitzen wurde das Gemisch anstelle der Aufarbeitung mit HClO₄ unter N₂ in CH₂Cl₂ aufgenommen und die Lsg. 3mal mit salzfreiem H₂O gewaschen (N₂-Spülung des Scheidetrichters). Nach Filtration durch Watte⁸²), Absaugen des Lsgm. und Kristallisation des vorerst öligen, dunkelbraunen Rückstandes (38 mg) aus CH₂Cl₂/AcOEt isolierte man 24,5 mg (65%) braunschwarze Kristalle von **7**, Schmp. > 300°. Mit einem auf diese Weise gewonnenen Material waren alle Vorcharakterisierungen von **7** (UV/VIS-, IR- und NMR-Spektrum) durchgeführt worden.

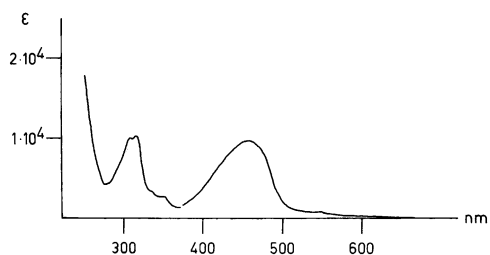
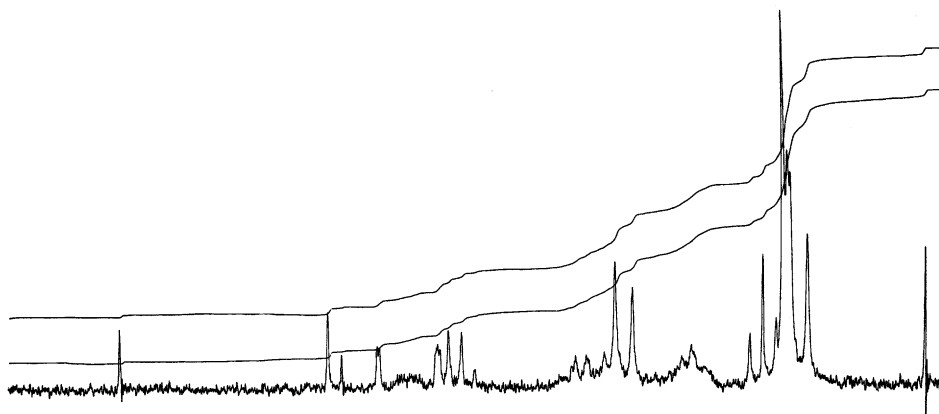
Reaktionen in Fig. 3¹). 4 → 9: *rac-Dicyano-Co^{III}-15-cyano-4-ethoxy-7,7,12,12,19-pentamethyl-4,5-seccorinat (9)*. Eine Lsg. von 500 mg (1,06 mmol) roh kristallisiertem **4** in 20 ml EtOH wurde unter Rühren mit einer Lsg. von 428 mg (1,17 mmol) Hexaaqua-Co^{II}-perchlorat in 20 ml H₂O versetzt, wobei sich momentan ein brauner Niederschlag bildete. Nach Zugabe von 345 mg (5,28 mmol) KCN rührte man unter Luftzutritt während 30 Min., setzte dann 40 ml CH₂Cl₂ zu, und rührte das Gemisch weitere 10 Min., wobei sich der braune Co-Komplex in der org. Phase löste. Man extrahierte die wässr. Phase insgesamt 3mal mit CH₂Cl₂, filtrierte die Lsgn. durch Watte⁸²), entfernte das CH₂Cl₂ i. RV. und chromatographierte den dunkelbraunen, amorphen Rückstand (680 mg) an 70 g basischem Alox (Akt. I, aufgezogen in CH₂Cl₂): AcOEt/MeOH 20:1 eluierte eine Fraktion von 360 mg, aus welcher durch Kristallisation aus CH₂Cl₂/CCl₄ 346 mg (58%) des in dunkelbraunen Plättchen kristallisierenden Komplexes **9** gewonnen wurden. Eine später mit AcOEt/MeOH (10:1) eluierte Fraktion von 262 mg ergab beim Kristallisieren aus MeOH/AcOEt 111 mg (18%) des in braunen Nadeln kristallisierenden, dinuklearen Komplexes **10** (vgl. unten). Im DC (Alox 5% Gips, aktiviert bei 140°; AcOEt/MeOH 10:1) liefen die beiden Komplexe als braune Flecken; *R_f*(**9**) *ca.* 0,6; *R_f*(**10**) *ca.* 0,4.

Zur Analyse von **9** wurde 3mal aus CH₂Cl₂/CCl₄ umkristallisiert und 7 Tage bei 80°/HV. getrocknet (kein definierter Schmp.); eine zweite Probe wurde zusätzlich aus Benzol umkristallisiert und 2 Tage bei 85°/HV. getrocknet: UV/VIS (in EtOH + 0,1M KCN/H₂O (10:1)): 307 (4,00), 316 (4,015), 457 (3,985), Sch. bei 333 (3,54), 350 (3,45), *ca.* 550 (2,90), vgl. Fig. 21. IR (aus Benzol umkristallisierte Probe): 2200s⁹³) (CN am Chromophor), 2123w⁹³) (CN am Co), 1638s (Imidoester), 1624m, 1607s, 1542s, 1485s, usw., vgl. Fig. 10 in [11], S. 319. ¹H-NMR (aus Benzol umkristallisierte Probe): 1,07 (s, 3 H); 1,21, 1,24, 1,30 (3s, 4 Me); 1,47 (*t*, *J* = 7, MeCH₂O); 1,7–2,4 (*m*, CH₂(2), CH₂(18)); 2,6–3,4 (2 allylische CH₂, mit 2s bei 2,66 und 2,82); 4,27 (*q*, *J* = 7, MeCH₂O, überlagert von *d* bei 4,47, *J* ≈ 1,5, *exo*-CH); 4,53–4,87 (*m*, H–C(1)); 4,97 (*d*, *J* ≈ 1,5, *endo*-CH); 5,43 (s, H–C(10)); vgl. Fig. 22 (vgl. auch Fig. 9 in [11], S. 318). Anal. ber. für C₂₉H₃₆CoN₇O + 0,87 CCl₄ (bzw. 2. Probe + 0,07 CCl₄): C 52,40 (61,39), H 5,31 (6,38), Cl 16,83 (1,80), Co 8,21 (10,36), N 14,23 (17,25); gef.: C 52,20 (61,29), H 5,78 (6,08), Cl 18,4, Co 8,21, N 14,51 (17,30). Mol.-Gew. (aus Benzol umkristallisierte Probe; in CH₂Cl₂, 30°; *c* = 8,267 bzw. 17,855 mg/g Lsgm.): gef.: 559 bzw. 581 (ber.: 557).

Dinuklearer Co^{III}-Komplex 10. Die in obiger Beschreibung des Ansatzes **4** → **9** erwähnte Chromatogramm-Fraktion **10** wurde (verlustreich) 3mal aus MeOH/AcOEt umkristallisiert: braune Nadeln, Schmp. > 240° (Zers.), zur Analyse 7 Tage bei 90°/HV. getrocknet. UV/VIS (in EtOH/H₂O): 310 (3,95), 446 (3,92), Sch. bei 335 (3,55), 352 (3,45), ähnlicher Verlauf der Absorptionskurve wie in Fig. 21. IR: 2200m (CN am Chromophor), 2170w (CN-Brücke⁹³), 2130w (CN am Co), 1635s (Imidoester), 1624m, 1610s, 1540s, 1478s, usw. Das NMR-Spektrum (in CDCl₃) zeigte unaufgelöste Signalhaufen in (ungefähr) jenen Bereichen, wo das Spektrum von **9** aufgelöste Signale aufweist. Anal. ber. für C₅₇H₇₂Co₂N₁₃O₂·ClO₄: C 57,60, H 6,10, Co 9,92, N 15,32; gef.: C 57,86, H 5,81, Co 9,61, N 15,03. Mol.-Gew. (in CH₂Cl₂, 30°; *c* = 22,432 mg/g Lsgm.): gef.: 1103, 980 bei dreifacher Verdünnung (ber.: 1188,6).

Bei Kontakt mit CN⁻-Ionen ging **10** leicht in **9** über, z.B. in 0,05M methanolisch-wässr. KCN-Lsg. während 15 Std. bei 20° nahezu quant. Andererseits bildete sich der dinukleare Komplex zu *ca.* 30% aus **9**

⁹³) Eine exaktere Ausmessung der Lage der CN-Banden im IR-Spektrum von **9** (*c* ≈ 8% in CHCl₃) ergab 2205 (CN am Chromophor) und 2127 cm⁻¹ (CN am Co), geeicht mit CO.

Fig. 21. UV/VIS-Spektrum von **9** in EtOH (+ KCN/H₂O)Fig. 22. ¹H-NMR-Spektrum von **9** in CDCl₃

in 0,05N wässr.-methanolischer HClO₄ (15 Std, 20°). Elektrophoretisches Verhalten: Komplex **10** wanderte zur Kathode, während unter gleichen Bedingungen **9** am Start blieb (Phosphatpuffer pH ca. 6; 1000 Volt/1 mA).

Durch Aufarbeitung der Komplexbildung **4** → **9** mit NaN₃ statt KCN ist (später) auch **9** (N₃ statt CN) erhalten worden; über Details vgl. [5] S. 84. Der analoge Komplex der Tetramethyl-Reihe ist hier in Kap. B.1. (vgl. Fig 5 **18a**) beschrieben.

9 → **11**: rac-Dicyano-Co^{III}-15-cyano-7,7,12,12,19-pentamethylcorrinat (**11**)²). Komplex **9** (653 mg; 3mal aus CH₂Cl₂/Benzol umkristallisiert) wurde zur Entfernung von Kristall-CH₂Cl₂ in 10 ml EtOH gelöst und die Lsg. nach Zugabe von 50 ml Benzol i. RV. auf ein Volumen von ca. 5 ml eingeeengt. Nach erneuter Zugabe von 50 ml Benzol dampfte man zur Trockene ein. Der Rückstand wurde 3 Std. bei ca. 60°/HV. getrocknet, wobei 612 mg (1,10 mmol) amorphes dunkelbraunes Material erhalten wurde⁹⁴). Dieses wurde in 15 ml H₂O-freiem, frisch über K destilliertem ^tBuOH in einem 50-ml-Rundkolben mit Schliffhahn gelöst. Zur Entfernung von Luft-O₂ wurde evakuiert und dabei ein kleiner Teil des Lsgm. abgesaugt. Anschliessend füllte man mit N₂ und pipettierte unter ständigem N₂-Strom 5,0 ml (3,25 mmol) einer frisch und unter N₂ hergestellten 0,65M ^tBuOK-Lsg. in ^tBuOH zu. Das sich dabei kaum verfärbende, dunkelbraune Gemisch wurde zur Entfernung eventuell verbliebener Spuren Luft-O₂ wie oben i.V. gesetzt und anschliessend unter N₂ während 18 Std. im Dunkeln bei RT. stehen gelassen.

⁹⁴) Zur Erreichung hoher, reproduzierbarer Cyclisierungsausbeuten ist die Entfernung des Kristall-CH₂Cl₂ in **9** notwendig. Gemäss DC enthielt das erhaltene Material nur Spuren des Dimeren **10**.

Zur Aufarbeitung rührte man das nach graubraun verfärbte Gemisch in ca. 150 ml Eiswasser ein, welches ca. 0,5 g KCN enthielt; dabei erfolgte spontan ein Farbumschlag nach einem reinen Rot. Aus der kalten homogenen Lsg. liess sich das Reaktionsprodukt durch 5maliges Ausschütteln mit je ca. 50 ml CH_2Cl_2 nahezu quant. extrahieren. Die Auszüge wurden durch trockene Watte⁸²⁾ filtriert, das Lsgm. i. RV. entfernt, und der Rückstand bei ca. 60°/HV. 30 Min. getrocknet: 565 mg amorphes, dunkelrotes Rohprodukt. Dieses löste man in ca. 2 ml CH_2Cl_2 und versetzte die Lsg. nach Filtration durch Watte vorsichtig mit ca. 5 ml peroxidfreiem $(^i\text{Pr})_2\text{O}$. Nach Zugabe einiger Impfkristalle (aus Voransätzen) setzte bei RT. die Kristallisation ein; zu deren Vervollständigung wurden nach 18 Std. weitere 10 ml $(^i\text{Pr})_2\text{O}$ zugesetzt. Nach 24stündigem Stehen bei RT. im Dunkeln wurden die schwarz erscheinenden Kristalle vom hellroten Lsgm. abgetrennt, mit $(^i\text{Pr})_2\text{O}$ gewaschen, bei ca. 20°/HV. 30 Min. getrocknet: (570 mg) und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(^i\text{Pr})_2\text{O}$ wie oben nochmals umkristallisiert. Nach Trocknung bei ca. 20°/HV. während 5 Tage resultierten 558 mg **11** in Form kleiner, schwarz erscheinender Kristalle, Schmp. > 240°. Gemäss dem Ergebnis einer Cl-Analyse (gef. 7,23% Cl) enthielten diese Kristalle 8,7 Gewichts-Proz. Kristall- CH_2Cl_2 . Ausbeute der Cyclisierung bezogen auf CH_2Cl_2 -freies Edukt und Produkt: 92,8%. DC (gleiche Bedingungen wie bei **9**): roter Fleck, R_f ca. 0,8. Zur Charakterisierung gelangten 3mal aus HCN-haltigem⁹⁵⁾ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(^i\text{Pr})_2\text{O}$ umkristallisierte und während 3 Tage bei 115°/HV. getrocknete Proben (kein definierter Schmp.): UV/VIS (in EtOH + 0,01M KCN/ H_2O (ca. 10:1)): 268 (4,09), 289 (3,90), 303 (3,90), 346 (4,38), 384 (3,77), 407 (3,76), 518 (4,05), 547 (4,01), Sch. bei 333 (4,23), 488 (3,88), 630 (2,80), vgl. Fig. 23. IR: 2208s (CN am Chromophor), 2123m (CN am Co), 1643w, 1627m, 1603s, 1575m, 1510s (br.), 1483s, usw., vgl. Fig. 10 in [11], S. 319. $^1\text{H-NMR}$: 1,31, 1,33, 1,36, 1,39 (4s, 5 Me); 1,75 (ca. 0,4 H, vermutlich H_2O); 1,9–2,5 (m, $\text{CH}_2(2)$, $\text{CH}_2(18)$); 2,8–3,6 (4 allyl. CH_2 mit AB-Signalen bei 3,00, 3,03 ($J \approx 16$) und s bei 3,12 (CH_2 der Ringe B und C)); 3,94–4,20 (m, H–C(1)); 5,72, 5,75 (2s, je 1 Chromophor-H-Atom); vgl. Fig. 24. Anal. ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Co}$ (bzw. $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Co} + 0,37 \text{CH}_2\text{Cl}_2$): C 63,39 (bzw. 60,39), H 5,91 (5,69), (Cl 5,10), Co 11,52 (10,82), N 19,17 (18,00); gef.: C 60,19, H 5,41, Cl 4,93, Co⁸³⁾ 10, N 17,85.

In Vorversuchen zur Cyclisierung von **9** zu **11** war festgestellt worden, dass unter folgenden Bedingungen kein **11** gebildet wird, sondern hauptsächlich **9** resultiert (DC-Analysen; alle Versuche unter N_2): 80°, 5 Std. in Benzol mit überschüssigem Na-Hexamethyldisilazan; 60°/1 Std. in EtOH mit $(\text{EtO})_2\text{Mg}$; 60°, 1 Std. in Diglym mit $^t\text{BuOK}$.

4 → **12a**–**12c**: Komplexierung von **4** mit H_2O -freiem $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ in H_2O -freiem MeCN. Pseudocorrin- Co^{III} -Komplex **12a**. Zur teilweise gelösten Suspension von 525 mg (1,12 mmol) roh kristallisiertem **4** in 5 ml H_2O -freiem MeCN pipettierte man bei RT. unter N_2 4,5 ml (1,24 mmol) einer 0,273N Lsg. von Hexakis(acetonitrilo)- Co^{II} -diperchlorat⁹⁶⁾ in H_2O -freiem MeCN, wobei **4** vollständig in Lsg. (tief orange) ging. Man versetzte (zwecks Oxidation $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$) mit 5,0 ml (1,40 mmol) einer 0,27N Lsg. von Hexa(acetonitrilo)kupfer(II)-diperchlorat⁹⁶⁾ in H_2O -freiem MeCN, wobei die Farbe der Lsg. nach graubraun wechselte. Nach 17 Std. Stehen bei RT. im Dunkeln unter N_2 nahm man die nunmehr rote Lsg. in ca. 200 ml CH_2Cl_2 auf, extrahierte den H_2O -löslichen roten Co-Komplex mit vier 100 ml-Portionen H_2O (CH_2Cl_2 -Phase bleibt braun gefärbt) und gab zum (vereinigten) wässr. Extrakt ca. 5 g NaClO_4 , wodurch die Löslichkeit des roten Co-Komplexes dergestalt beeinflusst wurde, dass er sich durch 3maliges Ausschütteln mit CH_2Cl_2 wieder vollständig in die org. Phase überführen liess. Diese Extraktionsfolge wurde 3mal wiederholt, wodurch man die Abtrennung sowohl eines braunen CH_2Cl_2 -

⁹⁵⁾ HCN-haltiges CH_2Cl_2 : ca. 1 g fl. HCN in 1 l frisch destilliertem CH_2Cl_2 gelöst.

⁹⁶⁾ Herstellungsvorschrift für H_2O -freies $\text{Co}(\text{II}) \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN} \cdot (\text{ClO}_4)_2$: Eine Lsg. von 10,0 g (27,3 mmol) Hexaaquacobalt(II)-diperchlorat (Fluka) in 200 ml H_2O -freiem MeCN und 100 ml CHCl_3 wurde in einer Soxhleth-Apparatur 24 Std. auf dem Wasserbad (mit Temp.-Begrenzung) erhitzt und durch das im Soxhleth-Einsatz sich befindliche Alox (Akt.I) entwässert; dabei erneuerte man das Alox zweimal. Anschliessend engte man die Lsg. vorsichtig auf ein Volumen von ca. 80 ml ein und füllte in einem Messkolben die Lsg. mit H_2O -freiem MeCN auf 100 ml auf. **Vorsicht: Bei Eindampfen der Lsg. zur Trockne besteht Explosionsgefahr** (Mitteilung Prof. G. Schwarzenbach, Anorg.-chem. Laboratorium der ETH). Herstellung von H_2O -freiem Hexakis(acetonitrilo)nickel(II)-, sowie Hexakis(acetonitrilo)kupfer(II)-diperchlorat erfolgte auf analoge Art. Die Arbeitsvorschrift verdanken wir A. von Zelewsky²⁹⁾.

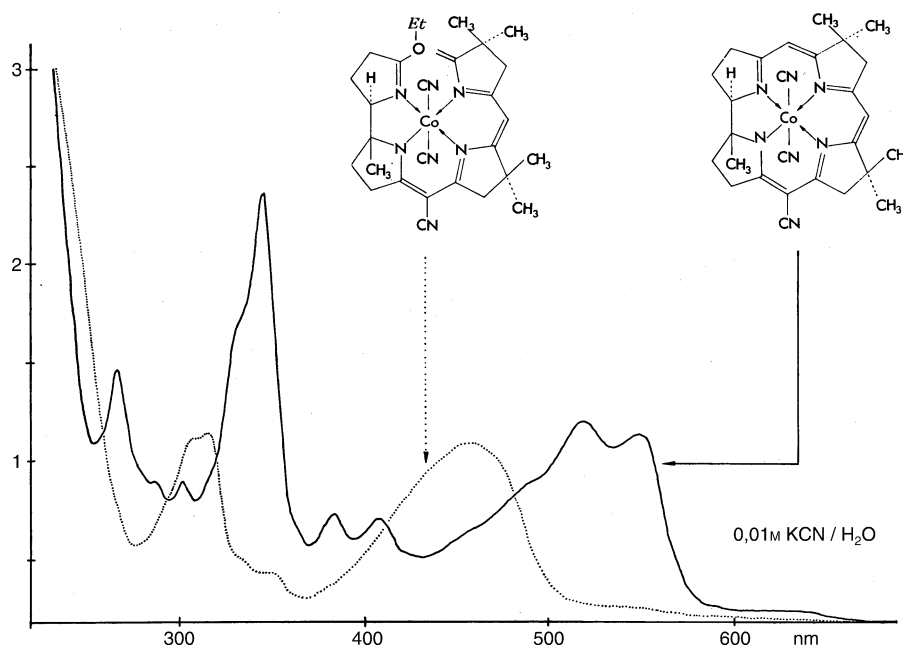


Fig. 23. UV/VIS-Spektrum von **11** in EtOH/0,01N wässr. KCN 10:1 im Vergleich zum UV/VIS-Spektrum von **9** (vgl. auch Fig. 12 in [11])

löslichen Nebenprodukts, als auch der H₂O-löslichen mineralischen Na-, Cu- und Co-Salze bewirkte. Nach Filtration des CH₂Cl₂-Extrakts durch vorgetrocknete Watte⁹⁷⁾ und Entfernung des CH₂Cl₂ i. RV. erhielt man nach Trocknung (2 Std. RT./HV.) 436 mg amorphes Rohprodukt. Zur Kristallisation löste man dasselbe in einem Gemisch von 5 ml Aceton und 1 ml H₂O⁹⁷⁾ und gab 50 ml 0,1N wässr. NaClO₄-Lsg. zu. Der Komplex **12a** kristallisierte bei RT. nach Zugabe von Impfkristallen sehr langsam in braunroten langen Nadeln, 271 mg nach Abnutschen, Waschen mit wenig kaltem H₂O und 2-tägigem Trocknen bei RT./HV. Auf analoge Weise wurden aus der Mutterlauge weitere 108 mg erhalten (total 379 mg **12a**, 44%). Verhalten im DC⁹⁸⁾: einheitlicher roter Fleck, *R_f* 0,4. Papierelektrophoretisches Verhalten (1000 V/ca. 1 mA/15 Min./Phosphat-Puffer pH ca. 3): Wanderung zur Kathode als orange-roter Fleck. Das Erstkristallisat zeigte: UV/VIS (in EtOH/H₂O (1:1)): 280 (4,04), 334 (4,01), 512 (3,72), Sch. bei 375 (3,62) (*c* = 0,66 · 10⁻⁴ M). IR (KBr): Intensive und breite OH-Bande um 3450, 2210 *m* mit schwacher Sch. bei 2240, 1640s, 1620s, 1590 *m*, 1560 *w*, 1520s, 1476 *m*, usw., intensive und breite ClO₄⁻-Bande um 1110. ¹H-NMR ((D₆)Aceton): Chromophor-H-Atom-Signale bei 6,28 (*s*, scharf) und 6,03 (*s*, verbreitert), ähnliche Signalgruppen in den Bereichen 4,2–4,7 und 1,0–4,0 ppm wie im Spektrum von **12b** (s. Fig. 26), jedoch schlecht aufgelöst. Titration in Methylcellosolve (MCS)/H₂O 1:1 mit 0,1N Me₄NOH: Verbrauch von rund 2 Äquiv. Base mit (nur ungenau bestimmbarer) *pK*(MCS)-Werten von ca. 8 und 10; aus dem Basenverbrauch ermitteltes Mol.-Gew.: 828 (ber. für **12a** · 4 H₂O: 834).

Pseudocorrin-Co^{III}-Komplex 12b. Kristallisierter Komplex **12a** (79 mg, 0,103 mmol) wurde in 5 ml Aceton gelöst, dann in 100 ml H₂O aufgenommen und in einem Scheidetrichter mit einer Lsg. von 70 mg

⁹⁷⁾ Das Rohprodukt **12a** war weder in Aceton noch in H₂O löslich, löste sich jedoch leicht in einem Gemisch der beiden Lsgm.

⁹⁸⁾ DC-System für **12a**–**12c**: Alox neutral/5% Gips (*Fluka*), aktiviert bei 140°; Laufmittel AcOEt/MeOH 5:1.

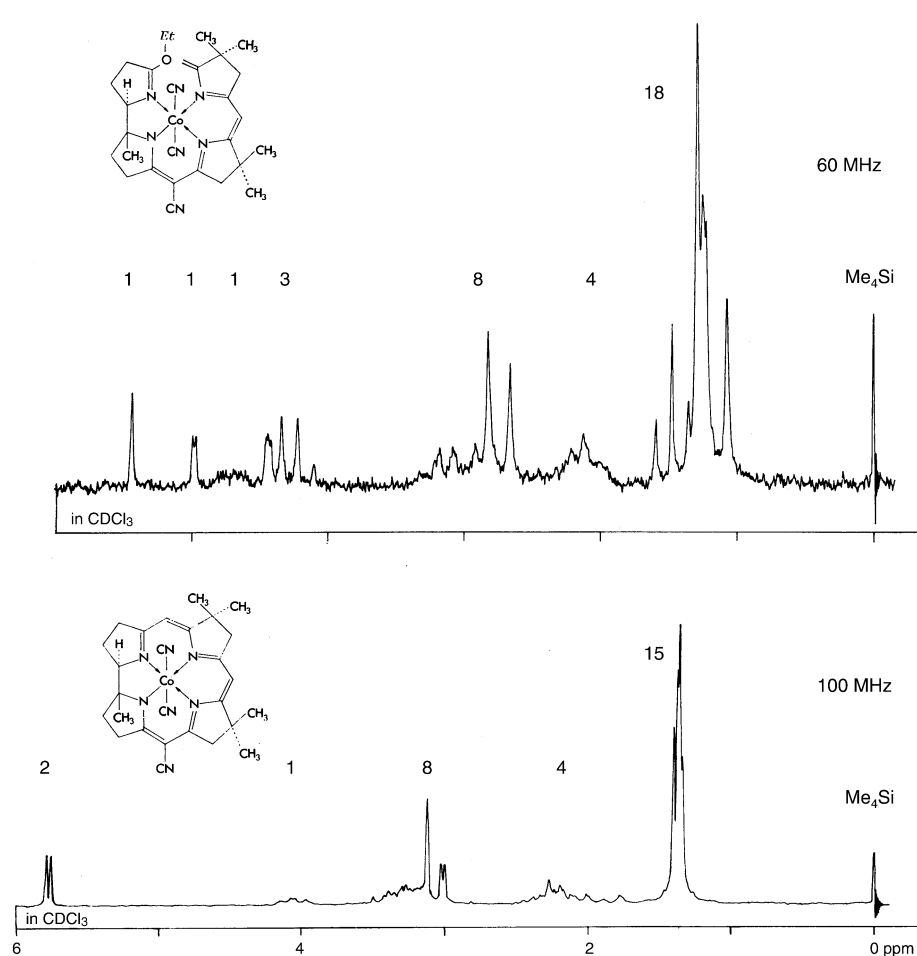
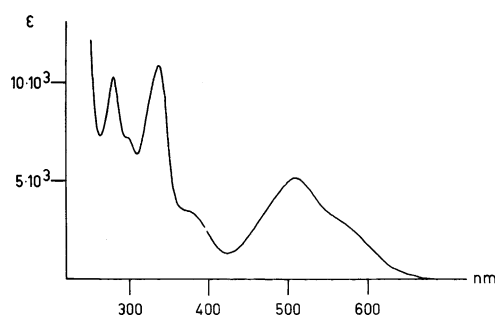


Fig. 24. ^1H -NMR-Spektrum von **11** in CDCl_3 (vgl. auch Fig. 9 in [11])

(1,08 mmol) KCN in 10 ml H_2O versetzt (Farbumschlag rot \rightarrow rotviolett). Man extrahierte 3mal mit je ca. 50 ml CH_2Cl_2 , filtrierte die Extraktlsgn. durch vorgetrocknete Watte⁸²⁾ und entfernte das Lsgm. i. RV. Den rotvioletten Rückstand (68 mg) kristallisierte man 3mal aus MeOH/AcOEt (in möglichst wenig MeOH gelöst und bei RT. vorsichtig mit der ca. 5fachen Menge AcOEt versetzt). Vervollständigung der Kristallisation durch Zugabe von weiterem AcOEt): 51 mg (75%) lufttrockene dunkelviolette Kristalle, Schmp. ab 230 °C unter Zers. Eine im Dunkeln 3 Wochen bei RT. getrocknete Probe dieses Ansatzes gelangte zur röntgenographischen Strukturbestimmung [25]. Das IR-Spektrum dieser Probe war, abgesehen von schwachen zusätzlichen Banden bei 3680 und 1725 cm^{-1} (AcOEt) mit dem Spektrum der Charakterisierungsprobe, identisch. Analysenwerte: gef. C 52,34, H 6,11, N 13,86, Co 7,77. In analog durchgeführten Voransätzen, die jedoch ohne Isolierung von **12a** durchgeführt worden waren, gelangten mehrmals aus MeOH/AcOEt umkristallisierte Proben zur Charakterisierung: DC⁹⁸⁾: einheitlicher lilaroter Fleck, R_f 0,6. Papierelektrophoretisches Verhalten (1000 V/ca. 1 mA/ca. 15 Min./Phosphat-Puffer pH 6): Wanderung zur Kathode als oranger Fleck. UV/VIS (in EtOH/ H_2O (1:1)): 280 (4,01), 336 (4,03), 508 (3,71), Sch. bei 298 (3,85), 376 (3,54), 565 (3,46), vgl. Fig. 25; keine signifikante Veränderung

Fig. 25. UV/VIS-Spektrum von **12b** in EtOH/H₂O 1:1

des Spektrums bei Zugabe von *ca.* 5 mg KCN (pro 3 ml). IR (lufttrockene, durch 3maliges Lösen in (und Abblasen von) CHCl₃⁸⁶) vom Kristall-Lsgm. AcOEt befreite Probe): 3250*w* (NH), 2210*m* (CN am Chromophor), 2135*w* (CN am Co), 1640*s*, 1620*m*, 1585*m*, 1520*s*, 1474*m*, usw., ClO₄⁻-Bande um 1090; das IR-Spektrum einer 4 Tage bei 100°/HV. getrockneten (nicht 'CHCl₃-abgeblasenen'⁸⁶) Probe war identisch. ¹H-NMR⁹⁹) (lufttrockene, 3mal 'CHCl₃-abgeblasene'⁸⁶) Probe): 1,12 (s, Me); 1,29, 1,34, 1,36 (3s, 3 Me); 1,46 (s, Me); 1,49 (*t*, *J* ≈ 7, MeCH₂O); 1,79 (s, H₂O, verschwand bei Zugabe einer Spur CF₃COOH); 1,85–2,4 (*m*, *ca.* 4 H, CH₂(2), CH₂(18)); 2,46 (s, MeC(=NH)); *ca.* 2,6–4,0 (*m*, *ca.* 9 H, allylische CH₂, H–C(1)); 4,40 (*q*, *J* ≈ 7, MeCH₂O); 5,62 (*d*-artiges *s*, H–C(5)); 5,77 (s, H–C(10)); 8,68 (br. *s*, NH, unverändert nach Zugabe einer Spur CF₃COOH); Entkopplungen: *q* von CH₂ bei 4,40 → *s* bei Entkopplung mit *t* von Me bei 1,49 (Imidoester-EtO-Gruppe), *d* von CH bei 5,62 → *s* bei Entkopplung mit NH-Signal bei 8,68; vgl. Fig. 26. Anal. ber. für C₃₀H₃₉ClCoN₇O₅ (**12b**): C 53,61, H 5,85, Co 8,76, N 14,58; gef. (5mal umkristallisierte, 4 Tage bei 100°/HV. und 24 Std. bei 130°/HV. über P₂O₅ getrocknete Probe, bzw. 2mal umkristallisierte, 6 Tage bei 70°/HV. getrocknete Probe): C 53,35 (bzw. 53,40), H 6,10 (6,08), Co⁸³) 8,41 (8,24), N 14,35 (14,58). pK (MCS) nicht bestimmbar (> 12).

Pseudocorrin-Co^{III}-Komplex 12c. Kristallisierter Komplex **12b** (61 mg, 0,091 mmol) wurde mit 240 mg fein verriebenem KBr vermischt und in 3 ml EtOH/H₂O (95:1) 20 Std. bei 40° unter N₂ im Dunkeln gerührt. Man nutschte die tiefrote Lsg. zwecks Entfernung von KClO₄ und überschüssigem KBr durch *Celite*, verdünnte das Filtrat mit 20 ml 0,1N wässr. KBr-Lsg. und extrahierte 3mal mit je *ca.* 50 ml CH₂Cl₂. Nach Filtration durch Watte⁸²) gewann man nach 3mal Umkristallisieren des Rohprodukts aus MeOH/AcOEt (vgl. Kristallisation von **12b**) 43 mg (73%) schwarz scheinende, glänzende Kristalle von **12c**. Zur Charakterisierung gelangte eine 24 Std. bei 50°/HV. getrocknete Probe (ab 130° spaltete die Verbindung EtBr ab, nachgewiesen im Massenspektrometer): DC⁹⁸): lilaroter Fleck, *R_f* 0,3; papier-elektrophoretisches Verhalten ähnlich wie **12b**, jedoch geringere Wanderungsgeschwindigkeit. UV/VIS (in EtOH/H₂O 1:1): 280 (4,03), 336 (4,04), 508 (3,72), Sch. bei 297 (3,87), 374 (3,55), 570 (3,45); Spektrum nahezu identisch mit jenem von **12b** (Fig. 25). IR: ähnlich wie Spektrum von **12b** mit folgenden Abweichungen: verbreiterte (schwache) Bande um 3100 (H₂O !) anstelle der schärferen Bande bei 3250 im Spektrum von **12b**; nahezu identische Fingerprintregion 1650–1130, jedoch anstelle der ClO₄⁻-Bande um 1090 drei scharfe Banden mittlerer Intensität bei 1120, 1104 und 1085. Anal. ber. für C₃₀H₃₉BrCoN₇O · H₂O: C 53,69, H 6,15, Br 11,92, N 14,69; gef.: C 53,48, H 5,75, Br 12,25, N 14,64.

12c → 13: Neutraler Pseudocorrin-Komplex 13. Komplex **12c** (28,0 mg; 30 Min. bei 20°/HV. getrocknet) löste man in einem Sublimierrohr (0,6 × 30 cm) in *ca.* 1 ml CH₂Cl₂, dampfte das Lsgm. ab, belies den Rückstand 30 Min. i. HV. bei RT. und pyrolysierte anschliessend in einem Sublimierblock 20 Min. bei 190°/0,01 Torr. Das in 1 ml CH₂Cl₂ gelöste Produkt wurde auf 2 Alox-Dickschichtplatten⁹⁸)

⁹⁹) 100-MHz-Spektrum aufgenommen (1963!) von Dr. A. Melera, Varian AG, Zürich) kalibriert auf Grund der Lage und Intensität der Signale im 60-MHz-Spektrum.

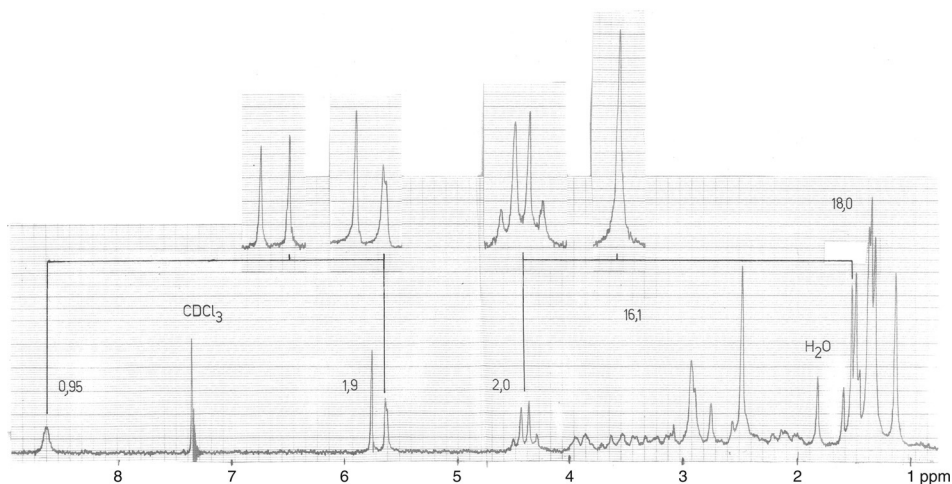
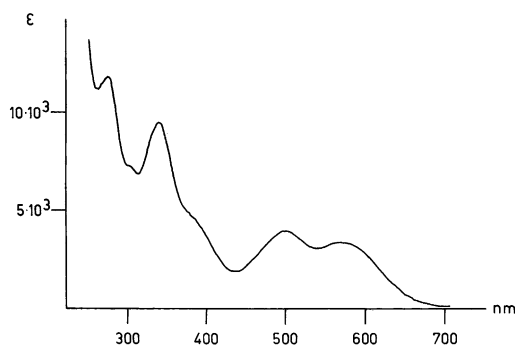


Fig. 26. ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz) von **12b** in CDCl_3 ⁹⁹)

mit AcOEt/MeOH 10:1 chromatographiert, die tiefviolette Hauptzone (R_f 0,4) mit MeOH isoliert (13 mg; 56%) und 2mal aus MeOH/AcOEt umkristallisiert: 10,5 mg schwarz scheinende Kristalle. Zur Analyse war in einem Voransatz eine 3mal umkristallisierte, 3 Tage bei 120° /HV. und vor der Verbrennung noch 48 Std. über P_2O_5 bei RT. getrocknete Probe gelangt: DC⁹⁸): violetter Fleck R_f 0,5. Papierelektrophoretisch unter Bedingungen, bei denen **12b** und **12c** zur Kathode wanderten (vgl. oben), verhielt sich **13** neutral (kaum wandernder gelboranger Fleck). UV/VIS: a) in EtOH/ H_2O 1:1: 275 (4,07), 338 (3,98), 500 (3,60), 5,68 (3,53), Sch. bei 304 (3,81), 385 (3,66), vgl. Fig. 27, b) nach Zugabe von 5 mg KCN (pro 3 ml): 269 (4,11), 336 (4,00), 500 (3,60), 570 (3,53), Sch. bei 305 (3,87), 382 (3,70); c) in EtOH/ H_2O (1:1) + 6 Tr. 2N HCl (pro 3 ml): 278 (4,02), 335 (4,03), 503 (3,67), Sch. bei 298 (3,87), 378 (3,55), 562 (3,50). IR (3mal 'CHCl₃-abgeblasene' Probe⁸⁶): 3650w (H_2O ?), 3310w (NH), 2205m (CN am Chromophor), 2135w (CN am Co), 1620s (Sch.), 1612s, 1587m, 1515s (br.), 1468m, usw. ^1H -NMR (100 MHz, 3mal 'CHCl₃-abgeblasene' Probe, in CDCl_3 + Spur D_2O): 1,09 (s, Me), 1,25, 1,30 (2s, 3 Me); 1,59 (s, Me); 1,65–2,15 (m, $\text{CH}_2(2)\text{CH}_2(8)$); 2,26 (s, MeC(=NH)), verschärft bei Entkopplung mit (NH)-H-Atom bei 7,85; 2,3–3,5 (m, 4 allyl. CH_2 H–C(1)); 4,65 (s, ca. 1,5 H, HDO); 5,29 (s-artiges m, 1 H, Chromophor-H-Atom an H–C(5), wird zum scharfen s bei Entkopplung mit dem NH-H-Atom bei 7,85); 5,60 (s, H–C(10)); 7,85 (s-artiges m, ca. 0,7 H, NH; Kopplung vgl. oben). Das Spektrum in CDCl_3 ohne Zusatz von D_2O unterschied sich vom obigen wie folgt: anstelle des HDO-Signals verschmierte Absorption zwischen 3,5 und 4,2 (ca. 1 H, H_2O); NH-Signal um 7,8 (integriert ebenfalls mit ca. 0,7 H) viel breiter als oben. MS¹⁰⁰): intensivste Paks bei 517 ($[\text{M} - \text{CN}]^+$), 501 ($[\text{M} - \text{CN} - \text{CH}_4]^+$) und 434 (100, $[\text{M} - \text{CN} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}(\text{Ring A})]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{CoN}_7\text{O}$: C 61,87, H 6,30, Co 10,84, N 18,04; gef.: C 61,52, H 6,43, Co⁸³) 11,47, N 17,93.

Reaktionen in Fig. 4¹). 6b → 14a: Hydrolytische Entfernung der CN-Gruppe von 6b². Eine mit N_2 gründlich gespülte und anschliessend i. HV. in einem Pyrex-Glasrohr eingeschmolzene Lsg. von 168 mg **6b** in 50 ml 0,1N wässr. HCl wurde in einem Stahlrohr 14 Std. auf 220° erhitzt. Zur Aufarbeitung extrahierte man die Lsg. mit 3 Portionen CH_2Cl_2 , wusch die Auszüge mit ges. NaCl-Lsg. und filtrierte dieselbe über Watte⁸²). Das nach Absaugen des CH_2Cl_2 erhaltene braune Öl (177 mg, im IR keine CN-Bande) kristallisierte man aus CH_2Cl_2 /AcOEt: 139,5 mg (87%) braune Kristalle. Davon wurden 74 mg zur Charakterisierung 3mal aus CH_2Cl_2 /AcOEt umkristallisiert (42 mg, orangebraun, Schmp. 190 – 196°). Die Spektraldaten stammen von der luftgetrockneten Probe. UV/VIS: 242 (4,13), 302 (4,27),

¹⁰⁰) Angaben aus Arbeitsbericht (vgl. auch [11], S. 315); Originalspektrum leider nicht mehr auffindbar.

Fig. 27. UV/VIS-Spektrum von **13** in EtOH/H₂O 1:1

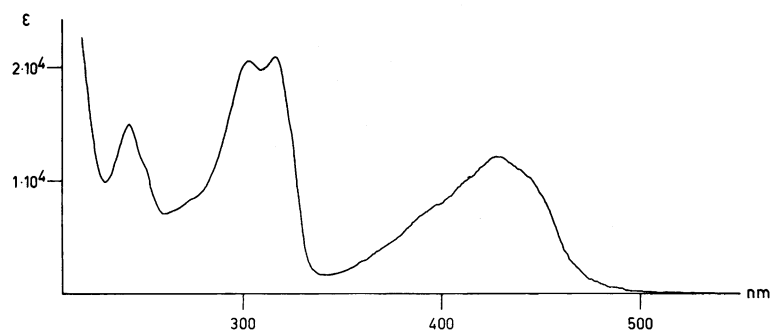
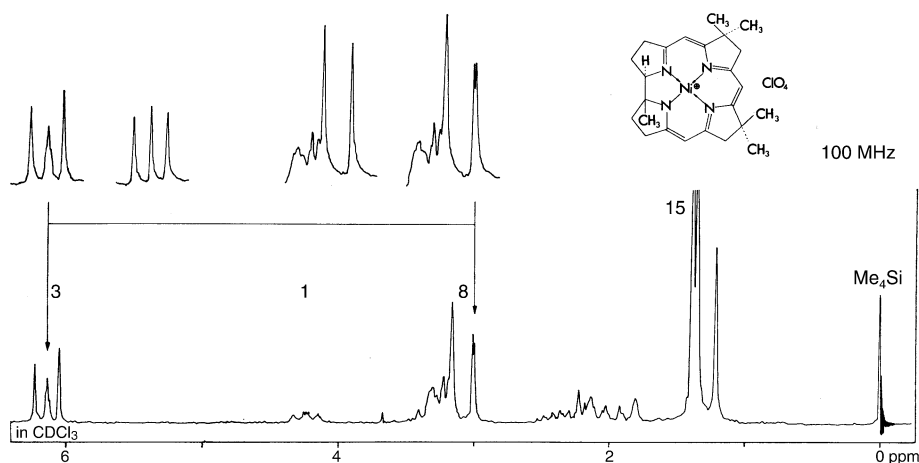
316 (4,275), 428 (4,04), Sch. bei 251 (4,01), 265 (3,84), 274 (3,90), 388 (3,77), 447 (3,95); Kurvenverlauf nahezu identisch mit Spektrum von **14b** (s. Fig. 28). IR: 3360_w, 3340_w (br., H₂O), im Bereich 1700–1120 identisch mit dem Spektrum von **14b**. ¹H-NMR (60 MHz): ähnlich wie das in Fig. 29 abgebildete Spektrum von **14b**; Signal von CH₂Cl₂ bei 5,32 ppm (ca. 1 H, 0,5 Mol.-Äquiv.). Anal. ber. für C₂₄H₃₁N₄NiCl (**14a**; bzw. C₂₄H₃₁N₄NiCl · H₂O · 0,5 CH₂Cl₂): C 61,37 (55,45), H 6,65 (6,44), Cl 7,55 (13,32), N 11,94 (10,55), Ni 12,50 (11,03); gef. (2mal zusätzlich umkristallisierte und bei RT/HV. über P₂O₅ getrocknete Probe bzw. nur bei RT. luftgetrocknete Probe): C 55,61 (55,69), H 6,04 (6,07), Cl 12,20 (12,32), N 10,85 (10,35), Ni 10,83 (10,69).

In Vorversuchen zur hydrolytischen Entfernung der CN-Gruppe von **6b** war festgestellt worden, dass unter folgenden Bedingungen das Ausgangsmaterial nahezu unverändert blieb (alle Versuche bei Rückflusstemp. unter N₂; Edukt jeweils identifiziert durch UV/VIS und IR): 7 Std. CF₃COOH/H₂O 4:1, 24 Std. CF₃COOH/H₂O 2:1, 4 Std. konz. HCl, 7 Std. 2N NaOH/EtOH (1:2,5). Bei der hydrolytischen Entfernung der CN-Gruppe in 0,1N HCl bei 220° war rigoroser Ausschluss von O₂ erforderlich, weil sonst ein Gemisch von (C=O)-haltigen (IR) Reaktionsprodukten erhalten wurde (vermutlich Oxidation peripherer CH₂-Gruppen).

14a → **14b**: rac-Nickel(II)-7,7,12,12,19-pentamethylcorrinat (**14b**). Zu einer mit N₂ gespülten Lsg. von 130 mg **14a** in einem Gemisch von 8 ml MeOH und 3 ml salzfreiem H₂O wurde eine Lsg. von 200 mg AgClO₄ · H₂O in 1 ml salzfreiem H₂O zugefügt (sofortiger Niederschlag) und das Gemisch im Dunkeln bei RT. 10 Min. gerührt. Man extrahierte die Lsg. mehrmals mit CH₂Cl₂, wusch die Auszüge mit 0,1N wässr. NaClO₄-Lsg. und filtrierte vor Absaugen des Lsgm. über Watte⁸²). Das Rohprodukt kristallisierte aus CH₂Cl₂/AcOEt: 128 mg (86%) orange Nadeln, Schmp. 178–84°. Nach 4maligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lsgm.-Gemisch: 97 mg, Schmp. 178–183°. UV/VIS: 242 (4,17), 302 (4,31), 316 (4,32), 428 (4,08), Sch. bei 251 (4,05), 274 (3,92), 390 (3,89), 446 (4,0), vgl. Fig. 28. IR: 1630_m, 1587_s, 1563_s, 1510_s (br.), 1463_w, 1448_w, 1425_m, 1388_w, 1370_s, 1315_m, 1304_m, 1280_s – Sperrgebiet – 1148_s, 1125_s, ClO₄⁻-Bande um 1090_s, 1035_w. ¹H-NMR (100 MHz, ¹CHCl₃-abgeblasene⁸⁶) Probe): 1,20 (s, Me); 1,34, 1,37 (2s, 4 Me); 1,7–2,6 (m, ca. 4 H, CH₂(2), CH₂(18)); 3,02 (d-artiges s, CH₂, Ring C⁸⁷); 3,18 (s, CH₂, Ring B⁸⁷) überlagert von m bei 3,1–3,5 (3 allyl. CH₂); 3,66 (s, Fremdsignal); 4,21 (t-artiges m, J ≈ 7, H–C(1); 6,03 (s, vermutlich an H–C(5)); 6,17 (t-artiges s, J ≈ 1,5, H–C(15)⁸⁷); 6,20 (s, 1 H, vermutlich H–C(10)). Die (Allyl,Vinyl)-Kopplung des Signals bei 6,17 ppm erfolgt mit dem Ring-C-(CH₂)-Signal bei 3,02 ppm; vgl. Fig. 29. Anal. ber. für C₂₄H₃₁ClN₄NiO₄ · 0,5 CH₂Cl₂ (**14b**): C 51,07, H 5,60, Cl 12,31, N 9,72, Ni 10,19; gef. (luftgetrocknete Probe): C 50,77 (51,06), H 5,60 (5,74), Cl 12,33, N 9,78, Ni⁸³) (10,16).

Durch Aufarbeitung eines Hydrolyse-Ansatzes **6b** → **14** mit NaClO₄ statt mit KCl liess sich **14b** direkt aus **6b** gewinnen (Ausb. 91%).

11 → **15**: rac-Dicyano-Co^{III}-7,7,12,12,19-pentamethylcorrinat²) (**15**). Eine Lsg. von 316 mg (0,58 mmol) **11** in 5 ml MeOH versetzte man mit 50 ml 0,1N wässr. HCl, erwärmte das Gemisch in einem Pyrex-Glasrohr auf ca. 80°, blies während ca. 10 Min. zwecks Entfernung von HCN, O₂, und

Fig. 28. UV/VIS-Spektrum von **14b** in EtOHFig. 29. ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz) von **14b** in CDCl_3

MeOH N_2 durch die Lsg., kühlte unter N_2 in einem Aceton/Trockeneis-Gemisch ab, schmolz das Rohr nach vorgängiger Evakuierung ab und erhitzte die Lsg. in einem Stahlrohr *ca.* 16 Std. auf $215\text{--}220^\circ$. Hierauf goss man die gekühlte, orange Reaktionslg. auf Eis, gab festes K-carbonat bis zur alkalischen Reaktion und anschliessend *ca.* 0,5 g festes KCN zu, wobei die Farbe nach rotviolett umschlug. Extraktion mit 4 Portionen CH_2Cl_2 , Filtration der Lsgn. durch Watte⁸²⁾ und Entfernung des Lsgm. i. RV. lieferte 298 mg rotes, festes Rohprodukt. Dieses löste man in 5 ml HCN-haltigem CH_2Cl_2 (*ca.* 0,2% HCN), filtrierte durch eine mit 2 g basischem Alox (Akt. I) beschickte Säule und wusch dieselbe mit *ca.* 30 ml HCN-haltigem CH_2Cl_2 nach. Nach Einengen des Filtrats auf *ca.* 1 ml und Versetzen mit *ca.* 1 ml peroxidfreiem $(i\text{Pr})_2\text{O}$ setzte die Kristallisation ein. Nach 15 Std. gab man weitere 3 ml $(i\text{Pr})_2\text{O}$ zu, trennte nach weiterem 24stündigem Stehen bei RT. die Kristalle ab, wusch diese mit wenig $(i\text{Pr})_2\text{O}$ und trocknete 3 Std. bei $60^\circ/\text{HV.}$: 170 mg (57%). Zur Charakterisierung gelangte eine 3mal aus HCN-haltigem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(i\text{Pr})_2\text{O}$ -Gemisch umkristallisierte und 2 Tage bei $125^\circ/\text{HV.}$ getrocknete Probe (kein definierter Schmp.). DC⁹⁸⁾ (AcOEt/MeOH 10:1): roter einheitlicher Fleck, R_f 0,7, d.h. etwas langsamer als **11**. UV/VIS: *a*) in EtOH/ H_2O (10:1) + 5 Mol.-Äquiv. KCN: λ_{max} 264 (4,06), 292 (3,96), 305 (3,88), 349 (4,45), 398 (3,55), 510 (3,92), 547 (4,00), Sch. bei 334 (4,23), 378 (3,50), 482 (3,78); λ_{min} 247 (3,88),

276 (3,87), 299 (3,83), 313 (3,77), 386 (3,41), 418 (3,34), 526 (3,85), vgl. Fig. 4, b, im Theor. Teil¹⁰¹⁾, vgl. auch Fig. 13 in [11]; b) in EtOH/H₂O + ca. 5 Tr. 0,1N HCl/3 ml (Spektrum eines Aqua-cyano-Komplexes): 262 (4,04), 334 (4,30) 375 (3,60), 395 (3,60), 470 (3,90), 500 (3,87), Sch. bei 306 (4,11), vgl. Fig. 13 in [11]. IR: 2120m (CN am Co), schwache Fremdbande bei 1740 (peripher oxidiertes **15**?), 1635m, 1596s, 1570s, 1510/1520s (br.), 1462w, 1445w, 1425m, 1390m, 1368s 1314m, 1302m, 1278s, 1368m, 1270m, 1250m, 1125s usw. ¹H-NMR (100 MHz⁹⁹⁾; 3mal 'CHCl₃-abgeblasene'⁸⁶⁾ Probe): 1,28, 1,30 (2s, 5 Me); Fremdsignale bei 1,73 (Lage konzentrationsabhängig, vermutlich H₂O); 1,8–2,4 (m, ca. 4 H, CH₂(2), CH₂(18)); 2,75–3,5 (4 allyl. CH₂; d-artiges AB-Signal von CH₂(13), Ring C⁸⁷⁾ bei 2,82, 2,84 wird zum s bei Entkopplung mit H–C(15) (5,55 ppm); d-artiges AB-Signal von CH₂(8), Ring B⁸⁷⁾, bei 3,91, 3,94 bleibt unverändert bei Entkopplung mit Chromophor-H-Atomen); 3,94 (t-artiges m, J ≈ 8, H–C(1)); 5,47, 5,52, 5,55 (2s + t-artiges s, 3 H, Chromophor-H-Atome); t-artiges s bei 5,55 (H–C(15)⁸⁷⁾) wird zum scharfen s bei Entkopplung mit Ring-C-(CH₂)-Signal um 2,83; siehe Fig. 4, c, im Theor. Teil, sowie Fig. 14 in [11]. Anal. ber. für C₂₆H₃₁CoN₆ (bzw. C₂₆H₃₁CoN₆ · 0,22 CH₂Cl₂): C 64,18 (62,27), H 6,42 (6,28), N 17,28 (16,61); gef.: C 62,58, H 6,55, N 16,36.

B. Komplexe des *rac*-Dicyano-Co^{III}-7,7,12,12-tetramethyl- und *rac*-1,2,2,7,7,12,12-Heptamethylcorrins, und vergleichende Untersuchungen über den (A/B-Secocorrin → Corrin)-Ringschluss. Reaktionen in Fig. 5 [5]. **16 + **2** → **17** (Vgl. die Kondensation-Vorschrift **3** + **2** → **4**, sowie die Vorschrift **1** → **2** in A): 2,406 g (11,0 mmol) **16** (Herstellung vgl. [3], dort Schema 14), ca. 8 ml Diglym⁷⁹⁾, 10,0 ml 1,1M ethanolische EtONa-Lsg., 2,8 g (10,7 mmol) **2** (undestilliert, kontrolliert durch IR-Spektrum) in ca. 8 ml Diglym: Gemisch i. HV. auf die Hälfte des Volumens eingengt und dann 2 Std. bei 40° gehalten. Zur Isolierung des Kondensationsprodukts saugte man das Lsgm. i. HV. ab und löste den orangeroten harzigen Rückstand in wenig heissem, H₂O-freiem EtOH. Das gelbe Na-Salz **17** kristallisierte bei RT. nach Zugabe von Impfkristallen: 2,431 g (51% nach 5-stündigem Trocknen bei 80°/HV.). Material dieser Qualität wurde jeweils direkt für die Komplexierung mit Co verwendet. In separaten Sammelansätzen wurde jeweils auch das Material der vereinigten Mutterlaugen durch Komplexierung verwertet. Die nachstehenden spektroskopischen Daten stammen von einer aus H₂O-freiem EtOH umkristallisierten und 60 Std. bei 60°/HV. getrockneten Probe (Schmp. 199–200° im evakuierten Röhrchen). UV/VIS: 271 (4,28), 279 (4,32), 388 (4,25), Sch. bei 288 (4,23). IR: 2180s (einheitliche-scharfe CN-Bande), 1640s, 1592s, 1533s, 1468s, usw. ¹H-NMR: s von 3 Chromophor-H-Atomen bei 4,32, 4,72, 4,85.**

17 → **18**: *rac*-Dicyano-Co^{III}-5-cyano-4-ethoxy-7,7,12,12-tetramethyl-4,5-secocorrinat (**18**). Roh kristallisiertes **17** (552 mg, 1,21 mmol) wurde in 60 ml H₂O-freiem EtOH gelöst, mit 927,5 mg (1,10 Mol.-Äquiv.) festem Hexakis(dimethylformamido)-Co^{II}-diperchlorat [24b] versetzt, und die Suspension 1 Std. an der Luft kräftig gerührt. Dabei entstand anfänglich eine klare dunkelbraune Lsg., aus der langsam braune Kristalle ausfielen. Hierauf gab man 346 mg (4,0 Äquiv.) festes KCN zu, spülte mit 5 ml EtOH nach und rührte 4 Std. bei RT. im offenen Kolben weiter. Dann fügt man eine Lsg. von 1,5 g KCN in 80 ml H₂O und 40 ml CH₂Cl₂ bei, rührte 5 Min. weiter und schüttelte anschliessend sofort im Scheidetrichter aus. Entfernung des Lsgm. der org. Phase i. RV. (letzte Reste i. HV. bei RT.), Lösen des Rückstandes in CHCl₃, Filtration der Lsg. durch ca. 500 mg basisches Alox (schwarzes Material bleibt auf Alox), Entfernung von CHCl₃ und Kristallisation des braunen Rückstandes aus einem Gemisch von CH₂Cl₂ und frisch über LiAlH₄ unter N₂ destilliertem (peroxidfreiem) (iPr)₂O gab 356 mg (56%) braune Kristalle. In analogen, jedoch mit Hexaaqua-Co^{II}-diperchlorat durchgeführten Ansätzen wurden Kristallisate isoliert (Ausb. 73–76%), deren IR-Spektren mit jenem der unten beschriebenen Analysenprobe nahezu übereinstimmten. (Die Verwendung des Co^{II}-DMF-Komplexes bietet keinen Vorteil.) Zur Charakterisierung gelangte im oben beschriebenen Ansatz eine 4mal aus CH₂Cl₂/(peroxidfreiem) (iPr)₂O umkristallisierte, DC¹⁰²⁾-einheitliche (R_f 0,4), 56 Std. bei RT./HV. getrocknete Probe. Schmp. 225–228° (Zers., heftige Gasentwicklung bei ca. 250°). UV/VIS: 308 (4,02), 318 (4,05), 355 (3,52), 465 (4,02), Sch. bei 269 (3,86), 337 (3,57), ca. 840 (3,99), log ε (500 nm) 3,52; sehr ähnlicher Kurvenverlauf wie bei **9**, vgl. Fig. 21. IR: 2205s, 2135w, 1641s, 1630s, 1616s, 1550s, 1483s usw. (Spektrum sehr ähnlich jenem von **9**). ¹H-NMR (60 MHz; 3mal 'CHCl₃-abgeblasene'⁸⁶⁾ Probe): 1,15–1,35 (zusammenfallender Signalhaufen,

¹⁰¹⁾ Eine Gegenüberstellung der UV/VIS-Spektren neutral/sauer von **15** mit den entsprechenden Spektren von Cobyrrinsäure-heptamethylester ('Cobester') ist in [11] auf S. 321 abgebildet.

¹⁰²⁾ DC-System: Alox neutral, AcOEt/MeOH 20:1.

4 Me); 1,46 (*t*, $J = 7$, MeCH₂O) 1,8–2,5 (*m*, 4 H); 2,6–3,5 (*m*, 9 H, überlagert durch 2 *s* von CH₂ bei 2,68 und 2,82); 3,8–4,6 (4 H, *q* von CH₂ von EtO bei 4,27 ($J = 7$), *d* des *exo*-CH-H-Atoms bei 4,45 ($J \approx 1,5$), Signale von H–C(1) oder H–C(19) im Untergrund um 3,9); 4,94 (*d*, $J \approx 1,5$, *endo*-CH); 5,42 (*s*, H–C(10)). MS (*ca.* 150°): 447 (5), 446 (32), 445 (100, [$M - C_2H_5OH - 2 CN$]⁺), 430 (5), 429 (13, [$M - C_2H_5OH - 2 CN - CH_4$]⁺), 416 (5), 415 (23, [$M - C_2H_5OH - 2 CN - 2 CH_3$]⁺), 222,5 (5, [$M - C_2H_5OH - 2 CN$]²⁺), ferner 45 (260, C₂H₅O), 27 (430, HCN); vermutlich thermisch induzierte Cyclisierung zu **19**. Anal. ber. für C₂₈H₃₄CoN₇O · 1,04 CH₂Cl₂ (**18**): C 55,30, H 5,74, Cl 10,00, N 15,52; gef.: C 55,60, H 5,60, Cl 9,87, N 15,52. Für den Erfolg der Umsetzung **17** → **18** war entscheidend, dass man bei der Vervollständigung der Co^{II–III}-Oxidation eine genau kontrollierte und nicht beliebige Menge KCN zugab (Misserfolge in Vorversuchen infolge Dekomplexierung).

17 → **18a**: rac-Diazido-Co^{III}-15-cyano-4-ethoxy-7,7,12,12-tetramethyl-4,5-secocorrinat (**18a**) [5]. Eine Lsg. von 160,4 mg (0,35 mmol) kristallisiertes **17** und 144 mg (1,1 Äquiv.) Hexaaqua-Co^{II}-perchlorat in 20 ml H₂O-freiem EtOH wurde *ca.* 30 Min. unter Luftzutritt gerührt (Bildung von braunen Kristallen nach *ca.* 10 Min.). Nach Zusatz von 103 mg (4,5 Äquiv.) festem NaN₃ rührte man an der Luft weiter, bis sich die Kristalle gelöst hatten (*ca.* 2,5 Std.). Hierauf gab man 20 ml CH₂Cl₂, 40 ml H₂O und weitere 100 mg NaN₃ zu und schüttelte aus. Die Entfernung des Lsgm. der org. Phase i. RV. hinterliess einen braunen Rückstand, den man aus H₂O-freiem AcOEt kristallisierte: 102,3 mg (58%) braune Kristalle von **18a**. Zur Charakterisierung gelangte eine 3mal aus CH₂Cl₂/(peroxidfreiem) (iPr)₂O umkristallisierte DC¹⁰²-einheitliche Probe, *R*_f 0,8; Schmp. 195–6° (Zers., evak. Röhrchen). Die Analysenprobe war 56 Std. bei RT/HV. getrocknet. UV/VIS: 312 (4,08), 355 (3,96), 450 (3,98), flache Sch. bei *ca.* 387 (3,93) und langsam gegen *ca.* 630 nm abfallendem Absorptionsauslauf, vgl. Fig. 30, *c*(**18a**) = 1,7 · 10^{−4} M. Das UV/VIS-Spektrum des Diazido-Derivats von **9** [5] zeigte einen ähnlich flachen Verlauf der Absorptionskurve. IR: 2205*m* (CN am Chromophor), 2020*ss* (N₃), 1640*s* (Imidoester), 1612*s*, 1548*s*, 1485*s* usw. ¹H-NMR (‘CHCl₃-abgeblasene’⁸⁶) Probe): 1,17–1,60 (5 Me inkl. *t* von Me von EtO); 1,70–2,70 (*m*, CH₂(2), CH₂(18)); 2,85–3,70 (4 allyl. CH₂); 3,85–4,50 (Signalhaufen, enthält H–C(1) und H–C(19), CH₂ von EtO (*q* bei 4,20, $J \approx 7$) und *exo*-CH (br. *s* bei 4,43)); 4,98 (br. *s*, *endo*-CH); 5,64 (*s*, H–C(10)); vgl. Fig. 31. MS (185°): 447 (4), 446 (30), 445 (100, [$M - C_2H_5OH - 2 N_3$]⁺), 430 (5), 429 (14, [$M - C_2H_5OH - 2 N_3 - CH_4$]⁺), 416 (4), 415 (17, [$M - C_2H_5OH - 2 N_3 - 2 CH_3$]⁺), 222,5 (5, [$M - C_2H_5OH - 2 N_3$]²⁺), ferner 45 (235, C₂H₅O), 43 (810, HN₃), 42 (268, N₃), 28 (450, N₂); vermutlich thermisch induzierte Cyclisierung zu **19**. Anal. ber. für C₂₆H₃₄CoN₁₁O · 0,28 CH₂Cl₂: C 52,90, H 5,85, N 25,74; gef.: C 53,20, H 5,95, N 25,74.

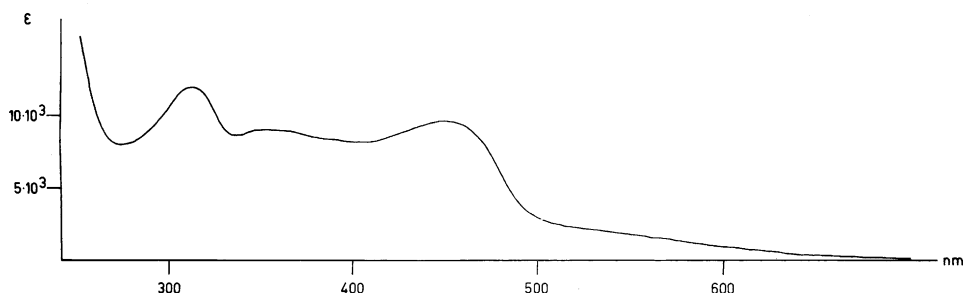
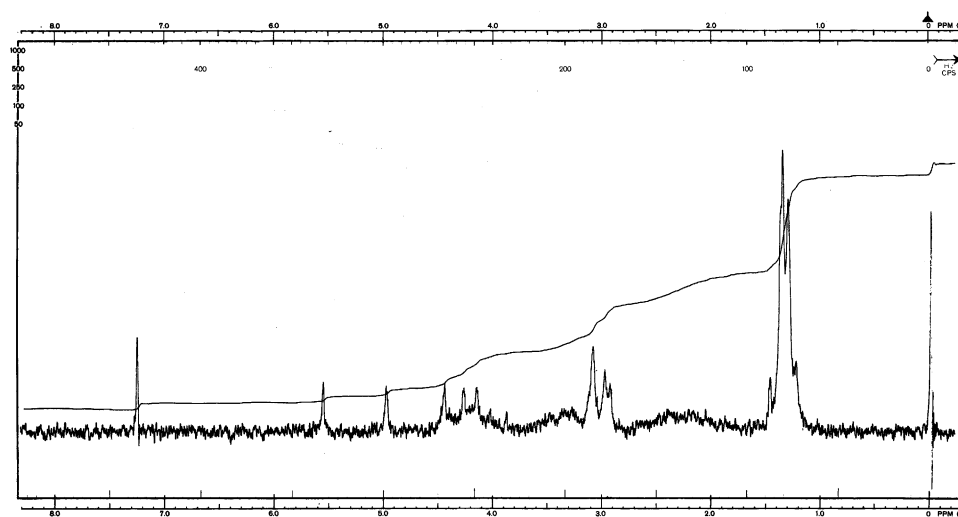


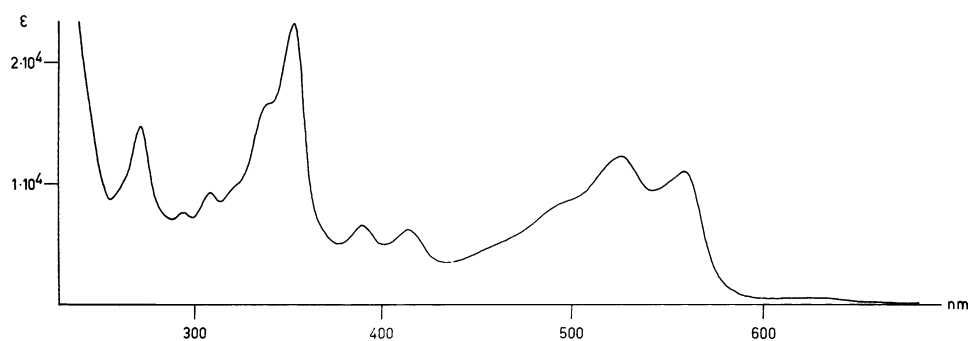
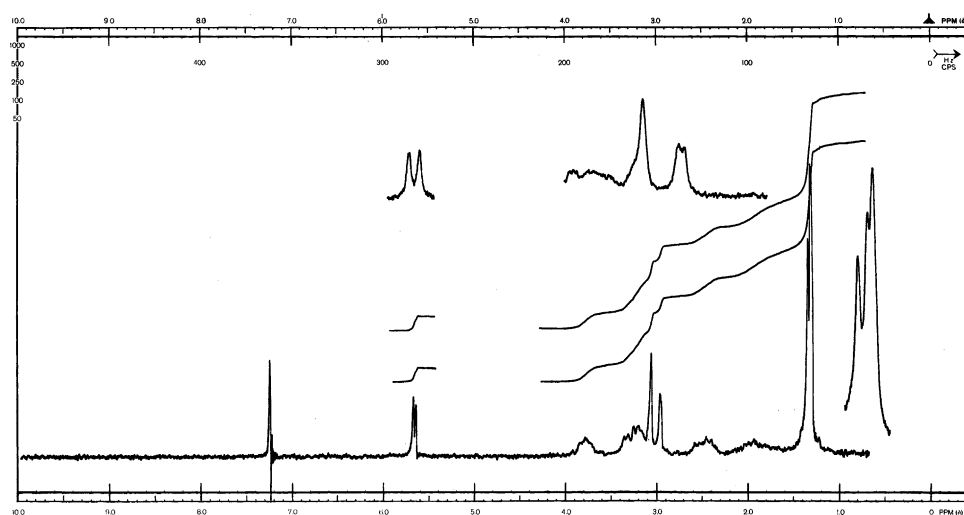
Fig. 30. UV/VIS-Spektrum von **18a** in EtOH

18 → **19**: rac-Dicyano-Co^{III}-15-cyano-7,7,12,12-tetramethylcorrinat (**19**). Der Komplex **18** ist in ^tBuOH schwer löslich; deshalb wurde die Cyclisierung **18** → **19** mit Pyridin als Lösungsvermittler durchgeführt. Komplex **18** (2,20 g, 4,0 mmol) wurde 2mal in 50 ml H₂O-freiem EtOH aufgenommen und das Lsgm. jeweils i. RV. wieder entfernt, diese Operationen mit je 50 ml H₂O-freiem Benzol wiederholt (Entfernung von Kristall-CH₂Cl₂), und der körnige Rückstand (2,0 g) 5 Std. i. HV. bei RT. getrocknet. Man löste in 400 ml reinem Pyridin, versetzte mit 36 ml einer 3,19*M* (12,0 mmol) Lsg. von ^tBuOK in

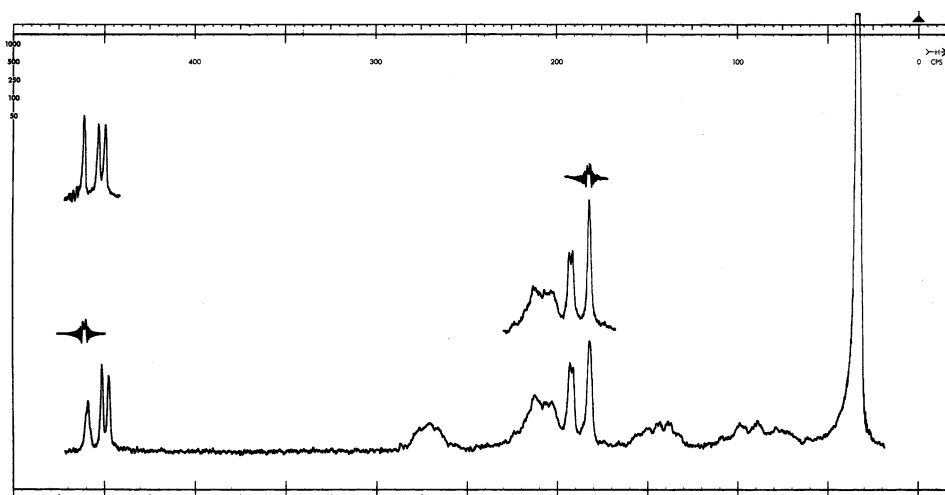
Fig. 31. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) von **18a** in CDCl_3

$^t\text{BuOH}$ und liess die Lsg. 7,5 Std. unter Lichtabschluss bei RT. stehen (Operationen unter N_2 unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft- O_2 ausgeführt). Zur Aufarbeitung goss man die braune Lsg. unter Rühren auf ein Gemisch von ca. 1,5 l H_2O , ca. 300 g Eis und 5,0 g KCN und schüttelte mit ca. 500 ml CH_2Cl_2 aus. Die Kristallisation des aus der org. Phase isolierten Materials aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{peroxidfreiem}) (\text{iPr})_2\text{O}$ ergab 1,843 g ($> 90\%$) CH_2Cl_2 -haltige, rotschwarze Kristalle. Zur Charakterisierung gelangte eine 3mal aus demselben Lsgm.-Gemisch umkristallisierte, DC^{102} -einheitliche Probe, R_f 0,6; Schmp. ca. 280° (Zers.). Die 60 Std. bei $60^\circ/\text{HV}$. getrocknete Analysenprobe enthielt nach NMR-Spektrum (Signale bei 5,28 und 1,08/1,18 ppm) noch je ca. 0,4 mol CH_2Cl_2 und $(\text{iPr})_2\text{O}$. UV/VIS (in $\text{EtOH} + \text{KCN}$ ($0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$)): 270 (4,17), 294 (3,88), 308 (3,96), 350 (4,37), 388 (3,81), 414 (3,80), 523 (4,09), 557 (4,04), Sch. bei 322 (4,00), 338 (4,21), 466 (3,74), 496 (3,93), vgl. Fig. 32. IR: 2215m (CN am Chromophor), 2135w (CN am Co), 1638m, 1608s, 1581m, 1519s, 1490s, 1430m, 1399m, 1375s, 1320m, 1297s, 1150s; Spektrum ähnlich jenem von **11**. ^1H -NMR (3mal $^t\text{CHCl}_3$ -abgeblasene⁸⁶) Probe): 1,31, 1,32, 1,36 (3s, 4 Me); 1,60–2,23 (m, 2 H); 2,27–2,75 (m, 2 H); 2,80–3,45 (m + d-artiges s bei 1,93 und s bei 2,04, 4 allyl. CH_2); 3,60–3,90 (m, H–C(1), H–C(19)); 5,63, 5,68 (2s, je 1 Chromophor-H-Atom); vgl. Fig. 33. MS (120°): 447 (4), 446 (30), 445 (100, $[M - 2 \text{ CN}]^+$), 444 (13), 430 (10), 429 (39, $[M - 2 \text{ CN} - \text{CH}_4]^+$), 416 (5), 415 (20, $[M - 2 \text{ CN} - 2 \text{ CH}_3]^+$), 400 (5), 399 (19, $[M - 2 \text{ CN} - 2 \text{ CH}_3 - \text{CH}_4]^+$), 385 (9, $[M - 2 \text{ CN} - 4 \text{ CH}_3]^+$), 222,5 (8, $[M - 2 \text{ CN}]^{2+}$), 215 (8, $[M - 2 \text{ CN} - \text{CH}_3]^{2+}$), ferner 27 (230, HCN), 26 (224, CN). Anal. ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{CoN}_7 \cdot 0,37 \text{ CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0,42 (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$: C 60,52, H 6,09, Cl 4,49, N 16,81; gef.: C 59,99, H 5,92, Cl 4,42, N 16,40.

19 \rightarrow **20**: rac-Dicyano- Co^{III} -7,7,12,12-tetramethylcorrinat (**20**). Komplex **19** (103 mg, 0,21 mmol) wurde 2mal in je 5 ml reinem MeOH aufgenommen und das Lsgm. jeweils wieder i. RV. entfernt. Man gab das rote Material in möglichst wenig MeOH gelöst in ein Pyrex-Einsatzglasrohr, blies das MeOH mit einem N_2 -Strom völlig weg, gab 60 ml 0,1n wässr. HCl zu (nicht alles Material gelöst), verdrängte O_2 aus der Lsg. durch Spülen mit N_2 , und erhitze das zugeschmolzene Rohr 18 Std. auf 250° im Bombenrohr (Wasserfüllung). Zur Aufarbeitung neutralisierte man das mit Eis versetzte Gemisch vorsichtig mit festem KHCO_3 , gab dann sofort ca. 1 g KCN zu und extrahierte den roten Komplex mit ca. 100 ml CH_2Cl_2 . Die Kristallisation des Rohprodukts aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ ergab 71 mg (72%) rotschwarze DC-einheitliche Kristalle (Alox neutral, CHCl_3 , R_f 0,3), Schmp. ca. 270° (Zers.). In einem Voransatz war das IR-Spektrum des auf solche Weise gewonnenen Materials nahezu identisch mit dem Spektrum der Analysenprobe, die 3mal aus dem gleichen Lsgm.-Gemisch umkristallisiert und 7 Tage bei RT./HV. über P_2O_5 getrocknet ar und trotzdem offenbar ca. 1 Mol.-Äquiv. H_2O enthielt (vgl. auch IR). UV/VIS

Fig. 32. UV/VIS-Spektrum von **19** in EtOH/5 mM KCNFig. 33. ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz) von **19** in CDCl_3

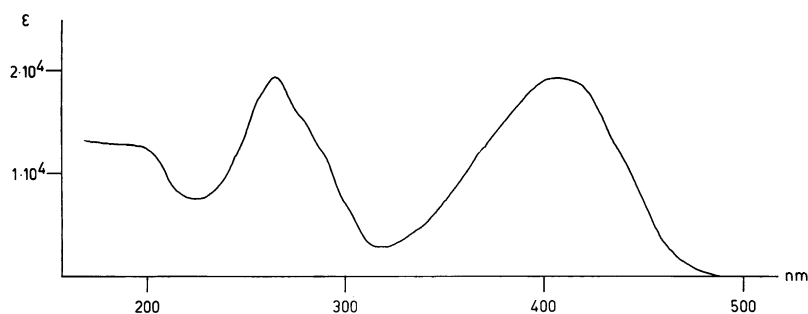
(in EtOH + 3 mg KCN pro 10 ml: 268 (4,144), 295 (3,974), 309 (3,946), 351 (4,497), 382 (3,590), 407 (3,604), 519 (3,990), 555 (4,119), Sch. bei 284 (3,90), 338 (4,23), 486 (3,75), vgl. Fig. 11 in [5], S. 37. IR: 3180w (H_2O), 2235w (CN), 1642m, 1604s, 1578s, 1525s (br.), 1469w, 1432m, 1395m, 1375s, 1317m, 1296s, 1192s, 1152m, 1128s. ^1H -NMR (100 MHz, in CDCl_3 ; Probe 4mal in CHCl_3 gelöst und Lsgm. jeweils wieder abgesaugt, dann 46 Std. bei $20^\circ/\text{HV}$. getrocknet): 1,35 (s, 4 Me); 1,60–2,20 (m, 2 H); 2,30–2,65 (m, 2 H); 2,84 (s, CH_2 (13), Ring C, schärfer bei Entkopplung mit Chromophor-H-Atom-Signal bei 5,61); 2,91, 2,93 (AB-Signale, CH_2 (8), Ring B⁸⁷); 3,0–3,4 (m, 2 allyl. CH_2 , Ringe A und D); 3,62–3,90 (m, H–C(1), H–C(19)); 5,47, 5,51, 5,61 (2s und t-artiges s, je 1 Chromophor-H-Atom, t-artiges s wird zu s bei Entkopplung mit CH_2 -H-Atom-Signal bei 2,84); vgl. Fig. 34. Zur Festlegung der Zuordnung des t-artigen Chromophor-H-Atom-Signals (5,60 ppm) zu H–C(15) (meso-Stellung zwischen Ringen C und D), vgl. [23] und Teil V dieser Reihe. MS (110°): 422 (5), 423 (29), 420 (100, $[\text{M} - 2 \text{CN}]^+$), 405 (4), 404 (11, $[\text{M} - 2 \text{CN} - \text{CH}_4]^+$), 391 (5), 390 (22, $[\text{M} - 2 \text{CN} - 2 \text{CH}_3]^+$), 375 (4), 374 (12, $[\text{M} - 2 \text{CN} - \text{CH}_4 - 2 \text{CH}_3]^+$), 360 (8, $[\text{M} - 2 \text{CN} - 4 \text{CH}_3]^+$), 210 (15, $[\text{M} - 2 \text{CN}]^{2+}$), 202,5 (13, $[\text{M} - 2 \text{CN} - \text{CH}_3]^{2+}$), 195 (6, $[\text{M} - 2 \text{CN} - 2 \text{CH}_3]^{2+}$), 194,5 (7, $[\text{M} - 2 \text{CN} - \text{CH}_3 - \text{CH}_4]^{2+}$), 187,5 (21, $[\text{M} - 2 \text{CN} - 3 \text{CH}_3]^{2+}$),

Fig. 34. ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz) von **20** in CDCl_3

ferner 27 (104, HCN), 26 (18, CN). Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{CoN}_6 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$: C 61,21, H 6,37, Co 12,02, N 17,14; gef.: C 61,73, H 6,36, Co 11,61, N 16,62.

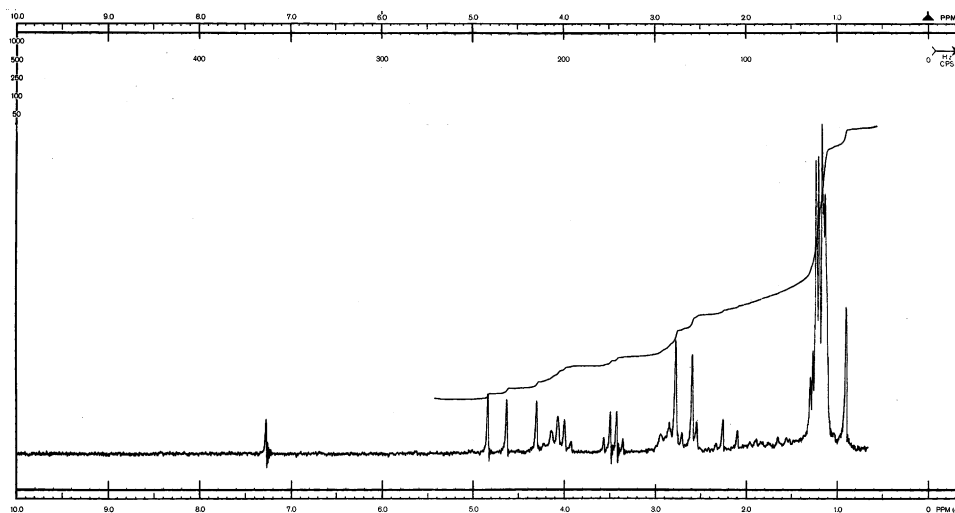
Es war wichtig, die Hydrolyse **19** \rightarrow **20** in strikter Abwesenheit von MeOH oder EtOH durchzuführen. In Ansätzen, wo als Lösungsvermittler EtOH bzw. MeOH anwesend war, wurden Produkte erhalten, die auf Grund des Massenspektrums (vermutlich am Chromophor) methylierte bzw. ethylierte Komponenten enthielten.

Reaktionen in Fig. 6 [5][6][35]. **21** + **2** \rightarrow **22**⁹⁰): Na-Salz von 15-Cyano-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-4,5-secocorrin **22** (vgl. auch die Kondensationsvorschrift **3** + **2** \rightarrow **4** sowie **1** \rightarrow **2** im Kap. A). Eine Lsg. von 2,16 g (8,28 mmol) kristallisiertem **21** ((*Z/E*)-Gemisch (vgl. [3], Exper. Teil, Kap. C) in frisch destilliertem Diglym⁷⁹) wurde mit 3,70 ml (8,41 mmol) einer frisch hergestellten 2,28M Lsg. von EtONa in EtOH versetzt, dann durch Einengen i. HV. das EtOH entfernt, die erhaltene Lsg. des Na-Salzes von **21** in Diglym unter N_2 zu 2,57 g (9,2 mmol) frisch hergestelltem (nicht destilliertem, jedoch IR-kontrolliertem) **2** ([2] C.4) gegeben, 2mal mit je ca. 5 ml Diglym nachgespült, i. HV. auf ca. ein Drittel des Volumens eingeeengt, dann mehrmals mit N_2 gespült und das Gemisch im geschlossenen Kolben 4 Std. bei 60° belassen. Nach Absaugen des Diglyms i. HV. kristallisierte das orangebraune Rohprodukt nach Zusatz von H_2O -freiem Et_2O . Man pipettierte die Mutterlauge ab, wusch einmal mit Et_2O und kristallisierte aus (H_2O -freiem) EtOH/ Et_2O um: 2,87 g (70%) **22** als gelbe Kristalle (nach 2 Std. Trocknen bei RT/HV.). In analog durchgeführten Voransätzen war festgestellt worden, dass die UV/VIS- und IR-Spektren der auf solche Weise erhaltenen Produkte mit den Spektren der nachstehend beschriebenen Analysenprobe nahezu übereinstimmen. Für das Gelingen der Kondensation waren die möglichst vollständige Entfernung von EtOH aus der Lsg. des Na-Salzes von **21**, der strikte Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und O_2 , sowie die Qualität des Diglyms⁷⁹) wesentlich. Zur Charakterisierung gelangte eine 6mal aus H_2O -freiem Et_2O umkristallisierte und 60 Std. bei RT/HV. getrocknete Probe, welche nach NMR-Spektrum noch 0,5 mol (pro mol **22** Et_2O enthielt. Die Analysenprobe war 4mal aus EtOH/ Et_2O und anschliessend einmal aus reinem Et_2O umkristallisiert (gelbe Kristalle, Schmp. 211 – 213° im evak. Röhrchen) und 2 Wochen bei RT/HV. über P_2O_5 getrocknet; nach NMR-Spektrum enthielt sie noch ca. 0,2–0,3 mol Et_2O . UV/VIS: 264 (4,28), 405 (4,28), Sch. bei 257 (4,24), 277 (4,19), 288 (4,08), Et_2O -Gehalt in log ϵ -Werten berücksichtigt; vermutlich Spektrum von neutralem Ligand, vgl. Fig. 35. IR: 2190s (CN), 1645s, 1598s, 1535s, 1470s (br.) usw. ^1H -NMR: 0,90 (s, Me); 1,05–1,35 (8 Me, inkl. 2 Me von 0,5 Et_2O); 1,35–2,0 (*m*, CH_2 (18)); 2,0–3,0 (4 allyl. CH_2 , 2s bei 2,60, 2,77, CH_2 , Ringe B und C, *m* um 2,85, CH_2 , Ring D), AB-System 2,18, 2,62, $J = 16$, CH_2 , Ring A); 3,47 (*q*, $J = 7$, MeCH_2O);

Fig. 35. UV/VIS-Spektrum von **22** in EtOH

4,03 (q , $J=7$, überlagert von m um 4,1, MeCH_2O , $\text{H}-\text{C}(19)$); 4,31, 4,63, 4,83 (3s, je 1 Chromophor-H-Atom); Offset bis 15 ppm leer; vgl. Fig. 36. MS (195°): 473 (10, $[M-\text{Na}]^+$), 458 (3, $[M-\text{Na}-\text{CH}_3]^+$), 322 (26), 321 (100, $[M-\text{Na}-\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}(\text{Ring A})]^+$), 305 (5), 291 (9), ferner 154 (14, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}$), 126 (15, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}$, Ring-A-Lactam); des weiteren traten Signale von Li- und Cu-Komplexen des Liganden von **22** auf, Spuren dieser Metalle könnten u.a. aus dem zur Herstellung von **22** verwendeten Na stammen. Anal. ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{NaO} \cdot 0,25 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O}$: C 69,70, H 8,30, N 13,55; gef.: C 68,47, H 8,55, N 13,43.

22 → **23**: *rac-Nickel(II)-4-ethoxy-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylsecocorrin-perchlorat **23** [6]. Zu einer Lsg. von 100 mg (0,20 mmol) roh kristallisiertem, 24 Std. bei RT/HV. über P_2O_5 getrocknetem **22** in 3 ml MeCN (destilliert über P_2O_5 und K_2CO_3) gab man unter N_2 eine Lsg. von 120 mg (0,33 mmol) Hexaaquanickel(II)-diperchlorat in 3 ml MeCN (Farbänderung gelb → rotbraun). Nach 1 Std. Rühren bei RT. entfernte man das Lsgm. i. RV., nahm den Rückstand in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ auf, schüttelte die org. Phase 3mal mit je 30 ml 0,1N wässr. NaClO_4 Lsg. aus und filtrierte über getrocknete Watte⁸²). Umkristallisation des tiefroten Rohprodukts (110 mg) aus AcOEt/EtOH lieferte 84 mg (70%) **23** als rote Nadeln. Zur Charakterisierung gelangte eine 2mal aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisierte und 48 Std. bei $110^\circ/\text{HV}$. getrocknete Probe. UV/VIS: 302 (4,12), 364 (3,67), 426 (4,15), Sch. bei 278 (4,03), 346 (3,56), Endabsorption um 500 (2,74), vgl. Fig. 54 in [6], S. 132. IR: 2210m, 1653w, 1625m, 1614s, 1596s, 1564w, 1534s, 1510w, 1485s usw. ^1H -NMR (100 MHz): 1,04 (s, Me); 1,18 (s, 3 Me); 1,28, 1,36, 1,42 (2s + t, $J=7, 3$*

Fig. 36. ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz) von **22** in CDCl_3

Me inkl. MeCH_2O); 1,77 (s, Me); 1,8–2,4 (m, $\text{CH}_2(18)$); 2,50–3,60 (m inkl. s bei 2,63, 4 allyl. CH_2); 3,75–4,05 (m, H–C(19)); 4,10–4,60 (m, MeCH_2O , mit s von *exo*-CH bei 4,52); 5,04 (s, *endo*-CH); 5,57 (s, H–C(10)); vgl. Fig. 55 in [6], S. 132. MS (350°): 503 (8, $[\text{M} - \text{HClO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5]^+$), 485 (9), 473 (8), 472 (11), 471 (6), 470 (14), 442 (6), 440 (6), 425 (5), 415 (8), 382 (16), 381 (24), 380 (57), 379 (38), 378 (100), $[\text{M} - \text{HClO}_4 - \text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}(\text{Ring A})]^+$ usw. Anal. ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{ClN}_5\text{NiO}_5$: C 55,04, H 6,37, Ni 9,27, N 11,07; gef.: C 54,76, H 6,37, Ni⁸³) 9,30, N 11,14.

22 → **24**: *rac*-Palladium(II)-15-cyano-4-ethoxy-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-4,5-secocorrinat-perchlorat **24**⁴³). Eine Lsg. von 237 mg (0,477 mmol) **22** in 5 ml EtOH wurde mit 112 mg (0,500 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -diacetat in 1 ml CH_2Cl_2 versetzt und die vorerst gelbe, dann tieforange Lsg. 10 Min. bei RT. unter N_2 gerührt (UV/VIS-Kontrolle: Komplexierung nach dieser Zeit beendet). Man verdünnte mit 30 ml CH_2Cl_2 , schüttelte mit einer Mischung von 0,1N wässr. HClO_4 und 0,1N NaClO_4 -Lsg. (1:9) (Emulsionsbildung ohne Zusatz der Säure), wusch die CH_2Cl_2 -Phase 2mal mit 0,1N NaClO_4 -Lsg. und filtrierte durch Watte⁸²). Chromatographie des Rohprodukts an 15 g Alox (neutral, Akt. I; aufgezogen und eluiert mit AcOEt/EtOH 10:1) ergab 221 mg einer gelben Fraktion, deren Kristallisation aus MeOH in 3 Portionen insgesamt 165,2 mg (52%) **24** als schöne gelbe Kristalle lieferte (UV/VIS- und IR-Kontrolle). Umkristallisation von 50 mg aus MeOH gab 44 mg Analysenprobe, die 1 Woche bei RT./HV. getrocknet wurde (Schmp. $> 210^\circ$ unter Zers.). UV/VIS: 246 (4,19), 289 (4,11), 325 (3,73), 343 (3,69), 424 (4,22), Sch. bei 257 (4,05), 280 (4,09), 304 (4,01); Spektrum unverändert nach Zugabe von 2 Tr. 0,1N EtONa (pro 3 ml) oder 1 Tr. CF_3COOH (pro 3 ml). IR: 2215m, 1655w, 1625s, 1614s, 1603s, 1550w, 1537s, 1480s usw. $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $^t\text{CHCl}_3$ -abgeblasene⁸⁶) Probe): 1,11, 1,23, 1,28 (doppelte Int.), 1,30, 1,39 (doppelte Int.), 1,45 (6s, inkl. vermutlich verdecktes t, 8 Me); 1,5–2,5 (m, $\text{CH}_2(18)$, mit vermutlich Fremdsignalen); 2,5–3,7 (4 allylische CH_2); 4,1–4,6 (m, MeCH_2O , H–C(19), inkl. s bei 4,57, *exo*-CH); 5,06 (s, *endo*-CH); 5,61 (s, H–C(10)); vgl. Fig. 37; im Spektrum der nicht $^t\text{CHCl}_3$ -abgeblasenen Probe zusätzlich das s von MeOH bei 3,46 (ca. 2 H). Anal. ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{ClN}_5\text{O}_5\text{Pd} \cdot 0,5 \text{CH}_3\text{OH}$: C 51,01, H 5,82, N 10,06; gef.: C 50,73, H 6,10, N 9,75.

22 → **25**: *rac*-Cobalt(II)-15-cyano-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-4,5-secocorrin-perchlorat **25** [6]. Zu einer Lsg. von 100 mg (0,20 mmol) **22** in 10 ml H_2O -freiem MeOH (*Fluka puriss.*) wurde eine Lsg. von 0,227 mmol $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ ¹⁰³) in 5 ml H_2O -freiem MeOH zugefügt, die dunkelbraune Mischung im

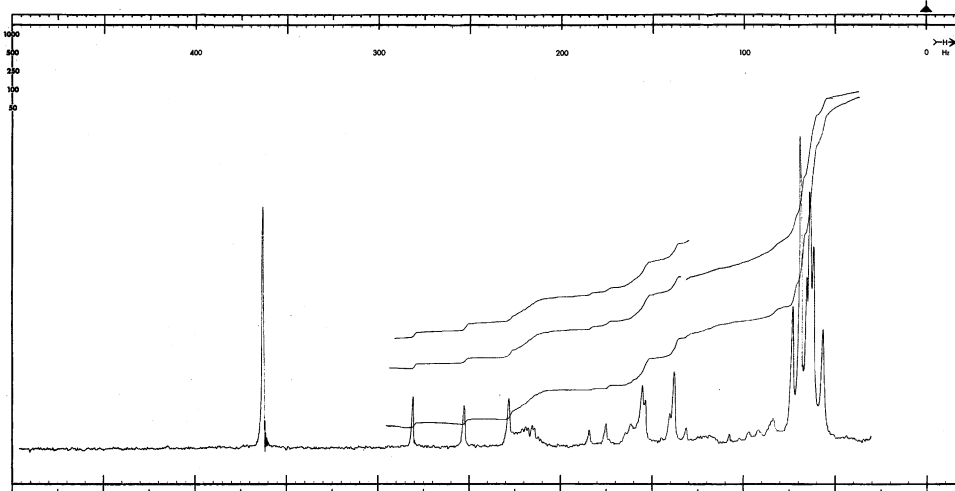


Fig. 37. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) von **24** in CDCl_3

¹⁰³) 83 mg Hexaaquacobalt(II)-diperchlorat (*Fluka, purum*) vorerst 3mal in MeOH gelöst und Lsgm. i. RV. wieder abgesaugt.

geschlossenen Kolben unter N_2 bei RT. 10 Min. gerührt, dann i. RV. eingeengt, in CH_2Cl_2 aufgenommen, einmal gegen 30 ml 1proz. wässr. $KClO_4$ -Lsg. ausgeschüttelt, die CH_2Cl_2 -Lsg. langsam durch vorgetrocknete Watte⁸²) filtriert und das Lsgm. i. RV. entfernt. Die Kristallisation des braunen Rückstands (114 mg) aus CH_2Cl_2 /MeOH/Hexan gab 94 mg (75%) braunschwarze, glänzende Kristalle. DC (Alox basisch AcOEt/MeOH 20:1): brauner Fleck, langgezogen (typisch für geladene Komplexe). Zur Charakterisierung gelangte eine 2mal aus obigem Lsgm.-Gemisch umkristallisierte, 4 Tage bei RT/HV. und dann 24 Std. bei 50°/HV. getrocknete Probe: UV/VIS: 256 (4,20), 382 (3,84), 445 (3,76), Sch. bei 301 (3,96), 343 (3,81) und langsam gegen 600 nm abklingende Absorption ($c = 5,85 \cdot 10^{-5}$ M in EtOH), vgl. Fig. 38, vgl. auch Fig. 49 in [6], S. 126. IR: 2208m (CN am Chromophor), 1627s (Imidoester), 1590s, 1528s, 1485s usw., ClO_4^- -Bande um 1090, vgl. Fig. 50 in [6], S. 126. Eine Lsg. des Komplexes in $CDCl_3$ zeigte keine 1H -NMR-Signale (Komplex ist paramagnetisch). MS (330°): 533 (1, $[M - ClO_4]^+$), 505 (5), 504 (10, $[M - HClO_4 - C_2H_4]^+$), 487 (13, $[M - ClO_4 - C_2H_5OH]^+$), 486 (13), 472 (12), 471 (39, $[M - HClO_4 - C_2H_5OH - CH_3]^+$), 455 (3), 441 (6), 411 (3), 381 (5), 380 (26), 379 (100, $[M - ClO_4 - C_9H_{16}NO$ (Ring A)]⁺), 378 (7), 364 (10), 350 (5), 243 (7), 228 (6) usw.; vgl. Fig. 51 in [6], S. 126. Anal. ber. für $C_{29}H_{40}ClCoN_5O_4$: C 55,02, H 6,37, Cl 5,60, N 11,06; gef.: C 54,75, H 6,37, Cl 5,55, N 11,02. Über die Oxidation von **25** zum Co^{III} -Komplex **26** vgl. unten.

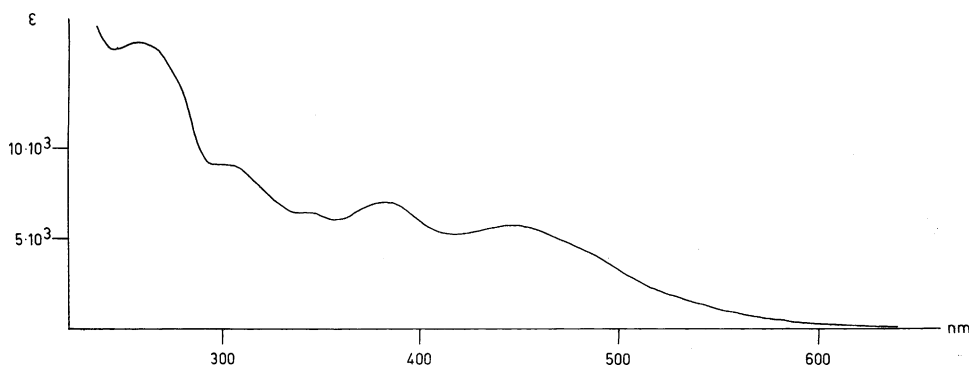


Fig. 38. UV/VIS-Spektrum von **25** in EtOH

22 → **26**: rac-Dicyano- Co^{III} -15-cyano-4-ethoxy-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-4,5-seccorinat **26** [5]⁹⁰). Zu einer Suspension von 1,463 g (2,95 mmol) aus EtOH/Et₂O umkristallisiertem und 2 Std. bei RT/HV. getrocknetem Na-Salz **22** in 18 ml EtOH gab man unter Rühren eine Lsg. von 705 mg (2,95 mmol) Hexaaquacobalt(II)-dichlorid in 20 ml EtOH, rührte das Gemisch 2,5 Std. an der Luft und versetzte dann die braune Lsg. mit einer Lsg. von 390 mg (6,0 mmol) KCN in 15 ml H₂O (brauner kristalliner Niederschlag, der sich nach beendeter KCN-Zugabe wieder löste). Nach 2-stündigem Rühren an der Luft gab man weitere 200 mg KCN in 20 ml H₂O zu, rührte 15 Min. weiter, verdünnte dann im Scheidetrichter mit viel H₂O und schüttelte nach Zugabe einer Spatelspitze primärem Na-phosphat (verhindert Emulsionsbildung) mehrmals mit CH_2Cl_2 aus (Trocknen (Na_2SO_4) vor Entfernung des CH_2Cl_2 i. RV.). Das rote Rohprodukt wurde aus säurefreiem AcOEt (2 Tage mit basischem Alox geschüttelt) kristallisiert und aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert: 1,142 g **26** (67%) als rotbraune Nadeln nach 18 Std. Trocknen bei RT/HV. Ausbeutebereich in 14 analogen Ansätzen 50–70%; bei Verwendung von Hexaaquacobalt(II)-diperchlorat (vgl. [5] S. 94) waren die Ergebnisse ähnlich. In einem Voransatz ($Co(ClO_4)_2$) war eine 5mal aus H₂O-freiem MeOH/säurefreiem AcOEt umkristallisierte und 60 Std. bei RT/HV. getrocknete Probe zur Analyse gelangt: Schmp. 258–261° (Zers.); die reproduzierten spektroskopischen Daten stammen von einer Probe, die an KCN-beladenem, basischem Alox chromatographiert (AcOEt/Benzol 2:1) und 3mal aus AcOMe/Hexan umkristallisiert worden war. UV/VIS: 312 (3,98), 321 (4,01), 358 (3,40), 464 (3,99), Sch. bei 268 (3,75), 340 (3,49), 482 (3,95), vgl. Fig. 39. IR: 2208s, 2130w, 1615s mit Sch. um 1625w, 1545s, 1480s usw. 1H -NMR (100 MHz; 3mal $CHCl_3$ -

abgeblasene⁸⁶) Probe): 1,10, 1,13, 1,20, 1,28 (4s, 4 Me); 1,25 (s, 2 Me); 1,38 (t, $J=7$, MeCH₂O); 1,62 (s, Me–C(1)); 1,7–2,3 (m, CH₂(18)); 2,68, 2,72, 2,82 (3s, je 2 H, CH₂(3), CH₂(8), CH₂(13)); 3,05–3,35 (m, CH₂(17)); 4,30 (AB-Teil von ABX₃, MeCH₂O); 4,51 (s schwach verbreitert, *exo*-CH); 5,04 (s schwach verbreitert, *endo*-CH); 5,40 (s scharf, H–C(10)). MS (300°): 560 (2), 559 (3, [M – CN]⁺), 558 (3), 534 (5), 533 (16, [M – 2 CN]⁺), 518 (3, [M – 2 CN – CH₃]⁺), 517 (3), 505 (12), 504 (17, [M – 2 CN – 2 CH₃]⁺), 488 (18), 487 (47, [M – 2 CN – C₂H₅OH]⁺), 486 (40), 485 (9), 473 (8), 472 (29), 471 (100, [M – HCN – CN – C₂H₅OH – CH₃]⁺), 458 (5), 457 (13, [M – 2 CN – C₂H₅OH – 2 CH₃]⁺), 456 (7), 455 (9), 442 (8, [M – 2 CN – C₂H₅OH – 3 CH₃]⁺), 441 (23), 427 (8), 425 (7), 411 (12), 381 (5), 380 (36), 379 (96, [M – 2 CN – C₉H₁₆NO (Ring A)]⁺), 378 (9) usw. Anal. ber. für C₃₁H₄₀CoN₇O: C 63,57, H 6,88, N 16,74; gef.: C 63,16, H 6,80, N 16,39.

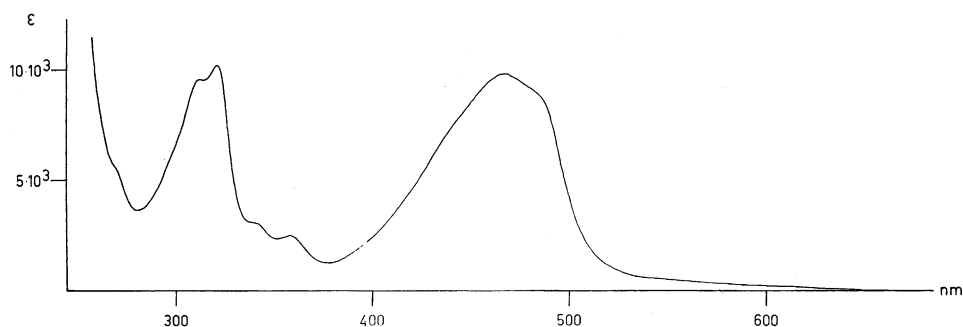


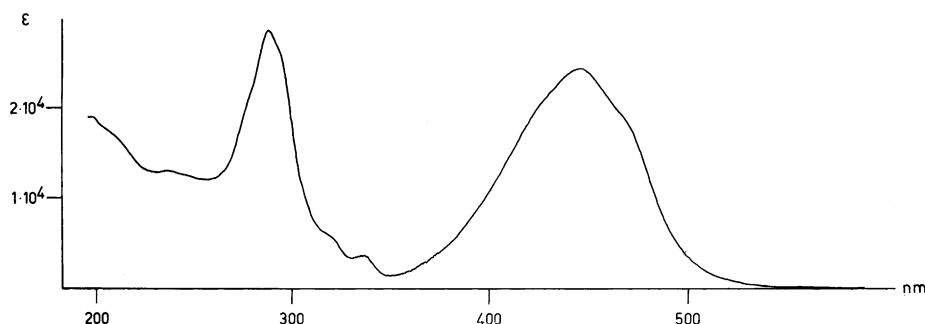
Fig. 39. UV/VIS-Spektrum von **26** in EtOH

25 → **26**: Oxidation des Co^{II}-Komplexes **25** zum Dicyano-Co^{III}-Komplex **26**. Eine Lsg. von 64 mg **25** in 30 ml CH₂Cl₂ wurde an der Luft 2 Min. gegen 50 ml 5proz. wässr. KCN-Lsg. geschüttelt. Die getrocknete (Na₂SO₄) CH₂Cl₂-Lsg. ergab nach Absaugen des Lsgm. i. RV. 66 mg Rohprodukt, das an 10 g Alox (basisch/6% H₂O, mit 3% KCN vermischt) chromatographiert wurde. AcOEt/Benzol 2:1 eluierte 48 mg Material, das aus AcOEt/MeOH/Hexan kristallisiert wurde: 40 mg (69%) dunkelbraune Kristalle, nach UV/VIS- und IR-Spektrum sowie DC-Verhalten (Alox, basisch, AcOEt/MeOH 20:1) mit **26** identisch.

Die Oxidation **25** → **26** konnte auch unter Ausschluss von Luft durch I₂ einer Lsg. von **25** in CH₂Cl₂ mit exakt 1 Äquiv. I₂ (0,01m Lsg. in CH₂Cl₂) bei 0° und nachträglichem Ausschütteln mit 5proz. wässr. KCN- und anschliessend 2proz. Na-thiosulfat-Lsg. erreicht werden (Ausb. an reinem **26** nach chromatographischer Reinigung und Kristallisation wie oben: 72%). Die Verwendung von I₂ zur Oxidation des Rohprodukts von **25** aus der Komplexbildung von **22** mit Co(ClO₄)₂ führte zu **26**, das mit einem jodhaltigen Nebenprodukt verunreinigt war (nach NMR vermutlich Methyliden-(C=C)-Bindung jodiert).

Im Gegensatz zum Co^{II}-Komplex **25** liess sich der Dicyano-Co^{III}-Komplex **26** durch CN[–]-Ionen nicht mehr dekomplexieren. 24-stündiges Erhitzen von 68 mg **26** mit 30 Mol-Äquiv. NaCN in 6 ml MeCN/H₂O 2:1 unter N₂ auf 90° führte nach Aufarbeitung und chromatographischer Auftrennung des Gemisches an neutralem Alox zur Rückgewinnung von 88% kristallinem **26** nebst geringen Mengen des Oxidokomplexes **36**.

22 → **27**: rac-Silber(I)-15-cyano-4-ethoxy-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-4 5-secocorrinat (**27**) [6]. Eine Lsg. von 50 mg (0,10 mmol) roh kristallisiertem **22** in 2,5 ml Benzol wurde mit 30 mg (0,13 mmol) festem Ag₂O versetzt, die heterogene Mischung 2,5 Std. unter N₂ bei RT. gerührt, dann durch Celite abgenutscht und das Filtrat i. RV. eingedampft. Der Rückstand kristallisierte aus AcOMe/Pentan in roten Tafeln (33 mg; 57%). Zur Charakterisierung gelangte eine umkristallisierte und 60 Std. bei RT/HV. getrocknete Probe. UV/VIS: 236 (4,12), 286 (4,45), 337 (3,57), 444 (4,38), Sch. bei 276 (4,30), 294 (4,41), 320 (3,76), 466 (4,28), vgl. Fig. 40 sowie Fig. 52 in [6], S. 130. IR: 2180s, 1633s, 1575s, 1520s, 1465s

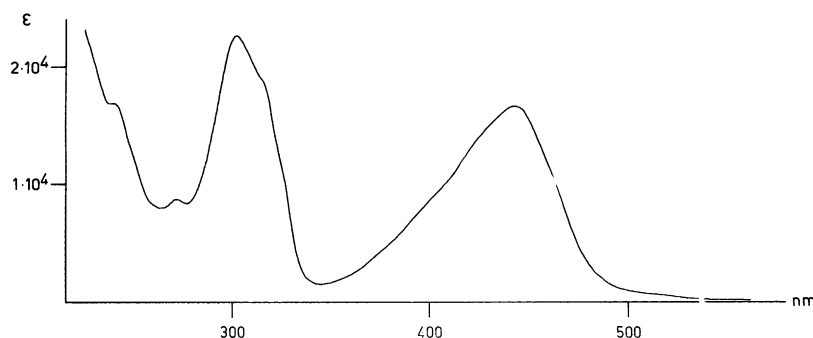
Fig. 40. UV/VIS-Spektrum von **27** in EtOH

usw. $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): 0,96 (s, Me); 1,12, 1,17, 1,24 (3s, 7 Me, inkl. *t* von MeCH_2O); 1,50–2,0 (*m*, ca. 3 H, $\text{CH}_2(18)$ + vermutlich H_2O); 2,22, 2,60 (*AB*, $J = 16$, $\text{CH}_2(3)$); 2,70, 2,84 (2s, $\text{CH}_2(8)$, $\text{CH}_2(13)$); 2,7–3,10 (*m*, $\text{CH}_2(17)$); 4,1–4,45 (*m*, $\text{H-C}(19)$, überlagert von *q* bei 4,31, $J = 7$, MeCH_2O , sowie von *s* bei 4,42, *exo-CH*); 4,96 (*s*, *endo-CH*, $\text{H-C}(10)$); zusätzlich Signale von AcOMe bei 2,03 und 3,66 (je ca. 0,5 H); vgl. Fig. 53 in [6], S. 130. Anal. ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{AgN}_3\text{O}$: C 59,79, H 6,92, Ag 18,52, N 12,02; gef.: C 59,77, H 7,02, Ag 18,67, N 11,88.

Auf einer DC-Platte von Kieselgel (Merck G; AcOEt/MeOH 20:1) wurde **27** (ursprünglich orangeroter Fleck) während des Chromatographierens sukzessive dekomplexiert (gleicher gelber Fleck wie bei der Chromatographie von **22**; nach Eluierung mit EtOH gleiches UV/VIS-Spektrum: λ_{max} bei 278 und 395 nm). Auf einer DC-Platte von basischem Alox (Merck, Typ T; Laufmittel wie oben) lief **27** unzerlegt (UV/VIS-Kontrolle).

23 → **28**: *rac-Nickel(II)-15-cyano-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrin-perchlorat (**28**) [6]. Fein pulverisiertes und 24 Std. bei 125°/HV. getrocknetes **23** (25 mg, 0,04 mmol) löste man in 3,3 ml siedendem $^t\text{BuOH}$, gab zur heissen Lsg. unter N_2 0,54 ml (0,4 mmol) einer 0,75M Lsg. von $^t\text{BuOK}$ in $^t\text{BuOH}$ zu, und erhitze die braune Lsg. unter N_2 80 Min. unter Rückfluss. Man goss unter (weitgehendem) Luftaustauschluss in 20 ml eiskalte 0,1M wässr. HClO_4 , extrahierte mit CH_2Cl_2 und chromatographierte das Rohprodukt an 15 g basischem Alox (6% H_2O enthaltend und mit 3% NaClO_4 vermischt). Die mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 4:1 eluierten Fraktionen wurden gemeinsam aus AcOMe/(wenig) MeOH/Hexan umkristallisiert: 20 mg (86%) **28** als braune Nadeln. Die Ausbeuten bei 100 mg-Ansätzen waren ähnlich (dort kristallisiert aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOMe}$). Zur Charakterisierung gelangte eine 2mal aus AcOMe/MeOH/Hexan umkristallisierte und 48 Std. bei 110°/HV. getrocknete Probe. UV/VIS: 272 (3,94), 303 (4,36), 443 (4,22), Sch. bei 242 (4,23), 316 (4,28), 423 (4,14), vgl. Fig. 41 sowie Fig. 56 in [6], S. 134. IR: 2220 m , 1750 w (Fremd-(C=O)-Bande?), 1640 w 1618 w , 1598 s , 1565 m , 1512 s , 1495 m usw., ClO_4^- -Bande um 1090, vgl. Fig. 57 in [6], S. 134. $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): 1,17, 1,23, 1,25, 1,39, 1,44 (5s, je 1 Me); 1,36 (s, 2 Me); 1,70 (br. s, ca. 2 H, H_2O ?); 1,6–2,6 (*m*, ca. 2 H, $\text{CH}_2(18)$); 2,88, ca. 3,21 (Teil von *AB*, $J = 17$, $\text{CH}_2(3)$, überlagert von *s* bei 2,23 ($\text{CH}_2(8)$, $\text{CH}_2(13)$) und um 3,2–3,55 ($\text{CH}_2(17)$)); 4,60 (*t*-artiges *m*, $\text{H-C}(19)$); 6,03, 6,38 (2s, je 1 Chromophor-H-Atom); vgl. Fig. 58 in [6], S. 134. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in (D_5)Pyridin zeigte ähnlich gute Auflösung mit ähnlichen δ -Werten (*s* von $\text{CH}_2(8)$ und $\text{CH}_2(13)$ getrennt); **28** ist offenbar auch in Pyridin diamagnetisch (nicht hexakoordiniert). MS (400°): 501 (5), 500 (5), 499 (7), 487 (14), 486 (10), 485 (22, $[\text{M} - \text{HClO}_4]^+$), 474 (8), 473 (17), 472 (42), 471 (31), 470 (100, $[\text{M} - \text{HClO}_4 - \text{CH}_3]^+$), 457 (5), 455 (5), 454 (6), 442 (12), 440 (20), 424 (6), 410 (8) usw. Anal. ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{ClN}_5\text{NiO}_4$: C 55,27, H 5,84, N 11,94, Ni 10,00; gef.: C 55,15, H 5,87, N 11,95, Ni⁸³ 10,04.*

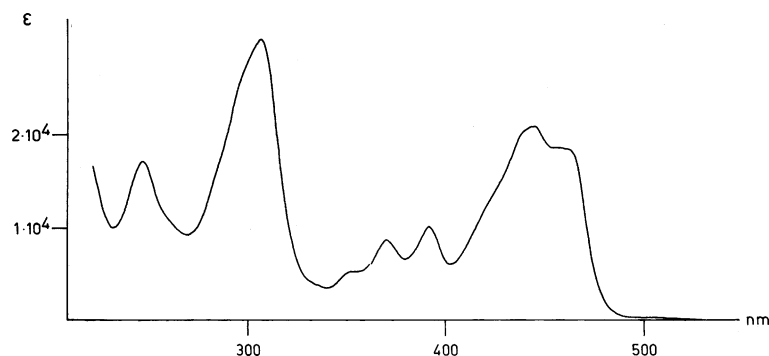
24 → **29**: *rac-Palladium(II)-15-cyano-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrinat-perchlorat (**29**)⁴³. Eine unter N_2 bereitete Lsg. von 67,9 mg (0,10 mmol) **24** in 5 ml (1,89 mmol) einer 0,378N Lsg. von $^t\text{BuOK}$ in $^t\text{BuOH}$ wurde in einem bei 0° i. HV. abgeschmolzenen Pyrex-Glasrohr 40 Std. auf 136–145° erhitzt (Ölbäd). Den Inhalt des bei 0° geöffneten Glasrohrs schüttelte man mit einer Mischung von 50 ml CH_2Cl_2 und 30 ml 0,1N wässr. HClO_4 , wusch die CH_2Cl_2 -Phase einmal mit 0,1N HClO_4 und 2mal mit*

Fig. 41. UV/VIS-Spektrum von **28** in EtOH

NaClO₄-Lsg., trocknete an Watte⁸²), saugte das Lsgm. i. RV. ab, nahm nochmals in CH₂Cl₂ auf, nutschte durch *Celite* ab und kristallisierte das erhaltene Rohprodukt aus (wenig) CH₂Cl₂/AcOMe: 52,7 mg **29** (83%). Zur Charakterisierung wurde nochmals umkristallisiert und 2 Tage bei RT./HV. getrocknet (48,6 mg, Schmp. 306–320° unter Zers.). UV/VIS: 249 (4,23), 308 (4,48), 371 (3,93), 392 (4,00), 445 (4,32), Sch. bei 263 (4,01), 300 (4,43) 352 (3,71) 458 (4,27), 464 (4,26), vgl. Fig. 42. IR : 2220m, 1623w, 1582m, 1552w, 1502s, 1477m usw., ClO₄⁻-Bande um 1090. ¹H-NMR (100 MHz; 'CHCl₃-abgeblasene'⁸⁶) Probe): 1,23, 1,25, 1,34, 1,45, 1,48, 1,51, 1,53 (7s, 7 Me); 1,62 (br. s, H₂O); 1,9–2,8 (m, CH₂(17)); 2,98, 3,36 (AB, J=18, CH₂(3), teilweise überlagert von s bei 3,40, CH₂(8), CH₂(13), und von m bei 3,2–3,55, CH₂(17)); 4,60–4,90 (m, H–C(19)); 6,14, 6,42 (2s, je 1 Chromophor-H-Atom); vgl. Fig. 43; das Spektrum einer nicht 'CHCl₃-abgeblasenen' Probe zeigte zusätzlich die s von AcOMe bei 2,04 und 2,66 (je ca. 90% von 3 H). MS (300°): 538 (5), 537 (13), 536 (11), 535 (20), 534 (17), 533 (28, [M – HClO₄]¹⁰⁶Pd]⁺), 532 (27), 531 (14), 530 (7), 529 (5), 518 (100, [M – HClO₄ – CH₃]¹⁰⁶Pd]⁺) + Isotopen-Piks (I. P.), 503 (11, – 2 CH₃) + I. P., 488 (16, – 3 CH₃) + I. P., 473 (8, – 4 CH₃) + I. P., 458 (11, – 5 CH₃) + I. P., zusätzlich 547 (16, [M – HClO₄ – H + CH₃]⁺) + I. P. Anal. ber. für C₂₇H₃₄ClN₅O₄Pd · 0,9 CH₃COOCH₃: C 50,88, H 5,62, N 9,88; gef.: C 50,81, H 5,60, N 9,94.

Über die Synthese von **29** durch photochemische (*A/D*-Secocorrin → Corrin)-Cycloisomerisierung vgl. [20] und Teil VI dieser Reihe.

26 → **30**: rac-Dicyano-Co^{III}-15-cyano-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrin (**30**) [5]⁴⁷). DC-einheitliches, aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiertes **26** (1,00 g, 1,71 mmol) wurde in einem 100-ml-Rundkolben einmal in ca. 20 ml H₂O-freiem EtOH und dann 3mal in je ca. 20 ml H₂O-freiem Benzol gelöst, das Lsgm. jeweils i. RV. wieder entfernt und der Rückstand 14 Std. bei RT./HV. getrocknet (Entfernung des kristallge-

Fig. 42. UV/VIS-Spektrum von **29** in EtOH

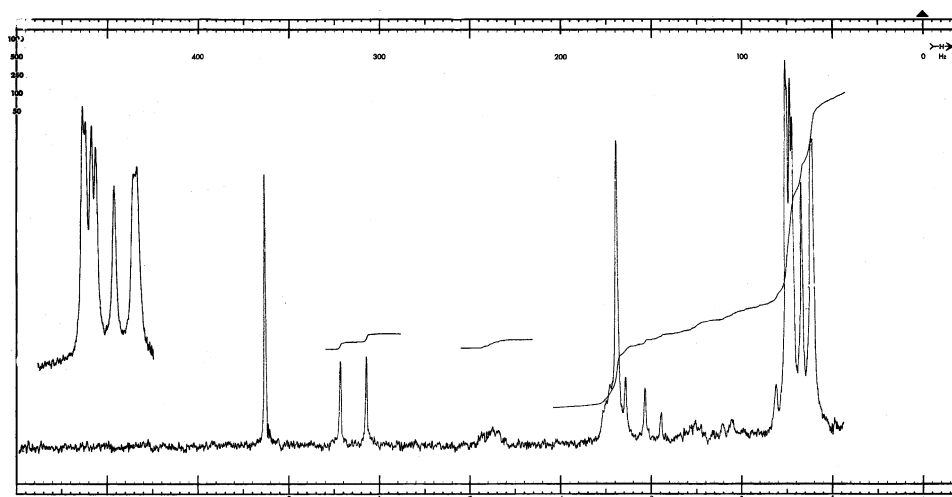
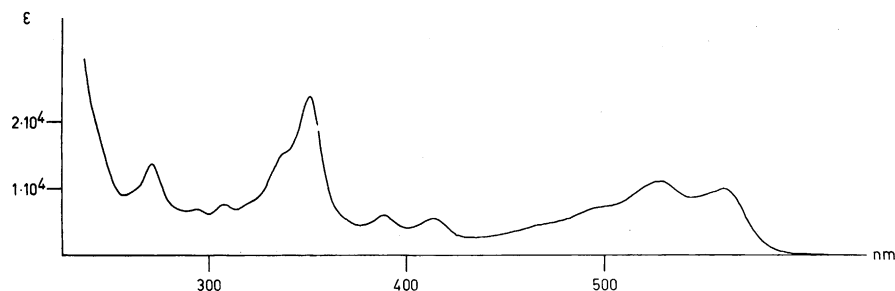


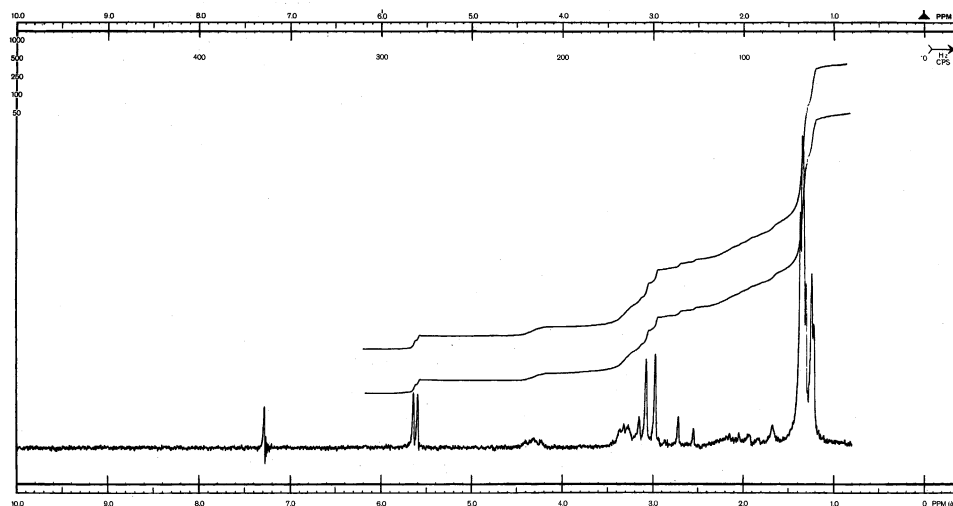
Fig. 43. ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz) von **29** in CDCl_3 . Links aussen: Me-Region mit höherer Auflösung.

bundenen CH_2Cl_2 von **26**). Hierauf gab man unter rigorosem Ausschluss von Luft (N_2) zuerst 5,5 ml (6,0 mmol) einer frisch hergestellten 1,09M Lsg. von tBuOK in tBuOH zu, dann 10 ml frisch über P_2O_5 destilliertes DMF, und schliesslich 42 ml H_2O -freien tBuOH . Man entgaste das klare dunkelbraune Gemisch durch 3maliges Evakuieren auf ca. 0,1 Torr bei -196° und jeweiligem Begasen mit N_2 ; hierauf belass man das Gemisch im geschlossenen Gefäss 15 Std. bei 50° . Zur Aufarbeitung wurde bei RT. das Reaktionsgefäss schwach evakuiert, und dann unter striktem Luftausschluss durch einen Tropftrichter 50 ml einer i. HV. entgasten 10proz. wässr. KCN-Lsg. eingesogen (Hähne und Verbindungsschläuche vorher mit KCN-Lsg. gespült). Die Farbe des Gemisches schlug dabei langsam von braun nach rot um. Nach ca. 1 Std. goss man die rote Lsg. auf 150 ml 10proz. KCN-Lsg., extrahierte 3mal mit je ca. 100 ml CH_2Cl_2 , schüttelte die vereinigten CH_2Cl_2 -Auszüge 3mal mit je 100 ml 0,5N HCl (Entfernung des DMF; erster wässr. Extrakt dunkelbraun, letzter leicht gelb) und dann erneut 2mal mit je 100 ml 10proz. KCN-Lsg., filtrierte durch Watte⁸², entfernte das CH_2Cl_2 i. RV. (unterhalb 40°), und sog den verbliebenen tBuOH i. HV. bei RT. ab. Den Rückstand (800 mg) chromatographierte man an der 60fachen Menge Kieselgel (Merck, 0,05–0,2 mm; vorher mit 2,5 g zerriebenem KCN vermischt), indem man die Substanz in 5 ml Benzol aufgezogen und mit steigendem (Benzol/ CHCl_3)-Verhältnis eluierte. Benzol/ CHCl_3 (1:1; 500 ml) eluierte ca. 20 mg einer gelben Vorfraktion, CHCl_3 das Produkt **30** in 3 Fraktionen zu 100 ml, und EtOH/ CHCl_3 1:1 ca. 55 mg einer violetten (nicht weiter untersuchten) Nachfraktion. Zur Kristallisation von **30** entfernte man das CHCl_3 i. RV., nahm in 100 ml Benzol auf, versetzte die Lsg. bei ca. 50° langsam mit 200 ml Hexan und liess über Nacht stehen: 604 mg (65%) hellrote, plättchenförmige Kristalle (DC^{102} einheitlich, R_f 0,5); nach NMR-Spektrum enthielten diese Kristalle nach 5tägigem Trocknen bei $80^\circ/\text{HV}$. immer noch ca. 1 mol Benzol. In 5 Cyclisierungsexperimenten ausgehend von je 1–3 g **26** lagen die Ausbeuten an **30** zwischen 56 und 65%.

Zur Charakterisierung war in einem Voransatz eine 4mal aus H_2O -freiem MeOH/(peroxidfreiem) $(i\text{Pr})_2\text{O}$ umkristallisierte und 60 Std. bei RT./HV. getrocknete Probe gelangt (Schmp. $305\text{--}310^\circ$ unter Zers.), die nach dem NMR-Spektrum noch ca. 0,5 mol H_2O enthielt. UV/VIS (in EtOH + 4 mg KCN pro 10 ml): 271 (4,14), 296 (3,85), 307 (3,89), 351 (4,38), 388 (3,80), 413 (3,75), 527 (4,05), 560 (4,0), Sch. bei 337 (4,18), 465 (3,65), 496 (3,85), vgl. Fig. 44. IR: $3670w$ (H_2O), $2203m$ (CN am Chromophor), $2115w$ (CN am Co), $1632m$, $1600s$, $1572m$, $1510s$, $1480s$ usw. ^1H -NMR (100 MHz): 1,22, 1,25, 1,31, 1,35, 1,39 (5s, 7 Me); 1,68 (br. s, ca. 1 H, 0,5 H_2O); 1,75–2,50 (m, $\text{CH}_2(18)$); 2,50–3,50 (AB bei 2,63, 3,23 ($J=17$, $\text{CH}_2(3)$), 2s bei 2,98, 3,08 ($\text{CH}_2(13)$, $\text{CH}_2(8)$), m bei 3,0–3,45 ($\text{CH}_2(17)$)); 4,32 (t-artiges m, H–C(19));

Fig. 44. UV/VIS-Spektrum von **30** in EtOH/6 mM KCN

5,60, 5,64 (2s, je 1 Chromophor-H-Atom); vgl. Fig. 45. Das *s* bei 2,97 ist der (CH₂)-Gruppe im Ring C, das *s* bei 3,08 der CH₂-Gruppe im Ring B zuzuordnen; vgl. das ¹H-NMR-Spektrum von **39** (Fig. 8, Kap. B.4). MS (150°): 489 (4), 488 (22), 487 (60, [M – 2 CN]⁺), 486 (5), 472 (7), 471 (21, [M – 2 CN – CH₄]⁺), 457 (7, [M – 2 CN – 2 CH₃]⁺), 441 (5, [M – 2 CN – 2 CH₃ – CH₄]⁺), 243,5 (5, [M – 2 CN]²⁺), 236 (10, [M – 2 CN – CH₃]²⁺), ferner 27 (100, HCN). Anal. ber. für C₂₉H₃₄CoN₇·0,5 H₂O: C 63,50, H 6,42, N 17,85; gef.: C 63,67, H 6,56, N 17,74.

Fig. 45. ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz) von **30** in CDCl₃

Vergleichende Cyclisierungsversuche hatten gezeigt, dass die Anwesenheit von freiem ^tBuOH im DMF für das Gelingen der Cyclisierung bei der beschriebenen Reaktionstemp. wesentlich ist; Cyclisierungen in DMF und ^tBuOH Lsg. von ^tBuOK ohne zusätzlichen ^tBuOH führten zu schwankenden Ausbeuten (Verlust des Alkohols beim Entgasen in schwankendem Ausmass!). DMF wurde als Lösungsvermittler verwendet (vgl. auch Fussnote 46). Bei RT. erfolgte bei **26** im Gegensatz zu den entsprechenden Komplexen der Penta- und Tetramethyl-Reihe nahezu keine Cyclisierung. Zur Röntgen-Strukturanalyse [36]⁴⁸) wurde eine 3mal aus Benzol/Hexan umkristallisierte, lufttrockene Probe gesandt, die ca. 1,4 mol Benzol enthielt (NMR). Über Cyclisierungsversuche **26** → **30** mit der schwächeren Base EtN(ⁱPr)₂ vgl. oben.

30 → **31**: rac-Dicyano-Co^{III}-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrin (**31**)¹⁰⁴. Komplex **31** (150 mg) wurde im geschlossenen Pyrex-Glasrohr unter N₂ in 55 ml 0,1N wässr. HCl 30 Std. auf 230° erhitzt (vgl. auch **19** → **20** und **11** → **15**). Zur Aufarbeitung extrahierte man 4mal mit je ca. 100 ml CH₂Cl₂, wusch die vereinigten CH₂Cl₂-Auszüge 4mal mit je ca. 50 ml 5proz. KCN-Lsg. (Farbumschlag rotbraun → hellrot) und trocknete mit Na₂SO₄. Kristallisation des Rohprodukts aus 1 ml EtOH/5 ml Benzol/80 ml Hexan (gelöst bei 50°, 24 Std. bei RT. stehen gelassen) lieferte in 2 Portionen 121 mg (84%) DC¹⁰⁵-einheitlich rhombenförmige Kristalle von **31**, deren UV/VIS- und IR-Spektren mit denjenigen der Analysen-Probe übereinstimmen. In zahlreichen Ansätzen ähnlichen Massstabs wurden Ausbeuten von 78–86% erzielt. Zur Charakterisierung gelangte eine einmal aus CHCl₃/Hexan und 2mal aus EtOH/Benzol/Hexan umkristallisierte und 5 Tage bei 80°/HV. getrocknete Probe (Umkristallisation aus CHCl₃/Hexan gab Kristalle, die auch nach scharfem Trocknen bei 105° CHCl₃ zurückhielten). UV/VIS: *a*) in EtOH + 0,001% KCN: 268 (4,01), 296 (3,85), 310 (3,82), 354 (4,41), 383 (3,49), 407 (3,52), 488 (3,66), 522 (3,86), 560 (3,96), Sch. bei 257 (3,77), 287 (3,77), 341 (4,15), vgl. Fig. 46; *b*) in Benzol: λ_{max} 302 (3,85), 316 (3,86), 359 (4,36), 390 (3,54), 414 (3,58), 495 (3,54), 533 (3,84), 569 (3,97), Sch. bei 292 (3,76), 324 (3,84), 343 (4,04); λ_{min} 285 (3,75), 308 (3,79), 329 (3,78), 400 (3,43), 443 (3,24), 545 (3,75). IR: 3660_w (H₂O?), 2125_m, 1638_m, 1600_s, 1575_s, 1525/1518/1505_s usw. ¹H-NMR (100 MHz): 1,25, 1,33 (2s, 7 Me); 1,65–2,30 (*m*, CH₂(18)); 2,57, 3,20 (*AB*-System, *J* = 17, CH₂(3)), 2,80 (*s* verbreitert, CH₂(13); verschärft bei Entkopplung mit Vinyl-H-Atom-Signal bei 5,57), 2,92 (*s*, CH₂(8)⁸⁷), ca. 3,02 (*m*, CH₂(17)) (zwischen 2,4–3,4 insgesamt 8 H); 4,25 (*m*, H–C(19)); 5,42, 5,45 (2s, H–C(5), H–C(10)); 5,57 (*s* verbreitert, H–C(15)⁸⁷), verschärft bei Entkopplung mit CH₂-Signal bei 2,80¹⁰⁶); vgl. Fig. 7 in [36], S. 27. MS (400°): 463 (17), 462 (58, [*M* – 2 CN]⁺), 461 (23), 447 (32, [*M* – 2 CN – CH₃]⁺), 446 (100, [*M* – HCN – CN – CH₃]⁺), 432 (24), 431 (10), 417 (10), 416 (26), 230,5 (17, [*M*²⁺ – HCN – CN]⁺), 223,5 (19), 215,5 (40), 208,5 (26), 200,5 (30), 193 (13), 27 (80, HCN) (nur Piks mit Int. ≥ 10% sind aufgeführt). Anal. ber. für C₂₈H₃₅CoN₆: C 65,35, H 6,86, Co⁸³) 11,45, N 16,39; gef.: C 65,50 (65,28), H 7,06 (6,76), Co 11,73, N 16,32 (16,32).

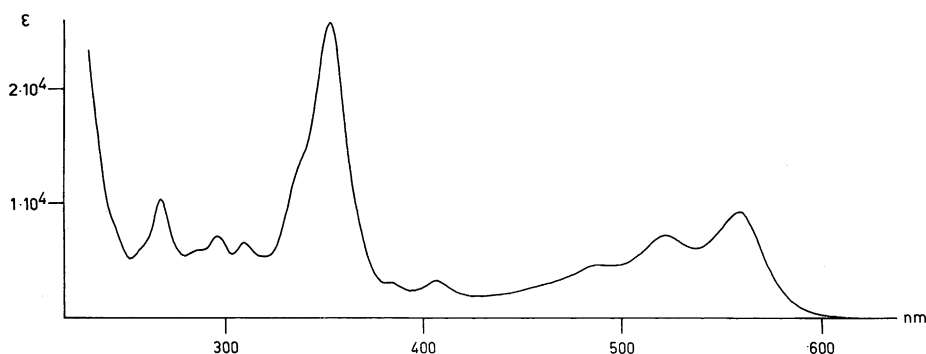


Fig. 46. UV/VIS-Spektrum von **31** in EtOH + 0,001% KCN

Reaktionen in Fig. 7 [6]: Orientierende Untersuchungen zum (A/B-Secocorrin → Corrin)-Ringschluss durch Thioimidoester-Kondensation. **33** → **34**. Zu einer Lsg. von 150 mg (0,27 mmol) kristallisiertem Chloro-Zn-Komplex **33** (Herstellung vgl. Teil V, sowie [5] und [37]) in 5 ml (über P₂O₅ und K₂CO₃ destilliertem) MeCN gab man nach Spülen mit N₂ 0,8 ml (10,4 mmol) frisch (unter N₂) destillierte

¹⁰⁴) Versuch aus der Promotionsarbeit von E. L. Winnacker [35].

¹⁰⁵) DC [35]: Bas. Alox (Woelm), 14 Std. bei 120° aktiviert, höchstens 1 Woche aufbewahrt; Laufmittel AcOEt/EtOH 30:1.

¹⁰⁶) Die Durchführung der Entkopplungsexperimente verdanken wir Herrn W. von Philippsborn, Universität Zürich.

CF₃COOH; dabei schlug die Farbe der Lsg. von gelb nach braun um. Nach 1,5-stündigem Rühren unter N₂ bei RT. nahm man in CH₂Cl₂ auf, schüttelte 3mal mit 5proz. NaCl-Lsg., trocknete (Na₂SO₄) und entfernte das Lsgm. i. RV./HV. Man löste das dekomplexierte Rohprodukt in 5 ml MeCN¹⁰⁷⁾, setzte 500 mg H₂O-freies K₂CO₃ zu¹⁰⁸⁾, spülte mit N₂, gab eine Lsg. von 800 mg (2,20 mmol; 4mal i. RV. mit MeCN abgesaugt) Hexaaqua-Co^{II}-diperchlorat in 5 ml MeCN zu (Farbumschlag nach braunschwarz), rührte die heterogene Mischung 2,5 Std. unter N₂ bei RT., fügte dann unter Rühren 800 mg reines KCN und nach 5 Min. 5 ml H₂O zu, rührte unter Luftzutritt ca. 3 Min. (grünlicher Niederschlag), filtrierte durch *Celite*, spülte dieses zuerst mit H₂O, dann mit CH₂Cl₂ und schüttelte das Filtrat 3mal mit CH₂Cl₂/5proz. wässr. KCN-Lsg. aus. Die orangerote org. Phase gab nach Trocknen (Na₂SO₄) und Entfernung des Lsgm. i. RV./HV. 143 mg Rohprodukt (DC: Startfleck und gelber Hauptfleck bei R_f 0,5; Alox basisch; AcOEt/MeOH 20:1), das man an 15 g Alox (basisch, 6% H₂O, aufgezogen in Benzol) chromatographierte. Benzol/AcOEt (3:1) eluierte 129 mg DC-einheitliches Material, das bei der Kristallisation aus AcOMe/Hexan insgesamt 114 mg (73%) **34** ergab (orange Nadeln). Eine 2mal umkristallisierte und 41 Std. bei 120°/HV. getrocknete Probe enthielt nach NMR immer noch ca. 0,2 mol Kristall-AcOMe. Die nachstehenden Daten stammen von einer 6mal aus AcOMe/Hexan umkristallisierten, 3mal 'CHCl₃-abgeblasenen' und 24 Std. bei RT./HV. getrockneten Probe (nach NMR und unbefriedigender Verbrennungsanalyse ca. 0,8 mol CHCl₃ enthaltend). UV/VIS: 306 (4,04), 336 (3,34), 431 (4,05), 456 (4,14), Sch. bei 293 (3,88), 406 (3,80), vgl. Fig. 32 in [6], S. 95; Kurvenverlauf ähnlich wie beim Spektrum von **36**. IR: 2210s, 2130w (CN am Co), 1620s, 1600m, 1565s, 1485s usw. (keine Methyliden-Bande um 860), vgl. Fig. 33 in [6], S. 96. ¹H-NMR (100 MHz): 1,21, 1,29, 1,31, 1,33 (4s, 6 Me); 1,48 (s, Me); 1,71 (s, Me); 1,8–2,4 (m, 2 H); 2,5–3,6 (8 H, Signalhaufen mit AB-Signalgruppen bei 2,64, 2,94 (J=17) und 2,74, 3,20 (J=17) sowie s bei 2,92, allyl. CH₂); 4,25 4,50 (m, H–C(10)); 5,28 (s mit Satellit bei 5,32 im Intensitätsverhältnis ca. 5:1, insgesamt 1 Chromophor-H-Atom; Satellit des Diastereoisomeren?). MS (350°): 522 (9), 521 (24, [M–2 CN]), 520 (30), 506 (5), 505 (14, [M–2 CN–CH₄]⁺), 488 (6), 487 (17, [M–2 CN–H₂S]⁺), 471 (4), 381 (4), 380 (27), 379 (100, [M–HCN–CN–C₇H₁₁NS (Ring-A-Thiolactam)]⁺), 378 (12), 366 (6), 365 (16), 364 (5), 350 (9), 349 (10), 338 (5), 334 (5); vgl. Fig. 34 in [6], S. 96.

Bei einer in einem anderen Ansatz gewonnenen, 2mal umkristallisierten und 2 Tage bei 50°/HV. getrockneten Probe waren im (sonst ähnlichen) ¹H-NMR-Spektrum die s-Signale bei 5,24 (H–C(10)); 2,91 (CH₂(13)) und 1,71 (Me–C(6)) von ungefähr gleich intensiven s-Signalen des Diastereoisomeren (?) begleitet (5,28, 2,94, 1,68).

34 → **32**: rac-Dicyano-Co^{III}-15-cyano-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-4-(methylsulfanyl)-4,5-secocorrinat (**32**). Man löste 120 mg (0,21 mmol) **34** unter gelindem Erwärmen in 80 ml H₂O-freiem t-BuOH, tropfte bei RT. 0,54 ml (0,48 mmol) einer 0,88M Lsg. von t-BuOK in t-BuOH zu (Farbumschlag orange → rot-braun), gab nach 2 Min. 176 mg (1,24 mmol) MeI zu und rührte bei RT. 12 Min. unter N₂. Man nahm in CH₂Cl₂ auf, schüttelte 2mal gegen 2proz. wässr. KCN-Lsg. (unter N₂) und chromatographierte das braune Rohprodukt (120 mg) an 35 g Alox (basisch; 6% H₂O/3% KCN¹⁰⁹⁾. AcOEt/Benzol 1:3 eluierte zunächst 70 mg unverändertes Edukt **34** (MS-Kontrolle), anschliessend AcOEt/Benzol 2:1 38 mg (31%) **32**, nach 2maligem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Hexan und 48 Std. Trocknen bei RT.¹¹⁰⁾/HV. 29 mg mit folgenden Daten. UV/VIS: 320 (4,07), 470 (4,03), Sch. bei 312 (4,06), 343 (3,57), 359 (3,48), 481 (4,02) mit langsam ins Bathochrome abfallender Extinktion (log ε(600 nm) 2,54). IR: 2210m, 2130w, 1615s mit Sch. bei 1625w, 1540s, 1480s mit Sch. bei 1474w usw. ¹H-NMR (100 MHz): 1,11, 1,13, 1,21, 1,28, 1,33 (5s, 6 Me); 1,75 (s, Me); 1,9–2,25 (m, CH₂(18)); 2,47 (s, MeS); 2,6–3,4 (m, 4 allyl. CH₂); 3,75–4,05 (t-artiges m, H–C(19)); 4,59 (s verbreitert, *exo*-CH); 5,05 (s verbreitert, *endo*-CH); 5,48 (s scharf, H–C(10)). Vgl. die Abbildungen obiger Spektraldaten von **32** in [6] (S. 100–105). MS (300°): 533 (5), 532 (12), 518 (10), 517 (33), 488 (14), 487 (46, [M–2 CN–CH₃SH]⁺), 486 (33), 485 (11), 473 (6), 472 (30), 471 (100, [M–HCN–CN–CH₃SH–CH₃]⁺), 457 (13), 456 (7), 455 (10), 411 (13), 380 (8), 379

¹⁰⁷⁾ Dabei blieb ein farbloser Anteil ungelöst.

¹⁰⁸⁾ In DC-analytisch verfolgten Vorversuchen war beobachtet worden, dass der Zusatz von K₂CO₃ den Einbau des Co-Atoms erheblich beschleunigt.

¹⁰⁹⁾ 1,0 g fein pulverisiertes KCN mit 35 g desaktiviertem Alox gut vermischt.

¹¹⁰⁾ Bereits bei Trocknen von kristallisiertem **32** bei 50° trat langsam Cyclisierung ein.

(24, $[M - 2\text{CN} - \text{C}_8\text{H}_{14}\text{NS}(\text{Ring } A)]^+$), usw. Anal. ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{CoN}_7\text{S}$: C 61,31, H 6,52, S 5,46, N 16,69; gef.: C 61,12, H 6,51, S 5,57, N 16,66.

In orientierenden Versuchen (u.a. mit CD_3I) wurde durch MS-Analyse festgestellt, dass bei grossem MeI- und Basen-Überschuss, hoher Konzentration und längerer Reaktionsdauer Octa- und Nonamethyl-Analoga von **32** entstanden (vermutlich in Stellung C(8) mono- bzw. dimethyliert); über Details vgl. [6] (S. 103–105).

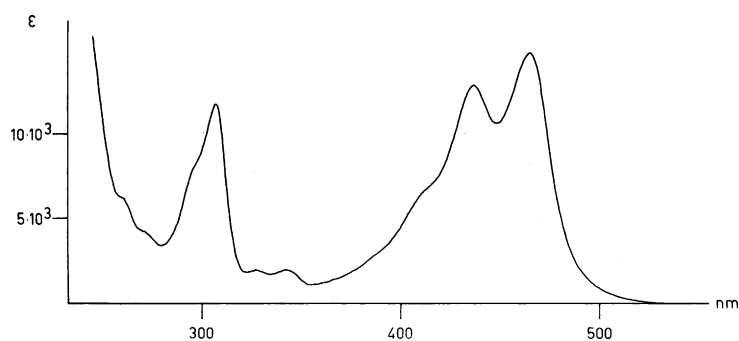
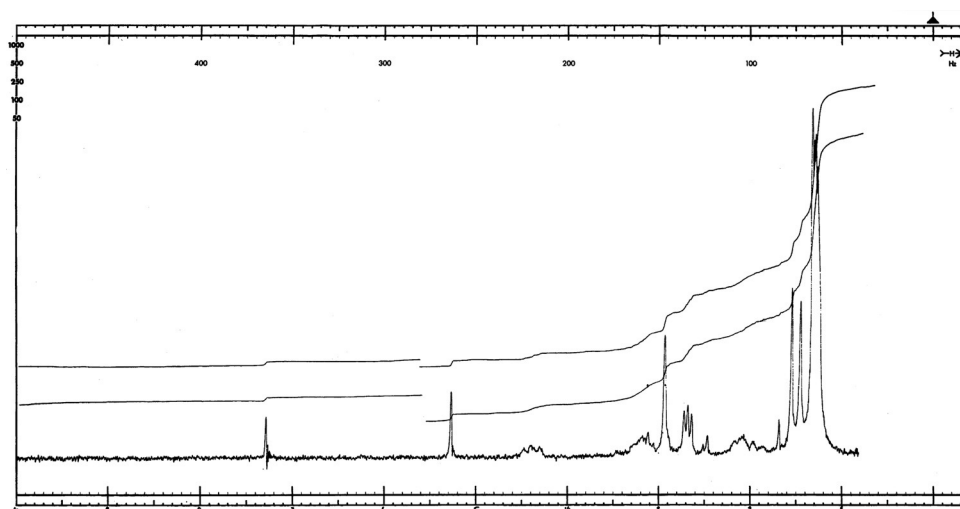
32 \rightarrow **30**: *Thermisch*⁵¹⁾ und *basisch induzierte (A \rightarrow B)-Thioimidoester-Cyclisierungen*. a) Mit $\text{EtN}(\text{iPr})_2$. Eine Lsg. von 50,0 mg (0,085 mmol) **32** (24 Std. bei RT./HV. getrocknet) in einem Gemisch von 2 ml H_2O -freiem DMF, 2 ml H_2O -freiem tBuOH (zur Lösungsvermittlung) und 5 ml $\text{EtN}(\text{iPr})_2$ (über Na destilliert) wurde unter N_2 im geschlossenen Glasrohr 17,5 Std. auf 150° erhitzt. Man injizierte das dunkelbraune Gemisch in 10 ml 5proz. wässr. KCN-Lsg., setzte 10 ml CH_2Cl_2 zu, rührte 15 Min. unter N_2 (CH_2Cl_2 -Phase \rightarrow tiefrot) und schüttelte dann nach Zugabe von 50 ml CH_2Cl_2 2mal gegen 3proz. KCN-Lsg. Das Rohprodukt (48 mg) wurde an 25 g Alox (basisch 6% H_2O /3% KCN¹⁰⁹⁾ aufgezogen in CH_2Cl_2) chromatographiert: AcOEt/Benzol 1:3 eluierte 16,1 mg eines gelben, amorphen, nicht weiter untersuchten Nebenprodukts (Co-freies, vermutlich secocorrinoides Material, einheitliche Chromophor-CN-Bande im IR, λ_{max} 380 mit flacher Sch. um 450, nach Zusatz von CF_3COOH : scharfes Absorptionsmaximum bei 450 nm ohne Absorption bei 380 nm), und mit dem (2:1)-Gemisch erhielt man 22,8 mg (50%) DC-einheitlichen **30** (21,4 mg nach Kristallisation aus Benzol/Hexan und 24 Std. Trocknen bei RT./HV.), nach UV/VIS-, IR-, NMR- und MS-Daten einer 2mal kristallisierten Probe identisch mit dem *via* **26** (vgl. Fig. 6, Kap. B.2) gewonnenen Komplex **30**.

In einem Vorversuch enthielt nach 16-stündigem Erhitzen von **32** auf 100° das Gemisch laut DC noch Edukt. Die Cyclisierung von **32** zu **30** gelang ebenfalls in reinem $\text{EtN}(\text{iPr})_2$ ($150^\circ/70$ Std.; Ausb. ca. 50%), doch wurde diese Version infolge der schlechten Löslichkeit von **32** in der reinen Base nur in orientierenden Versuchen getestet. In ebenfalls nur orientierend durchgeführten Versuchen wurde festgestellt, dass tBuOK (3 Äquiv.) in tBuOH **32** bereits bei RT. während 20 Std. unter N_2 (nebst partieller Dekomplexierung) zu **30** cyclisiert (UV/VIS, DC).

b) *Thermisch*⁵¹⁾¹¹⁰⁾. (Kristallisierter) Komplex **32** (8,5 mg) wurde in 2 unter N_2 abgeschmolzenen Schmp.-Röhrchen langsam auf 220° erhitzt und 3 Min. bei dieser Temp. belassen. Dann pulverisierte man die Röhrchen samt Inhalt unter N_2 , extrahierte mit CH_2Cl_2 , schüttelte gegen 3proz. KCN-Lsg. aus und chromatographierte das Rohprodukt wie unter a beschrieben: 1,6 mg gelbes Nebenprodukt (vgl. oben), Spur Edukt, 4,2 mg (54%) DC-einheitliches, aus Benzol/Hexan kristallisierendes **30**. Erhitzen von **32** in reinem DMF ($150^\circ/21$ Std.) führte ebenfalls zu teilweiser Cyclisierung, nicht jedoch die analoge Behandlung in Benzol oder Pyridin (in beiden Fällen farblose Produkte).

In einem vergleichenden, dem Ansatz a analog durchgeführten Experiment wurde die Cyclisierbarkeit des von **26** mit schwacher Base getestet (20 mg **26**, 1 ml DMF, 2 ml $\text{EtN}(\text{iPr})_2$, 0,7 ml tBuOH ; $150^\circ/18$ Std.). Die sorgfältige chromatographische Auftrennung des Rohprodukts ergab nebst mehreren nicht-corrinoiden Fraktionsgemischen ca. 1 mg (ca. 5%) einer Fraktion mit dem UV/VIS-Spektrum von **30**; Details vgl. [6], S. 108–110. Bei einem analog durchgeführten UV/VIS-spektroskopisch ausgewerteten Versuch enthielten die Corrin-haltigen Chromatogramm-Fractionen gesamthaft ca. 4% an **30**.

rac-Dicyano-Co^{III}-15-cyano-5,6-dihydro-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-4,6-oxido-4,5-secocorrinat (**36**; vgl. [6], S. 110). Eine über 1 Jahr in einer Glasflasche im Kühlschrank gestandene Probe des von **26** (Fig. 6) zeigte im DC (Alox basisch, Benzol/EtOH 100:3) neben **26** insgesamt 4 Nebenkomponenten, wobei der in der Folge als **36** erkannte Oxido-Komplex als gelber Fleck vor **26** lief. Dieses Gemisches (2,41 g) wurde an 330 g Alox (neutral, Akt. I deaktiviert mit 20 g H_2O , aufgezogen mit Benzol) chromatographiert. Benzol/AcOEt 9:1 \rightarrow 1:2 eluierte in 6 Fractionen insgesamt 1,060 g Material, AcOEt/EtOH 20:1 anschliessend 1,340 g reines **26**. Die durch Benzol/AcOEt 2:1 und 1:1 eluierten Fractionen (115 und 473 mg) ergaben bei der Kristallisation aus AcOMe/MeOH 6:1 (Endzugabe von Hexan) 413 mg orangegelbe Plättchen von **36** (Schmp. ca. 300° unter Zers.); zur Charakterisierung gelangte eine 2mal umkristallisierte und 6 Tage bei $50^\circ/\text{HV}$. getrocknete (P_2O_5) Probe. UV/VIS: 306 (4,07), 327 (3 30), 343 (3,30), 435 (4,11), 463 (4 17), Sch. bei 259 (3,80), 270 (3,63), 296 (3,91), 413 (3,83), vgl. Fig. 47. IR: 2210m (CN am Chromophor), 2130w (CN am Co), 1675s (Imidoester), 1630m, 1620m, 1565s, 1470/1475s usw., vgl. Fig. 44 in [6], S. 113. $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): 1,26, 1,28, 1,30, 1,32 (4s, 6 Me); 1,45 (s, vermutlich Me-C(1)); 1,54 (s, Me-C(4), Ring A); 1,68 (s, ca. 0,5 H, H_2O); 1,80–2,35 (m,

Fig. 47. UV/VIS-Spektrum von **36** in EtOHFig. 48. ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz) von **36** in CDCl_3

$\text{CH}_2(18)$); 2,40–3,50 (insgesamt 8 H, vermutlich 2 AB-Systeme 2,46, 2,64, 2,94, 3,12 und 2,51, 2,68, 2,72, 2,89 (CH_2 der Ringe A und B) überdeckt von s bei 2,93 (CH_2 , Ring C) und m um 3,2 (CH_2 , Ring D); 4,25–4,50 (*t*-artiges m, H–C(19)); 5,26 (s, 1 Chromophor-H-Atom); Offset leer bis 15 ppm; vgl. Fig. 48. MS (350°): 505 (18, $[M - 2 \text{CN}]^+$), 504 (28), 381 (15), 380 (85), 379 (100, $[M - \text{HCN} - \text{CN} - \text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$ (Ring-A-Lactam) $^+$), 378 (25), 377 (9), 365 (15), 364 (44), 363 (8), 362 (6), 352 (8), 350 (5), 349 (16), usw. Anal. ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{CoN}_7\text{O}$: C 62,47, H 6,51, Co 10,57, N 17,59; gef.: C 62,52, H 6,53, Co⁸³) 10,34, N 17,65.

Die präparativ unbefriedigend verlaufenen Versuche zur *O*-methylierenden Öffnung des Oxid-Ringes von **36** mit $t\text{BuOK}/t\text{BuOH}/\text{MeI}$ (analog zum Thio-Analogon **34** \rightarrow **32**) sind in [6], S. 114–116, beschrieben.

Reaktionen in Fig. 8 [6]⁵⁵). **21** + **37** \rightarrow **38**¹¹¹): rac-Dicyano- Co^{III} -15-cyano-4-ethoxy-1,2,2,5,7,7,12,12-octamethyl-4,5-secocorrinat **38**⁵⁷). Die *O*-Ethylierung von **37** (zur Herstellung vgl. Fussnote 55) erfolgte wie die analoge Ethylierung des entsprechenden Methyliden-Derivats **1**, vgl. Vorschrift **1** \rightarrow **2** im

¹¹¹) Versuch durchgeführt von Dr. D. Miljkovic.

Kap. A. (1,0 mmol **37**, 6 mmol $\text{Et}_3\text{O} \cdot \text{BF}_4$, 0,5 mmol EtN^iPr_2 in CH_2Cl_2 , 4 Std. unter N_2 am Rückfluss, Ausb. ca. 90%); das undestillierte *O*-Ethylimidoester-Derivat (intensive IR-Imidoester-Bande bei 1585 cm^{-1} , λ_{max} 328 nm) wurde direkt zur Kondensation mit **21** verwendet; hierbei verfuhr man analog wie bei der Stufe **21** + **2** → **22** oben. beschrieben. Ausb. an roh kristallisiertem Na-Salz 394 mg (50%) ausgehend von 400 mg (1,53 mmol) **21**, 450 mg (1,6 mmol) **37** und 2 ml 1M EtONa-Lsg. in 10 ml H_2O -freiem Diglym; das Material der Mutterlauge wurde in separaten Ansätzen ebenfalls zur Komplexbildung verwendet.

Zur Komplexbildung löste man das roh kristallisierte Na-Salz (3,92 mg/0,76 mmol) in 35 ml H_2O -freiem EtOH, versetzte mit einer Lsg. von 600 mg (0,8 mmol) Hexakis(dimethylformamido)cobalt(II)-dipерchlorat [24b] (vgl. **17** → **18**, *Kap. B.1*) und rührte das Gemisch an der Luft 3 Std. bei RT. Dazu gab man eine Lsg. von 113 mg (1,72 mmol) KCN in 3 ml H_2O , rührte an der Luft 2 Std., und nach Zugabe von 57 mg KCN (0,86 mmol) weitere 30 Min. Ausschütteln mit CH_2Cl_2 (ca. 100 ml) und ges. wässr. NaCl-Lsg. ergab nach Entfernung des Lsgm. i. WV. ein Rohprodukt, aus welchem sich durch Zugabe von 100 ml Et_2O 150 mg roher (UV/VIS- und IR-spektroskopisch jedoch ziemlich reiner) Komplex **38** ausfällen liessen. Mit dem Material der Mutterlauge (enthält hauptsächlich den freien Liganden) wurde das Komplexbildungsprocedere wiederholt und dabei weitere (ca.) 100 mg **38** als rohes Präzipitat gewonnen. Eine weitere Menge **38** (UV/VIS, IR, ca. 100 mg) gewann man durch analoge Komplexbildung des nicht kristallisierten Mutterlauge materials, das bei der Herstellung des Na-Salzes erhalten worden war.

Zur Charakterisierung von **38** wurden 100 mg Rohniederschlag 2mal aus MeOH/ Et_2O 1:20 bei RT. kristallisiert, wobei man 32 mg fast schwarz scheinende Nadeln erhielt (**38** ist in MeOH sehr gut löslich; Mutterlauge n enthielten **38** in UV/VIS-spektroskopisch noch guter Qualität). Die Kristalle wurden 12 Std. bei RT/HV. getrocknet, sie enthielten laut NMR-Spektrum (vgl. unten) und Verbrennungsanalyse immer noch je ca. 0,5 mol MeOH und H_2O . UV/VIS: λ_{max} 311 (4,02), 360 (3,52), 461 (4,03), Sch. bei 318 (3,95), 341 (3,62), 484 (3,93); λ_{min} 283 (3,76), 388 (3,17). IR: 3640w ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$), 2215m, 2132w, 1647m, 1623s, 1610s, 1544m, 1490s usw. ^1H -NMR (100 MHz): 1,18 (s, 2 Me); 1,23 (s, 1 Me); 1,28 (s, 2 Me); 1,32 (s, 1 Me); 1,42 (t, $J = 7$, MeCH_2O); 1,62 (s, Me vermutlich an C(1)); 1,80 (br. s, ca. 1 H, verschwindet bei Zugabe von D_2O , ca. 0,5 H_2O); 2,08 (d, $J = 7,5$, wird zum s bei Entkopplung mit q von Vinyl-H-Atom bei 4,70, Me-C(5)); im Untergrund ca. 1,6–2,1 (m, $\text{CH}_2(18)$); 2,42, 2,65 (AB-System, $J = 16$, $\text{CH}_2(3)$); 2,74, 2,86 (2s, 2 CH_2 , Ringe B und C); 2,95–3,30 (m, $\text{CH}_2(17)$); 3,45 (br. s, ca. 1,5 H, wird scharf bei Zugabe von D_2O , ca. 0,5 MeOH); 3,05–3,30 (t-artiges m, H-C(19)); 4,05–4,50 (X von A_3X_2 , MeCH_2O); 4,70 (q , $J = 7,5$, MeCH=); 5 32 (s, 1 Chromophor-H-Atom). MS (250°): 547 (1,5, $[\text{M} - 2\text{CN}]^+$), 519 (8), 518 (16), 502 (13), 501 (41, $[\text{M} - 2\text{CN} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^+$), 486 (17), 485 (49), 471 (21), 455 (9), 395 (11), 394 (26), 393 (100, $[\text{M} - 2\text{CN} - \text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}(\text{Ring A})]^+$), 378 (15), 344 (11). Anal. ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{CoN}_7\text{O} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,44\text{CH}_3\text{OH}$: C 62,58, H 7,20, N 15,75; gef.: C 62,38 (62,53), H 7,35 (7,40), N 15,65 (15,49).

38 → **39**: rac-Dicyano-Co^{III}-15-cyano-1,2,2,5,7,7,12,12-octamethylcorrinat (**39**). Komplex **38** (20 mg, 0,033 mmol) wurde im scharf getrockneten (Zweihalsschliff) Reaktionskolben in H_2O -freiem Benzol gelöst, das Lsgm. (zur Entfernung von Kristall-Lsgm.) abgesaugt, und die Operation wiederholt. Man belies über Nacht i. HV., fügte 18 mg (0,37 mmol) NaH zu (Fluka, 50% Suspension in Paraffin), entgaste die Apparatur durch 5maliges Evakuieren (0,1 Torr) und Auffüllen mit N_2 (Reaktion erwies sich ganz besonders empfindlich auf O_2 -Spuren), tropfte 3 ml (frisch unter N_2 über LiAlH_4 destilliertes) Diglym zu und erhitzte unter N_2 5 Std. auf 120°. Nach dem Abkühlen tropfte man 4 ml einer entgasten, unter N_2 stehenden, 5proz. wässr. KCN-Lsg. zu (H_2 -Entwicklung), liess 15 Min. stehen, goss das Gemisch auf eisgekühltes, entgastes Gemisch von CH_2Cl_2 und 5proz. KCN-Lsg. in einem Scheidetrichter, schüttelte aus, wusch die CH_2Cl_2 -Phase 3mal mit H_2O , trocknete (Na_2SO_4) und chromatographierte das Rohprodukt mitsamt dem Diglym an 50 g Alox (neutral, 6% H_2O , 3% KCN¹⁰⁹), aufgezogen mit Benzol). Benzol eluierte Co-freies Material (vermutlich secocorrinoid; einheitliche Chromophor-CN-Bande bei 2200 cm^{-1} , intensive (C=O?) Bande bei 1720); Benzol/AcOEt 1:1 eluierte ca. 4 mg einer (UV/VIS spektroskopisch) corrinoiden Fraktion. Diese war nach DC (Alox basisch, AcOEt/EtOH 100:3) mit einer wenig rascher laufenden blauen Komponente verunreinigt (vermutlich peripher oxidierter Corrin-Komplex) und wurde deshalb durch Dickschichtchromatographie (Alox basisch, AcOEt/Aceton 100:10) gereinigt; dabei erhielt man ca. 3 mg (ca. 15%) DC-einheitliches (amorphes) **39**. In mehreren analog durchgeführten Ansätzen schwankte die Ausbeute zwischen 8 und 20%.

Zur Charakterisierung von **39** löste man 21 mg solchen Materials in 3,5 ml Benzol/5 Tr. EtOH und fügte Hexan (ca. 5 ml) bis zur beginnenden Trübung zu. Die nach 2 Tagen bei RT. erhaltenen Kristalle (15 mg) wurden umkristallisiert und 4 Tage bei RT./HV. getrocknet¹¹²⁾. UV/VIS (EtOH + KCN (1 mg pro 10 ml)): 272 (4,07), 291 (3,86), 310 (3,83), 355 (4,36), 386 (3,70), 411 (3,67), 530 (4,00), 561 (3,88), Sch. bei 261 (3,90), 325 (3,87), 343 (4,18), 466 (3,66), 504 (3,89), vgl. Fig. 49. IR: 2220*m*, 2130*w*, 1635*w*, 1610*s*, 1575*w*, 1515*s*, 1482*s*, 1430*w*, 1400*s*, 1390*m*, 1375*s*, 1352*w*, 1320*m*, 1305*w*, 1292*w*, 1285*w*, 1270*w*, 1245*s*, 1175*w*, 1150*s*, 1140*m*, 1130*s*, 1120*m* usw., schwache und breite Banden um 2100 und 1735, vermutlich Verunreinigungen, vgl. Fig. 27 in [6], S. 86. ¹H-NMR (100 MHz): 1,24, 1,26, 1,34 (doppelte Int.), 1,37, 1,45, 1,47 (6s, 7 Me); 1,65 (br. s, ca. 2 H, H₂O); 1,7–2,4 (*m*, CH₂(18), überlagert von *s* bei 2,13 (Me–C(5))); 2,80, 3,16 (*AB*, *J* = 17, CH₂, Ring A, überlagert von 2*s* bei 2,98 und 3,02 (2 CH₂, Ringe C und B) und *m* bei 3,0–3,4 (CH₂(17))); 3,5–3,9 (br. *m*, ca. 1 H, vermutlich Kontaminationssignal); 4,10–4,45 (*m*, H–C(19)); 5,48 (*s*, 1 Chromophor-H-Atom); 7,29 (*s*, Benzol); vgl. Fig. 28 in [6], S. 86. Gegenüber dem Spektrum von **30** ist eines der beiden Ring-B, C-*s* von 3,08 nach 3,02 verschoben; dies dürfte demnach das Signal der Ring-B-CH₂-Gruppe sein (vgl. auch Teil V). MS (350°): 553 (0,5, *M*⁺), 538 (2), 525 (3), 510 (11), 502 (35), 501 (100, [*M* – 2 CN]⁺), 500 (17), 499 (13), 487 (6), 486 (25), 485 (72, [*M* – HCN – CN – CH₃]⁺), 472 (10), 471 (27, [*M* – 2 CN – 2 CH₃]⁺), 455 (18), 441 (12), 425 (8), 250,5 (6, [*M* – 2 CN]²⁺), 243 (12), 235,5 (6), 235 (7), 228 (11), 220,5 (5), 220 (5), 213 (5) sowie intensive Piks bei 27 (HCN) und 78 (Benzol).

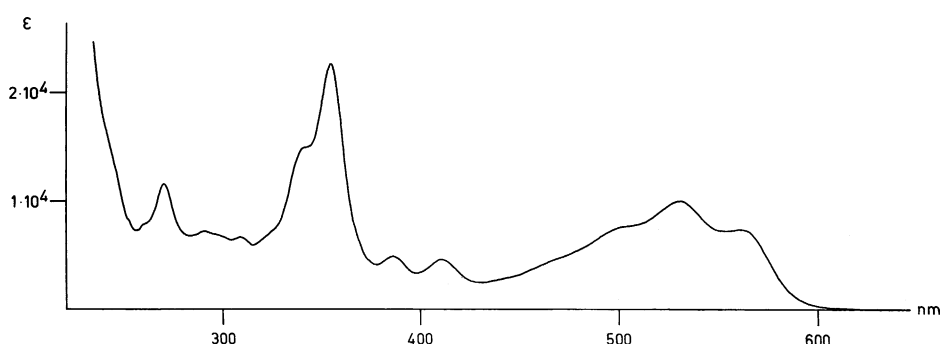


Fig. 49. UV/VIS-Spektrum von **39** in EtOH/KCN (vgl. auch Fig. 26 in [6], S. 86)

Rigoroser Ausschluss von O₂ und Feuchtigkeit sowie genaues Einhalten der Reaktionstemp. waren Voraussetzung für das Gelingen der sehr heiklen Cyclisierungsstufe. Trotzdem schwankten die Ausbeuten erheblich. Bei folgenden orientierenden Cyclisierungsversuchen liess sich das DC-analytisch sonst leicht nachweisbare Produkt **39** (Alox basisch, AcOEt/EtOH 100:3, roter Fleck) nicht beobachten¹¹³⁾: NaH in Diglym, 17 Std. 100° (hauptsächlich Edukt), NaH in DMSO, 16 Std. 100° (hauptsächlich Dekomplexierung), 'BuOK in DMF/BuOH (1:4) 24 Std. 60° (nicht näher untersuchtes Gemisch). Über die Entfernung der Chromophor-CN-Gruppe von **39** vgl. Teil V.

Reaktionen in Fig. 9 [6]. **40** + **2** → **41**: *rac-Dicyano-Co^{III}-1,19-cis-15-cyano-4-ethoxy-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-4,5-secocorrinat (41/41a)*. Die Kondensation der *cis-A/D*-Komponente **40** (vgl. Teil III [3]) mit der *B/C*-Komponente **2** erfolgte im wesentlichen nach der für die Umsetzung **21** + **2** → **22** (vgl. oben) beschriebenen Vorschrift (116 mg **40** (0,45 mmol), 130 mg undestilliertes **2**, 2 ml Diglym; 13 Std. 50°). Das Gemisch wurde bei 50°/HV. vom Lsgm. befreit und das Rohprodukt direkt für die Komplexierung mit Co eingesetzt (das Na-Salz konnte im Unterschied zur *trans*-Reihe nicht kristallisiert werden). Hierzu löste man das intensiv rote, rohe Kondensationsprodukt in 5 ml EtOH, gab 310 mg (2,25 mmol) festes

¹¹²⁾ Wegen Substanzmangel wurde keine Verbrennung durchgeführt.

¹¹³⁾ Versuche von Dr. D. Miljkovic.

K_2CO_3 ¹¹⁴) und 825 mg (2,25 mmol) Hexaaqua- Co^{II} -diperchlorat zu, rührte die braunschwarze, heterogene Mischung 2,5 Std. bei RT. an der Luft, versetzte mit 290 mg (4,5 mmol) festem KCN und rührte weitere 5 Std. bei RT. an der Luft. Nach Zugabe von 5 ml H_2O entstand ein Niederschlag, man nutschte durch *Celite* ab, wusch mit CH_2Cl_2 und H_2O nach, schüttelte das Filtrat mit je 20 ml CH_2Cl_2 und 3proz. KCN-Lsg. 2mal aus, trocknete die CH_2Cl_2 -Phase (Na_2SO_4) und entfernte das Lsgm. i. RV.: 264 mg Rohprodukt, das im DC (Alox basisch, AcOEt/MeOH 20:1) nebst einem Startfleck und einer schnell laufenden Komponente (R_f 0,7) einen Hauptfleck (R_f 0,3) zeigte, welcher etwas schneller lief als der *trans*-Komplex **26**. Man chromatographierte an 30 g Alox (basisch, 6% H_2O) mit Benzol/AcOEt (1:1) und erhielt nach 40 + 20 mg Vorlauffractionen eine Fraktion von 81 mg **41**, die man aus CH_2Cl_2 /Hexan kristallisierte: 62 mg (+16 mg aus Mutterlauge nach Rechromatographie und Kristallisation) DC-einheitliche, dunkelbraune Kristalle (Ausb. 30% bzgl. auf **40**). Zur Analyse gelangte eine einmal aus MeOH/AcOEt/Hexan umkristallisierte und 72 Std. bei RT./HV. getrocknete Probe¹¹⁵). UV/VIS: 322 (4,13), 359 (3,53), 452 (4,12), Sch. bei 276 (3,84), 314 (4,10), 340 (3,62), 474 (4,06), vgl. Fig. 50 (vgl. auch Fig. 46 in [6], S. 120). IR: 2205m, 2125w (CN am Co), 1613s, 1548m, 1485s usw., vgl. Fig. 47 in [6], S. 120. ^1H -NMR (100 MHz): 1,25, 1,27, 1,31, 1,51 (4s, 7 Me, überlagert von *t* bei 1,39 ($J=7$, MeCH_2O); 1,6–1,9 (br. *m*, ca. 2 H, vermutlich Kontamination, inkl. H_2O); 2,15–3,45 (überlagerte *m*, insgesamt 10 H); 2,31, 2,73 (*AB*, $J=17$, CH_2 , Ring *A* oder *B*); ca. 3,60, 2,92 (zu vermutendes *AB*, $J\approx 17$, CH_2 , Ring *A* oder *B*); 3,85 (*s*, CH_2 , vermutlich Ring *C*); ca. 2,9–3,45 (*m*, $\text{CH}_2(17)$); 4,26 (*q*, $J=7$, MeCH_2O); 4,53, 5,15 (2s verbreitert, je 1 CH); 4,83–5,10 (*t*-artiges *m*, H–C(19)); 5,38 (*s*, 1 Chromophor-CH); vgl. Fig. 48 in [6], S. 120. Im Vergleich zum Spektrum des *trans*-Komplexes **26** ist das *m* von $\text{CH}_2(18)$ um ca. 0,3 und jenes von H–C(19) um ca. 1,2 nach tieferem Feld verschoben (vgl. Formel **41a**). MS (400°): 534 (5), 533 (10, $[M-2\text{CN}]^+$), 505 (6), 504 (16), 488 (5), 487 (10), 486 (7), 471 (12), 380 (27), 379 (100, $[M-2\text{CN}-\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}(\text{Ring A})]^+$), 378 (9), 364 (16), 363 (6), 350 (6), 349 (16), 348 (9), 334 (18) usw. Anal. ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{CoN}_7\text{O}$: C 63,57, H 6,88, N 16,74; gef.: C 63,38, H 6,98, N 16,84.

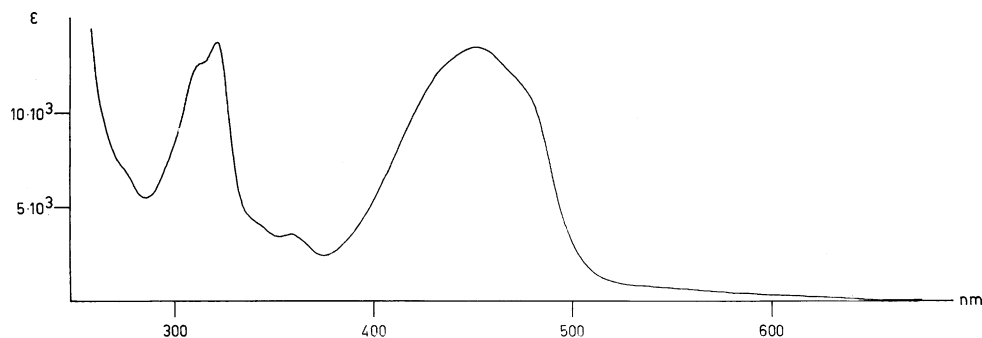


Fig. 50. UV/VIS-Spektrum von **41** in EtOH

Versuche zur (*A* → *B*)-Cyclisierung von **41**. Diese Versuche wurden im 4–7-mg-Massstab durchgeführt und DC-analytisch (Alox basisch, AcOEt/MeOH 20:1) beurteilt, wobei sich visuell selbst geringe Mengen eines *cis*-Dicyanocobalt(III)-corrinats hätten erkennen lassen (entsprechende Testversuche mit dem *trans*-Isomeren **26**). Reaktionsbedingungen waren (unter striktem Ausschluss von Luft): tBuOK in tBuOH/DMF 9:1, 50°/17 Std.; NaH in Diglym, 100°/2 bzw. 15 Std.; NaH in Diglym,

¹¹⁴) Vgl. **33** → **34** (*B* 3) und Fussnote 108.

¹¹⁵) Eine aus CH_2Cl_2 umkristallisierte und 48 Std. bei RT./HV. getrocknete Probe enthielt nach dem NMR-Spektrum noch 0,5 Mol/Mol CH_2Cl_2 ; Trocknen bei 100°/HV. ergab falsche Analysenwerte (HCN-Abspaltung?).

120°/4 Std.; ^tBuOK in Diglym, 200°/4 Std.; NaH in DMF, 60°/4 Std. In allen Fällen wurden zur Hauptsache dekomplexierte Gemische, jedoch kein corrinoider Komplex beobachtet.

C. Modellstudien zur (A → B)-Cyclisierung und orientierende Versuche zum Konzept, alle vier Ringe eines Corrin-Komplexes aus einem gemeinsamen monocyclischen Vorläufer herzustellen. Reaktionen in Fig. 10 [4]. **42 + 2 → 43** (und **44**). Zu einer Lsg.¹¹⁶⁾ von 491 mg (1,63 mmol) **42** (Herstellung vgl. *Teil III* [3], Kap. D) in 2 ml frisch über NaH i. HV. destilliertem Diglym gab man unter striktem Luftausschluss (N₂) 1,63 mmol einer 0,5M Lsg. von ^tBuOK in ^tBuOH. Man entfernte vorerst den Alkohol i. HV. (→ grüne Lsg.), gab eine Lsg. von **2** (destilliert bei 110°/0,01 Torr; vgl. *Teil II* [2], Kap. C.4.) in 3 ml Diglym unter N₂ zu und liess die Lsg. 158 Std. bei RT. stehen (UV/VIS-Kontrolle¹¹⁷⁾: $\epsilon(473)/\epsilon(302) = 1,71$). Zur Komplexbildung gab man hierauf 2,45 mg (1,5 Äquiv.) Ammonium-tetrachloro-palladat(II)¹¹⁸⁾ (*Fluka puriss.*) in 4,9 ml DMF zu, wobei sich die vorher braune Lsg. dunkelrot färbte und ein voluminöser Niederschlag (NH₄Cl) ausfiel. Nach 7 Std. Rühren bei RT. nahm man in 200 ml CH₂Cl₂ auf, wusch mit eiskalter ges. NaCl-Lsg. neutral (wässr. Phase 2mal mit CH₂Cl₂ gewaschen), filtrierte die CH₂Cl₂-Phasen über getrockneter Watte⁸²⁾, entfernte das CH₂Cl₂ im RV./HV. und chromatographierte das Rohprodukt (1,3 g ölig, rot) an der 75fachen Menge Alox (basisch, Akt. I). Aus drei mit AcOEt/EtOH (2:1) eluierten Fraktionen kristallisierten aus Benzol/Aceton insgesamt 179 mg braune Kristalle von **43**, nach Umkristallisation 114 mg, Schmp. 110–120° (Zers.)¹¹⁹⁾. Infolge der Zersetzlichkeit dieses Cl[–]-Komplexes beim Trocknen bei erhöhter Temp. (vgl. **43** → **45**) wurde die vollständige Charakterisierung beim entsprechenden ClO₄[–]-Komplex **44** (vgl. unten) durchgeführt. Kristallisiertes und bei RT. getrocknetes **43** enthielt nach IR- und NMR-Spektrum eingeschlossenes Aceton, Benzol und H₂O; im Übrigen waren die spektralen Daten von **43** (abgesehen von der Region um 1100 cm^{–1} im IR-Spektrum) jenen von **44** sehr ähnlich. Beim Erhitzen von **43** im Massenspektrometer wurde in hoher Intensität der Pik des EtCl beobachtet.

rac-Palladium(II)-15-cyano-4-ethoxy-2,3,7,8,12,13,17,18-octahydro-1,2,2,7,7,12,12,18,18-nonamethyl-1H,23H-4,5-seco-porphyrinat-perchlorat (44). Verbindung **42** (360 mg, 1,195 mmol) wurde wie oben beschrieben mit **2** und dem PdCl₄ umgesetzt. Zur Aufarbeitung der Komplexbildung nahm man das Gemisch in 200 ml CH₂Cl₂ auf, schüttelte 3mal kräftig mit je 30 ml 0,1N wässr. NaClO₄-Lsg. (Nachwaschen der wässr. Phase mit CH₂Cl₂), trocknete die CH₂Cl₂-Lsgn. über Watte⁸²⁾, chromatographierte das rote Rohprodukt an der 75fachen Menge Alox (basisch, Akt. I) und gewann dabei aus dem AcOEt/EtOH-(9:1)-Eluat durch Kristallisation aus AcOEt ins gesamt 361 mg **44** (42% bez. auf **42**) als rotorange Kristalle. Zur Charakterisierung gelangte eine aus AcOEt/(wenig) EtOH umkristallisierte und 24 Std. bei 130°/HV. über P₂O₅ getrocknete Probe (Schmp. 230–235°). UV/VIS: λ_{\max} 243 (4,20), 265 (4,01), 277 (4,03), 304 (4,32), 350 (3,78), 366 (3,71), 445 (4,06, br.); λ_{\min} 262 (4,00), 272 (3,99), 281 (4,02), 340 (3,75), 363 (3,69), 385 (3,59), vgl. Fig. 3 in [4], S. 33. IR: 2210m, 1660w, 1615s mit Sch. um 1625s, 1558s, 1532s mit Sch. um 1525s, 1475s usw.; u.a. sehr intensive ClO₄[–]-Bande um 1085. ¹H-NMR (60 MHz): 1,13, 1,30, 1,40, 1,45, 1,60 (5s, 5 Me); 1,25 (s, 4 Me); 1,38 (t, *J* = 7, MeCH₂O); 2,85 (s, 2 CH₂); 3,02 (s, CH₂); 3,17 (s, CH₂); 4,45 (*q*, *J* = 7, MeCH₂O); 4,80, 5,03 (2 verbreiterte s, je 1 CH); 5,44, 5,88 (2 scharfe s, je 1 Chromophor-H-Atom); vgl. Fig. 15 in [11], S. 322, und Fig. 4.1 in [4], S. 34. Anal. ber. für C₃₂H₄₄N₅₀Pd·ClO₄: C 53,31, H 6,15, N 9,72; gef.: C 53,20, H 5,92, N 9,81. Elektrophorese (900 V/20 mA/0,02N NaCl): **44** wandert an die Kathode (7 cm/Std.); **43** wandert vergleichbar rasch. Verwendete man als Elektrolyt NaClO₄ statt NaCl, so war weder bei **44**, noch bei **43** eine Wanderung zu beobachten.

¹¹⁶⁾ In einem innenseitig 'alkalisierten' und anschliessend bei 150° getrockneten Kolben; vgl. Fussnote 89 in [2].

¹¹⁷⁾ Der Reaktionsverlauf in solchen Ansätzen war jeweils dann befriedigend, wenn das in angesäuertem EtOH (2 Tr. 2N HCl pro 3 ml) ermittelte Extinktionsverhältnis der langwelligen (473 nm; basisch 415 nm) zur kurzwelligen (302 nm; basisch 297 nm) Hauptabsorptionsbande über 1,5 betrug.

¹¹⁸⁾ In später durchgeführten Arbeiten über corrinoiden Pd-Komplexe (vgl. z.B. **24**, Kap. B, und *Teil VI*) wurde zur Einführung von Pd jeweils Pd(OAc)₂ verwendet.

¹¹⁹⁾ Die Mutterlaugen enthielten das Zersetzungsprodukt **45**, vgl. unten.

43 → **45**: Eine gezielte Umwandlung von **43** in den neutralen Lactam-Komplex **45** ist nur in orientierenden Versuchen durchgeführt worden. Zur Charakterisierung von **45** standen genügende Mengen aus den Mutterlaugen der Herstellung von **43** zur Verfügung.

a) Komplex **43** (1 mg) löste man in 2 Tr. Aceton, verdünnte mit 1 ml H₂O-freiem Benzol und erhitzte 4 Std. unter N₂ am Rückfluss. Nach Elektrophorese waren nur noch Spuren des geladenen Komplexes **43** vorhanden (pH 8, Na₂HPO₄; **45** wandert nicht).

b) Kristallines **43** (3 mg) wurde 2 Std. i. HV. auf 130° erhitzt. Nach dem IR-Spektrum lag dann nahezu einheitlicher Neutralkomplex **45** vor.

c) Das zusammengefasste Material aus den Mutterlaugen der Herstellung von **43** (vgl. oben und Fussnote 119) chromatographierte man an der 75fachen Menge Alox (basisch, Akt. I) und erhielt mit AcOEt/EtOH 10:1 ein öliges Eluat, aus welchem mit Alkohol/H₂O 94 mg **45** als rot-orange Plättchen kristallisiert wurden (anschliessend mit polaren Lsgm.-Gemischen eluierte Fraktionen enthielten **43**). Die Charakterisierungsprobe (einmal aus EtOH/H₂O umkristallisiert) enthielt je 1 mol EtOH und H₂O (NMR) welche bei vorsichtigem Erhitzen bei 147–149° abgegeben wurden. Hierauf schmolzen die Kristalle bei 237°; bei raschem Aufheizen jedoch bei 147–149°. UV/VIS: 250 (4,29), 310 (4,31), 452 (4,09), Sch. bei 280 (4,06), 351 (3,81), 370 (3,71). IR: 3610_w (EtOH und eventuell H₂O), 2200_s (CN), 1656_w, 1620_m, 1594/1585_s, 1554_s, 1530/1520_s, 1482_s usw. ¹H-NMR (60 MHz, 3mal 'CHCl₃-abgeblasene'⁸⁶) Probe): 1,06 (s, Me); 1,15 (s, 2 Me); 1,19 (s, 2 Me); 1,30 (s, 2 Me); 1,34 (s, 2 Me); 2,14 (*d*-artiges s, CH₂); 2,64 (*d*-artiges s, CH₂); 2,90 (s, CH₂); 3,03 (s, CH₂); 4,73 (*d*-artiges s, *exo*-CH); 5,45, 5,55 (2s, je 1 Chromophor-H-Atom); 5,68 (*d*-artiges s, *endo*-CH); vgl. Fig. 2.2 in [4] S. 31. Anal. ber. für C₃₀H₃₉N₅Pd: C 60,83, H 6,64, N 11,82; gef. (Probe 24 Std. bei 130°/HV. über P₂O₅ getrocknet): C 60,84, H 6,90, N 11,45. Mol. Gew. (thermoelektrisch; in AcOEt): gef.: 663 (ber.: 556 inkl. 1 EtOH/1 H₂O). pK(MCS): 3,4. Elektrophorese: keine Wanderung bei 1000 V/17 mA/0,02N NaCl oder 500 V/14 mA/0,02N Na₂HPO₄/pH 8.

45 → **44**: O-Alkylierung von **45**. Gut getrocknetes **45** (39 mg, 0,06 mmol) in 1,5 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ versetzte man unter Luftausschluss mit 0,07 mmol einer frisch zubereiteten Lsg. von Et₃O·BF₄ in CH₂Cl₂. Nach 4 Std. bei RT. rührte man bei 0° 5 Min. mit 0,12 mmol ges. K₂CO₃-Lsg. und arbeitete mit Eiswasser/CH₂Cl₂ auf. Das aus Aceton/Benzol kristallisierte **44**·BF₄ führte man durch Schütteln in CH₂Cl₂/0,1N NaClO₄-Lsg. in das Perchlorat über: 27 mg (63%) rot-orange Kristalle. Schmp. 244°. Nach IR- und NMR-Spektrum identisch mit **44**.

45 → **46**: 34 mg **45** wurden in einem Sublimationsrohr 4 Std. bei 180°/0,05 Torr erhitzt. Man kristallisierte den Rückstand aus Benzol/Hexan (28 mg braungelbe Kristalle) und erhielt nach Umkristallisation (13 mg) folgende Daten. UV/VIS: λ_{max} 247 (4,39), 302 (4,30), 432 (4,09), 444 (4,09), Sch. bei 280 (4,14), 356 (3,53); λ_{min} 273 (4,10), 367 (3,47), 438 (4,08). IR: 2195_m, 1657_w, 1628_m, 1595_s mit Sch. bei 1585_s, 1550_s, 1510_m, 1478_s usw. ¹H-NMR (60 MHz): 1,14, 1,25 (doppelte Int.), 1,26, 1,30, 1,40, 1,48, 1,51, 1,62 (8 scharfe s, 9 Me); 2,02 (*d*, *J* = 1,5, Me an (C=C)-Bindung); 2,25 (*s*-artiges AB, *J* = 16, CH₂, Ring A); 2,89, 3,03 (2s, je CH₂, Ringe C und D); 5,40, 5,65 (2 scharfe s, je 1 Chromophor-H-Atom); 6,04 (*q*-artiges *m*, *J* ≈ 1,5, 1 Olefin-H-Atom, Ring B); vgl. Fig. 2.1 in [4], S.30. Anal. ber. für C₃₀H₃₉N₅Pd (**46**): C 60,83, H 6,64, N 11,82, Pd 18,01; gef. (nochmals aus Cyclohexan kristallisierte und 24 Std. bei 130°/HV. getrocknete Probe): C 61,03, H 6,54, N 11,96, Pd 17,43. Mol.-Gew. (thermoelektrisch; in AcOEt): gef.: 592 (ber.: 594).

44 → **47**: rac-Palladium(II)-15-cyano-2,3,7,8,12,13,17,18-octahydro-1,2,2,7,7,12,12,18,18-nonamethyl-1H,23H-porphyrinat-perchlorat (**47**). Komplex **44** (200 mg, 0,274 mmol) wurde in einer Ampulle 2 Std. bei RT./HV. getrocknet und unter N₂ unter Zugabe von 15 ml einer frisch hergestellten 0,49M Lsg. von 'BuOK in 'BuOH gelöst. Man erhitzte die unter N₂ zugeschmolzene Ampulle 5 Std. auf 80°, arbeitete das dunkelrot gewordene Gemisch mit Eis/CH₂Cl₂/0,1N HClO₄/0,1N NaClO₄/Watte/RV. auf (vgl.oben). Aus dem dunkelrot-ölgigen Rohprodukt kristallisierten mit AcOEt 158 mg (82%) **47**, Schmp. 280° (scharf bei raschem Aufheizen). Die Analysenprobe war fein pulverisiert 24 Std. bei 130°/HV. über P₂O₅ getrocknet. UV/VIS: λ_{max} 230 (4,20), 273 (4,16), 322 (4,36), 392 (3,82), 413 (3,78), 473 (3,97), Sch. bei 260 (4,12), 375 (3,76), 500 (3,83); λ_{min} 244 (4,06), 288 (4,05), 358 (3,73), 405 (3,75), 430 (3,70), vgl. Fig. 3 in [4], S. 33. IR: 2210_m, 1650_w, 1610_m, 1565_s, 1555_s, 1510_s, 1490_m usw., ClO₄⁻-Bande um 1085. ¹H-NMR (60 MHz): 1,10 (s, Me); 1,24, 1,29 (dreifache Int.), 1,38, 1,47, 1,50, 1,57 (6s, 8 Me); 3,02, 3,08 (zentrale Signale eines AB-Systems, *J* = 18, CH₂, Ring A); 3,18, 3,33, 3,39 (3s, je CH₂, Ringe B, C, D); 5,41, 6,10, 6,58 (3s, je

1 Chromophor-H-Atom); Zusatzsignal bei 1,78 (s, H₂O, verschwand nach Auflösen der Probe in H₂O-freiem CHCl₃ und Abblasen des Lsgm. mit N₂); vgl. Fig. 16 in [11], S. 323, sowie Fig. 4.2 in [5], S. 34. Anal. ber. für C₃₀H₃₈N₃Pd·ClO₄: C 53,39, H 5,68, N 10,38; gef.: C 53,39, H 5,75, N 10,44. Elektrophorese: 1000 V/17 mA/0,02N NaCl, wandert zur Kathode 7 cm/20 Min.

In orientierenden Versuchen erwies sich **47** als stabil gegen Hydrolyse mit HCl (konz. HCl in AcOH 1:1, Erhitzen unter Rückfluss 3,5 Std.), wie auch gegen Oxidation mit AcOOH (0,007 mmol **47** in 1 ml MeOH + 7 Mol-Äquiv. 40proz. AcOOH-Lsg., RT./46 Std.).

Reaktionen in Fig. 12 [4]. **50** + **2** → **51**: Zur entgasten, eisgekühlten Lsg. von 444 mg (1,40 mmol) i. HV. getrocknetem **50** (Herstellung s. *Teil III* [3], Kap. D) in 3,0 ml frisch über NaH destilliertem Diglym spritzte man unter N₂ und striktem Luftausschluss eine Lsg. von 330 mg (1,8 mmol) frisch sublimiertem Na-hexamethyldisilazan [44] in 3,0 ml Diglym und dann eine solche von 380 mg (1,47 mmol) frisch dest. **2** (vgl. *Teil II* [2] C.4) in 3,0 ml Diglym zu (vorerst leichte, dann zunehmend sich vertiefende braungelbe Färbung; bei Anwesenheit von Spuren Feuchtigkeit und O₂: violett!). Nach 14 Std. Stehen bei RT. gab man 2,1 mmol einer 0,5M Lsg. von Ammonium-tetrachloro-palladat(II)¹¹⁸ in H₂O-freiem DMF zu, wobei ein Niederschlag (NH₄Cl?) ausfiel und eine Farbänderung nach rot-orange eintrat. Nach 2 Std. goss man auf 1,8 mmol eiskalte 0,1N HClO₄ und ca. 50 ml 0,1N NaClO₄-Lsg., extrahierte mit eiskaltem CH₂Cl₂, wusch 2mal mit NaClO₄-Lsg., trocknete über Watte⁸²) und entfernte das Lsgm. i. WV. Aus dem dunkelroten Rohprodukt kristallisierten mit AcOEt 550 mg **51**. Durch Chromatographie der Mutterlauge an basischem Alox (Akt. I) gewann man mit AcOEt als 1. Fraktion ein gelb-oranges Öl (aus welchem mit Benzol 52 mg (ca. 5%) des Hydroxy-Komplexes **58** kristallisierten, vgl. unten) und aus der 3. Fraktion (AcOEt/EtOH 9:1) 35 mg kristallines **51**. Man kristallisierte die vereinigten und in CH₂Cl₂ gelösten Proben von **51** aus AcOEt um und erhielt insgesamt 571 mg (55,5%).

Zur Charakterisierung war in einem Voransatz eine Probe mit Schmp. 246–247° (Zers. ab ca. 200°) gelangt. *Die Verbrennungsanalyse scheiterte an der Explosivität der Kristalle nach scharfer Trocknung.*

UV/VIS: λ_{max} 293 (4,12), 429 (4,15), Sch. bei 262 (3,96), 325 (3,79), 352 (3,68); λ_{min} 272 (3,87), 366 (3,60). IR: 2205m (CN), 1720m (C=O), 1625/1615s (Imidoester/Chromophor), 1573s, 1525s, 1475s (br.), 1418m, 1395m, 1378s, 1310m, 1290m, 1255s, 1162w, 1145m, 1123s, 1085s (br., ClO₄). ¹H-NMR (60 MHz): 1,20, 1,29, 1,33, 1,36, 1,45 (5 überlagerte s, 8 Me); 1,54 (t, J = 7, MeCH₂O); 1,80 (s, Me, vermutlich an C(1)); 2,94, 3,59 (AB-System, J = 19, CH₂, vermutlich Ring A); 2,86, 3,08, 3,20 (3 verbreiterte s, je CH₂, Ringe B, C und vermutlich D); 4,60 (s, H–C(19)); 4,80, 4,99 (2d, J ≈ 1,5, 2 CH, überlagert von m um 4,80, vermutlich AB von ABX₃, MeCH₂O); 5,88 (scharfes s, 1 Chromophor-H-Atom). Elektrophorese: 1000 V/20 mA/0,02N NaCl, wandert zur Kathode 8 cm/30 Min.

Isolierung des freien Liganden von 51. In einem von 222 mg **50** ausgehenden, nach obiger Vorschrift durchgeführten Kondensationsversuch goss man nach 15,5 Std. das Gemisch auf ca. 60 ml einer eiskalten, mit N₂ entgasten wässr. Lsg. von 0,2M primärem und sekundärem Na-phosphat (1:1/pH 7) und schüttelte mit eiskaltem, entgastem CH₂Cl₂ aus. Die gelbe org. Phase trocknete man über Watte⁸²) und entfernte das Lsgm. im RV. und dann i. HV. Chromatographie des Rohprodukts an der 75fachen Menge Alox (basisch, Akt. I; Säule färbte sich beim Aufziehen der Substanz dunkelbraun) lieferte in den ersten mit Benzol/Et₂O (4:1) eluierten Fraktionen¹²⁰) insgesamt 175 mg hellgelbes Öl, aus welchem man mit kaltem Pentan 123 mg Produkt kristallisierte. Die Benzol/Et₂O-(1:1)-Fraktionen ergaben weitere 20 mg. zweimaliges Umkristallisieren aus kaltem Pentan in alkalisiertem Kolben¹²⁰) ergab 120 mg (32%) hellgelbe Kristalle. Schmp. 192–194° (Zers., evak. Röhrchen) (bei der Aufnahme des NMR-Spektrums in CDCl₃ ein Gemisch von 2 Diastereoisomeren oder Tautomeren).

Zur Charakterisierung war in einem Voransatz eine mit einer Spur CF₃COOH äquilibrierte (anscheinend einheitliche) 3mal aus Pentan umkristallisierte Probe (Schmp. 188–192°; Zers., evak. Röhrchen) gelangt. UV/VIS: a) in Cyclohexan: 238 (4,20), 271 (4,14), 278 (4,13), 362 (4,32), flache Sch. bei 310 (3,80), 325 (3,95), 376 (4,27), 400 (3,95); b) in EtOH: 243 (4,23), 270/277 (4,22), 368 (4,23), Sch. bei 252 (4,21), 293 (4,09), 305 (3,93) und langsamem Extinktionsabfall ins Bathochrome, log ε(580 nm)

¹²⁰) Alle Glaskolben, die zum Auffangen, Isolieren und Kristallisieren der Substanz verwendet wurden, waren innenseitig alkalisiert (mit 2N NaOH behandelt, mit H₂O gespült, mit Aceton gewaschen, getrocknet). Ohne diese Massnahme zersetzte sich das Produkt und klebte als rötliches Öl an der Kolbenwand.

3,26; c) in EtOH + 1 Tr. 1N HCl pro 3 ml: 288 (4,23), 450 (4,35), Sch. bei 265 (4,12), 278 (4,19), 342 (3,96), 375 (4,12), 435 (4,32), 472 (4,24), Sch., $\log \epsilon(510 \text{ nm})$ ca. 0; nach Neutralisation mit 1N NaOH Spektrum wieder sehr ähnlich wie bei b. Die Detailstruktur des UV/VIS-Spektrums war von der Probe und den Aufnahmebedingungen abhängig (offenbar sehr leicht isomerisierende Diastereoisomeren- und/oder Tautomeren-Gemische). IR¹²¹⁾: 3200 + 3000w (br., NH), 2195s (scharfe und einheitliche CN-Bande), 1703m (C=O), 1640s (Imidoester), 1607s mit Sch. bei 1595s, 1557s, 1498s usw. ¹H-NMR (60 MHz): 0,93, 1,14, 1,19, 1,26 (4s), 1,38 (t, $J=7$) (10 Me); 1,9–2,9 (überlagerte m, 8 oder 9 H, 4 CH₂ (+NH?)); 4,30 (q, MeCH₂O); 4,52 (s, H–C(19)); 5,0, 5,20, 5,39 (3s, je 1 Chromophor-H-Atom); in einem Gemisch-Spektrum trat das H–C(19)-Signal des Isomeren in der Vinyl-H-Atom-Region auf (entweder 5,20 oder 5,36 oder 5,79). Anal. ber. für C₃₂H₄₅N₃O₂ (freier Ligand von **51**, Konfiguration unbestimmt): C 72,28, H 8,53, N 13,17; gef.: C 71,87, H 8,72, N 13,14. Mol.-Gew. (thermoelektrisch; in CH₂Cl₂, 30°; 7,55 mg/g Lsgm.): gef.: 515 (ber.: 532).

19-Hydroxy-Komplex 58. Im oben beschriebenen Ansatz **50** → **51** chromatographisch isoliertes Nebenprodukt **58** (40 mg) wurde in kaltem CH₂Cl₂ 2mal mit 0,1N NaClO₄ Lsg. durchgeschüttelt und aus AcOEt wieder kristallisiert. Die erhaltene Probe (28 mg) hatte identische IR- und NMR-Spektren wie die nachstehend beschriebene Analysen-Probe, die in einem Voransatz gewonnen (Ausb. ca. 5%), 2mal aus CH₂Cl₂/AcOEt umkristallisiert und 24 Std. bei RT/HV. (zur Analyse zusätzlich 3 Tage über P₂O₅) getrocknet worden war. UV/VIS: λ_{max} 295 (4,14), 432 (4,13), Sch. bei 263 (3,97), 327 (3,81), 445 (3,75); λ_{min} 273 (3,88), 368 (3,66). IR: ca. 3200w (br.), 2210m, 1722m, 1628s, 1567s, 1555m, 1525s, 1470s (br.) usw. ¹H-NMR (60 MHz): 1,17, 1,27, 1,33, 1,40, 1,42 (5s, 8 Me); 1,52 (t, $J=7$, MeCH₂O); 1,75 (s, Me); 2,83, 3,17 (2s, 2 CH₂, Ringe B und C, überlagert von AB-Systemen bei 2,70, 3,27 und 2,89, 3,28 ($J=18$ bzw. 16,5, 2 CH₂, Ringe A und D); 4,53 (m, MeCH₂O); 4,73, 4,94 (2 d-artige s, $J \approx 11$, 2 CH); 5,85 (s, 2 H, Chromophor-H-Atom und OH, nach Zugabe von D₂O Int, des s nur noch 1 H und OH offenbar im HDO-Signal bei 4,75). Anal. ber. für C₃₂H₄₄N₃O₃Pd·ClO₄: C 51,05, H 5,89, N 9,30; gef.: C 51,17, H 5,83, N 9,16. Elektrophorese: 1000 V/20 mA/0,02N NaCl, wanderte als gelb-oranger Fleck zur Kathode, 8 cm/34 Min.

51 → **58**: a) 6 mg **51** in 1 ml EtOH nach Zugabe von 3 Tr. 0,2N sekundärem Na-phosphat 21 Std. bei RT. an der Luft gerührt. Das Rohprodukt (mit NaClO₄ aufgearbeitet) bestand gemäss IR-Spektrum aus **58** (IR-Spektren von **51** und **58** sind in der (NH/OH)-Region und in der ((C=O)/Chromophor)-Region sowie im Fingerprint-Gebiet signifikant verschieden).

b) In einem orientierenden Versuch zum Austausch des ClO₄[–]-Ions von **51** durch das I[–]-Ion (**51** in 96proz. EtOH mit Überschuss KI bei RT. 16 Std. gerührt) wurde ein dunkelrotes Produkt-Kristallat erhalten, in welchem auf Grund des IR-Spektrums ((C=O)-Bande um 1730 cm^{–1}, schwache Zusatzbande um 1755 cm^{–1}) der Ligand an C(19) hydroxyliert (und zum Teil noch weiter oxidiert) war.

51 → **53** + **54**: *Licht-induzierte Decarbonylierung von 51.* Lichtquelle: Hanau Labor-Tauchlampe mit Hg-Hochdruckbrenner Q 81 und Quarzkühlmantel mit äusserem Durchmesser 30 mm; Reaktionsgefäss: zylindrisches Pyrex-Glas mit Innendurchmesser 35 mm, darin der Hg-Brenner konzentrisch angeordnet (Belichtungsschichtdicke 5 mm; bei höheren Schichtdicken war die Reaktion viel langsamer und weniger einheitlich). Man rührte eine Lsg. von 20 mg **51** in 30 ml 2,2,2-Trifluorethanol (Fluka, purum) im Reaktionsgefäss mit einem Teflon-Magnetrührer (Lampe soweit eingetaucht, dass der Spiegel der Lsg. 0,5 cm über den direkten Bestrahlungsbereich des 20 mm langen Lichtbogens stand), perlte zwecks optimaler Durchmischung N₂¹²²⁾ durch eine Teflon-Kapillare von der Basis her durch die Lsg., belichtete 1,75 Std. (Apparatur aussen durch Al-Folie abgeschirmt) und gewann das Produkt direkt durch Abdestillieren des Lsgm. In 4 Ansätzen wurden auf diese Weise insgesamt 100 mg **51** umgesetzt. Aus dem orange-braunen Rohprodukt gewann man mit AcOEt 53 mg Kristalle (nach IR-Spektrum Gemisch von **54** und **53**) welche bei sorgfältiger Umkristallisation aus ca. 3 ml AcOEt 39 mg (40%) nach IR-Spektrum nahezu einheitliches **54** ergaben. Die Verbindung kristallisierte je nach Temp. und Lsgm.-Menge in 2 Modifikationen (hellgelbe Nadeln oder gelborange Würfel). Zur Analyse war eine 4mal aus CH₂Cl₂/AcOEt kristallisierte und 48 Std. bei RT/HV. über P₂O₅ getrocknete Probe gelangt (vgl. unten). Aus der

¹²¹⁾ Probe aus oben beschriebenem Ansatz.

¹²²⁾ In einem Vorversuch wurde festgestellt, dass der Zutritt von Luft die Decarbonylierung *nicht* merklich beeinflusst.

Mutterlauge der 1. Umkristallisation des Gemischkristallisats erhielt man mit sehr wenig AcOEt 12 mg strahlige, gelb-orange Kristalle von **53**; Umkristallisation lieferte 9 mg (9,3%) mit folgenden Daten.

Daten von 53. UV/VIS: 248 (4,06), 287 (4,00), 323 (3,64), 343 (3,57), 424 (4,09), Sch. bei 306 (3,88), vgl. Fig. 51. IR: 2210 m (CN), 1630 s (Imidoester), 1620 s , 1605 s , 1555 w , 1535 s , 1480 s usw. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): 1,23, 1,29, 1,33, 1,40, 1,51, 1,69 (6 s mit Sch. bei 1,43, 10 Me, offenbar inkl. MeCH_2O); 2,79, 3,10 (2 s , 2 CH_2 , Ringe B und C , überlagert von 2 AB -Systemen bei 2,90, 3,15 ($J=16$) und 2,79, 3,45 ($J=18$, 12), 2 CH_2 , Ringe A und D); 4,23 (br. s , $\text{H-C}(19)$, überlagert von q bei 4,33, $J\approx 7$, MeCH_2O); 4,60, 5,09 (2 d -artige s , $J\approx 1$, je 1 CH); 5,68 (scharfes s , 1 Chromophor-H-Atom).

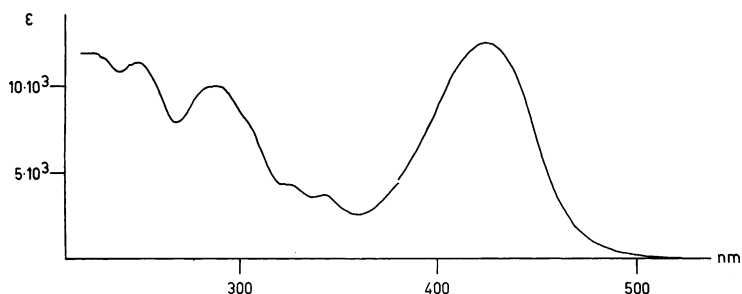


Fig. 51. UV/VIS-Spektrum von **53** in EtOH

Daten von 54: UV/VIS: 258 (4,00), 287 (4,18), 324 (3,74), 342 (3,66), 422 (4,22), vgl. Fig. 52 sowie Fig. 7 in [4], S. 65. IR (' CHCl_3 -abgeblasene' Probe): 2210 m (CN), 1638 m mit Sch. bei 1652 w , 1605 s , 1535 s , 1480 s (br.) usw. $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): 1,24, 1,27, 1,30, 1,34, 1,37, 1,41, 1,43 (7 s , 9 Me, offenbar inkl. MeCH_2O); 1,63 (s , ca. 1 H, H_2O , wandert nach Zusatz von D_2O nach 4,7); 2,08, 2,27 (AB -System, $J=14$, CH_2 , Ring A , überlagert von s bei 2,23, Me der Ketimin-Gruppe, Ring A); 2,87 (s , CH_2 , Ring B oder C); 2,93, 3,11 ($J\approx 16,5$) und 3,01, 3,14 ($J\approx 18$) (2 überlagerte AB , 2 CH_2 , Ringe D und B oder C); 3,4–3,9 (m , AB von ABX_3 von MeCH_2O , überlagert von verbreitertem s bei 3,81, $\text{H-C}(19)$); 4,67, 4,95 (2 leicht verbreiterte s , je 1 CH); 5,75 (scharfes s , 1 Chromophor-H-Atom). Anal. ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{N}_5\text{OPd} \cdot \text{ClO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$: C 51,87, H 6,32, N 9,77; gef.: C 52,18, H 6,61, N 9,76.

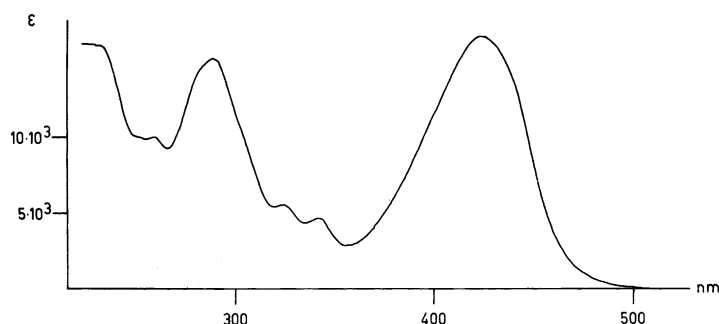


Fig. 52. UV/VIS-Spektrum von **54** in EtOH

51 → 52 → 55: a) Eine Lsg. von 100 mg **51** in 10 ml 95proz. EtOH wurden 21 Std. bei RT. mit 300 mg fein pulverisiertem KBr gerührt (KClO_4 fiel allmählich aus). Man filtrierte vom Salz ab, entfernte das Lsgm. i. WV., löste den Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 und trennte erneut ungelöstes Salz ab. Kristallisation aus AcOEt lieferte 89 mg (91%) **52** als orangegelbe Rosetten (keine ClO_4^- -Bande um 1080 cm^{-1}). MS:

607 (2,2, $[M - C_2H_5Br^{106}Pd]^+$), 592 (1,5, $[M^+ - C_2H_5Br - CH_3]^+$), 454 (4,4, $[M - C_2H_5Br - Co - C_7H_{11}NO]^+$), 111 (3), 110 (97, $C_2H_5Br^{81}Br$), 109 (4), 108 (100, $C_2H_5Br^{79}Br$).

b) 69 mg des oben beschriebenen Komplexes **52** erhitzte man 17 Std. im Sublimationsblock auf 145° bei 0,001 Torr. Kristallisation des (öligen) Sublimats aus Benzol/Hexan lieferte 25 mg eines in Lsg. äusserst instabilen Produkts (vermutlich **55**) in Form dunkelroter Nadeln. Schmp. 295°. UV/VIS (Cyclohexan): 277 (4,18), 333 (4,19), 352 (4,30), 378 (3,93), 398 (4,02), 415 (4,04), 508 (3,76). Sch. bei 480 (3,72), 540 (3,60). IR: 3470w (NH), 2210m (CN), 1690s (Fünfring-Lactam), 1620m, 1595s, 1565w, 1530m, 1490s usw. 1H -NMR (60 MHz): 1,22, 1,25, 1,28, 1,35 (doppelte Int.), 1,43 (doppelte Int.), 1,50, 1,55 (7s, 9 Me); 2,05, 2,35 (AB, $J = 18$, CH_2 , Ring A); 2,75, 3,15, 3,18 (3s, je 1 CH_2 , Ringe B, C, D); 4,80, 5,53, 6,21 (3s, je 1 Chromophor-H-Atom); 5,65 (br. s, NH), zusätzlich s bei 1,00 (ca. 2 H, Cyclohexan) und 7,33 (ca. 1 H, Benzol). Eine Umwandlung der erhaltenen Substanz durch Säure- bzw. Basebehandlung in einen secocorrinoiden Keto-lactam-Komplex misslang.

54 → **56** oder **57**: 50 mg **54** wurden in einer 20-ml-Ampulle durch Abblasen von CH_2Cl_2 vom Kristall-Lsgm. befreit, über Nacht bei RT. i. HV. gehalten, dann unter N_2 mit 12 ml einer frisch zubereiteten 0,5M Lsg. von 'BuOK in 'BuOH versetzt und in der zugeschmolzenen Ampulle 2 Std. auf 105° erhitzt (Farbänderung rotbraun → blaugrün). Aufarbeitung (eiskalte 0,1N $HClO_4$, CH_2Cl_2 , $NaClO_4$, Watte⁸²), RV.) und Kristallisation aus AcOEt lieferte 39 mg (83%) äusserst empfindliches, kristallines Cyclisierungsprodukt **56** oder **57**. Umkristallisation an AcOEt gab noch 20 mg (Schmp. 230°; Zers.), auf Grund des NMR-Spektrums ca. 0,6 mol AcOEt und ca. 1 mol Kristallwasser enthaltend. Vor Aufnahme der nachstehenden Daten blies man diese Lsgm. mit N_2/H_2O -freiem $CHCl_3$ ab. UV/VIS (in CH_2Cl_2): λ_{max} 243 (4,21), 287 (4,20), 320 (4,20), 416 (3,83), 435 (3,86), Sch. bei 307 (4,15), 330 (4,17), 360 (3,53), 455 (3,69); λ_{min} 264 (3,93), 300 (4,14), 370 (3,30), 424 (3,82), vgl. Fig. 7 in [4], S. 65. IR: 2210m (CN, einheitlich), 1790w, 1745w (oxidierte Verunreinigungen?), 1637m, 1608m, 1580s, 1542s (br.), 1460s, 1445s usw., intensive ClO_4^- -Bande um 1080. 1H -NMR (60 und 100 MHz): 1,19, 1,25, 1,36, 1,41, 1,45 (doppelte Int.), 1,49 (dreifache Int.) (6s, 9 Me); 2,88, 3,11 (AB, $J = 17,5$, CH_2 , meso-Stellung von C(5)?, überlagert von 2 s von CH_2 bei 3,02 und 3,10 (br.)); 3,29 (scharfes s, 2 CH_2); 5,86 (s, 1 Chromophor-H-Atom).

Orientierende Versuche zur Herstellung von rac-Palladium(II)-15-cyano-1,2,2,7,7,12,12,18,18-nona-methyl-corrinat-perchlorat **49**. a) **51** → **48**: Zweistündiges Erhitzen von 6 mg **51** in 1 ml frisch bereiteter Lsg. von EtONa in EtOH¹²³) im zugeschmolzenen Rohr unter N_2 auf 100–105° lieferte nach Aufarbeitung durch Neutralisation mit eiskalter 0,1N $HClO_4$, Waschen mit $NaClO_4$ -Lsg. und Filtration durch Watte ein orangerotes Rohprodukt. Die bei Chromatographie an 2 g Alox (basisch, Akt. I) mit Benzol/EtOH 9:2 eluierte (nicht kristallisierende) Hauptfraktion (**48**) zeigte: UV/VIS (in Klammern rel. Int.): 260 (0,82), 311 (1,00), 369 (0,40), 390 (0,39), 463 (0,62), Sch. bei 304 (0,98), 340 (0,42), 485 (0,46). IR: 2220m (einheitliche, scharfe CN-Bande), 1720m (C=O), 1630m, 1600m, 1585s mit Sch. bei 1555m, 1500s, 1470s usw., starke ClO_4^- -Bande bei 1080. Die Cyclisierungsrohprodukte hatten nahezu identische IR-Spektren wie diese Chromatogrammfraktion. Bei Versuchen, das ClO_4^- -Ion (zwecks Gewinnung eines kristallisierenden Komplexes) gegen das Cl^- -Ion auszutauschen, wurde die sehr empfindliche Substanz zerstört. Bei IR-spektroskopisch verfolgten (Vor)versuchen zur photoinduzierten Decarbonylierung von Material der oben beschriebenen Qualität wurde (innert Stunden) kein Verschwinden der (C=O)-IR-Bande beobachtet.

b) **53** → **49**: In einem orientierenden (infolge Materialmangels nicht wiederholten) Versuch (vgl. Theor. Teil) wurden wenige mg kristallines **53** im abgeschmolzenen Röhrchen unter N_2 mit überschüssigem 'BuOK in 'BuOH 2 Std. auf 105° erhitzt. Das aufgearbeitete (nicht kristallisierte) Rohprodukt zeigte folgende Daten: UV/VIS (in Klammer rel. Int.): λ_{max} 247 (0,80), 308 (1,00), 370 (0,33), 391 (0,38), 442 (0,60), Sch. bei ca. 293 (0,80, flach), 460 (0,53); Spektrum sehr ähnlich jenem des später hergestellten Palladium-heptamethyl-corrinats **29** (Fig. 6). 1H -NMR (60 MHz): 1,26, 1,33, 1,43, 1,54 (4s, Me); 2,8–3,1 (überlagerte m, allyl. CH_2 , Int.-Verhältnis zur Me-Region ca. 1:4); 4,52 (m, H-C(19)); 6,13, 6,45 (2s, je 1 Chromophor-H-Atom); unstrukturierte (schwache) Untergrundabsorption zwischen 0,7 und 2,2 (Lsgm., Verunreinigungen); das Spektrum entspricht den Erwartungswerten von (rohem) **49**.

¹²³) Mit 'BuOK in 'BuOH erhielt man ein (nach IR-Spektrum) identisches Cyclisierungsprodukt.

LITERATURVERZEICHNIS¹²⁴⁾

- [1] a) A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **2015**, 98, 1483; b) A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **2015**, 98, 1477.
- [2] R. Scheffold, E. Bertele, H. Gschwend, P. Wehrli, W. Häusermann, W. Huber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **2015**, 98, 1601.
- [3] M. Pesaro, F. Elsinger, H. Boos, I. Felner-Caboga, H. Gribi, A. Wick, H. Gschwend, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **2015**, 98, 1683.
- [4] H. Gschwend, 'Synthese von porphinoïden und corrinoïden Metallkomplexen', Diss. ETH Zürich, Prom. Nr. 3618, Juris-Verlag, Zürich, 1964.
- [5] A. Fischli, 'Die Synthese metallfreier Corrine', Diss. ETH Zürich, Prom. Nr. 4077, Juris-Verlag, Zürich, 1968.
- [6] M. Roth, 'A. Eine neue Methode zur Darstellung von Dicarbonylverbindungen; B. Beitrag zur Kenntnis synthetischer Corrin-Komplexe', Diss. ETH Zürich, Prom. Nr. 4668, Juris-Verlag, Zürich, 1971.
- [7] E. Bertele, R. Scheffold, M. Pesaro, I. Felner, A. Eschenmoser, *Chimia* **1964**, 18, 181.
- [8] H. Gschwend, R. Scheffold, E. Bertele, M. Pesaro, A. Eschenmoser, *Chimia* **1964**, 18, 181.
- [9] R. Scheffold, E. Bertele, M. Pesaro, A. Eschenmoser, *Chimia* **1964**, 18, 405.
- [10] 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.* **1964**, 76, 393; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1964**, 3, 490.
- [11] A. Eschenmoser, R. Scheffold, E. Bertele, M. Pesaro, H. Gschwend, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1965**, 288, 306.
- [12] M. Pesaro, I. Felner-Caboga, A. Eschenmoser, *Chimia* **1965**, 19, 566.
- [13] I. Felner, A. Fischli, A. Wick, M. Pesaro, D. Bormann, E. L. Winnacker, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 863; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1967**, 6, 864.
- [14] a) J. D. Dunitz, E. F. Meyer Jr., *Helv. Chim. Acta* **1971**, 54, 77; J. D. Dunitz, E. F. Meyer Jr., *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1965**, 288, 324; b) M. Dobler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1971**, 54, 90; *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, A110.
- [15] D. H. Busch, *Rec. Chem. Prog.* **1964**, 25, 107; D. H. Busch, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50 (Fasc. Extraord. Alfred Werner), 174; D. H. Busch, K. Farmery, U. Goedken, V. Katovic, A. C. Melnyk, C. R. Sperati, N. Tokel, *Adv. Chem. Ser.* **1971**, 100, 44; L. F. Lindoy, D. H. Busch, *Prep. Inorg. React.* **1971**, 6, 1.
- [16] D. St. C. Black, E. Markham, *Rev. Pure Appl. Chem.* **1965**, 15, 109.
- [17] N. F. Curtis, *Coord. Chem. Rev.* **1968**, 3, 3.
- [18] R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1016; C. E. Dent, R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1033; J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1935**, 615; J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1195.
- [19] R. Bonnett, J. R. Cannon, V. M. Clark, A. W. Johnson, L. F. J. Parker, E. Lester Smith, A. R. Todd, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1158; R. Bonnett, 'The Chemistry of the Vitamin B₁₂ Group', *Chem. Rev.* **1963**, 63, 573.
- [20] a) Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löliger, R. Keese, K. Müller, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 301; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1969**, 8, 343; b) A. Eschenmoser, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1970**, 24, 366 (Centenary Lecture).
- [21] A. Eschenmoser, 'Studies on the Synthesis of Corrins', *Pure Appl. Chem.* **1963**, 7, 297.
- [22] A. P. Johnson, P. Wehrli, R. Fletcher, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 622; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, 7, 623; P. M. Müller, S. Farooq, B. Hardegger, W. S. Salmond, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 954; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1973**, 12, 914.
- [23] D. Bormann, A. Fischli, R. Keese, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 867; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1967**, 6, 868.

¹²⁴⁾ Im Originalmanuskript aus den 1970iger Jahren war in den Literaturangaben [1–3] der Band 60 (Jahrgang 1977) der *Helv. Chim. Acta* vorgesehen. Die Zitate [4–45] sind die des ursprünglichen Manuskripts.

- [24] a) A. Zelewsky, W. Schneider, unveröffentlichte Arbeiten; b) vgl. auch W. Schneider, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 1842; c) B. J. Hataway, D. G. Holah, H. E. Underhill, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2444; d) N. A. Matwigoff, S. V. Hooker, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1127; e) R. J. West, S. F. Lincoln, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1688.
- [25] a) B. Kamenar, B. F. Hoskins, C. K. Prout, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1965**, 288, 331; b) B. Kamenar, C. K. Prout, T. N. Waters, J. M. Waters, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 2081.
- [26] R. A. De Castello, C. Mac-Coll, N. B. Egen, A. Haim, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 699; A. Haim, R. A. De Castello, C. Piriz Mac-Coll, *Inorg. Chem.* **1970**, *10*, 203; W. P. Schaefer, B.-C. Wang, R. E. Marsh, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1492; D. Dodd, M. D. Johnson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1218; N. B. Egen, R. A. Krause, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1327.
- [27] Vgl. z.B.: R. A. Cotton, G. Wilkinson, 'Advanced Inorganic Chemistry', Interscience, New York, 1962, S. 727.
- [28] a) R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *25*, 283; b) R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 145.
- [29] R. Keese (ETH), unveröffentlicht, 1964.
- [30] L. Werthemann, 'Untersuchungen an Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Komplexen des Cobyrynsäureheptamethylesters', Diss. ETH Zürich, Prom. Nr. 4097, Juris-Verlag, Zürich, 1968.
- [31] A. R. Battersby, M. Ihara, E. McDonald, J. R. Redfern, B. T. Golding, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1977**, 158.
- [32] J. Seibl, *Org. Mass. Spectrom.* **1968**, *1*, 215.
- [33] M. Currie, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 98.
- [34] M. K. Bartlett, J. D. Dunitz, unpublizierte Arbeiten, 1971; J. D. Dunitz, Privatmitteilung.
- [35] E. L. Winnacker, 'Ligandreaktivität synthetischer Cobalt(III)-corrinkomplexe', Diss. ETH Zürich, Prom. Nr. 4177, Juris-Verlag, Zürich, 1968.
- [36] P. Galen-Lenhert, T. J. Shaffner, Abstract Papers, Summer Meeting of the American Crystallographic Association, State University of New York, Buffalo, Aug. 12–16, 1968, p. 64; T. J. Shaffner, 'The Crystal Structure of a Synthetic Corrinoid: Dicyanocobalt(III)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-15-cyano-trans-corrin', Ph.D. Thesis, Vanderbilt University, Nashville, 1969.
- [37] A. Fischli, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 865; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1967**, *6*, 866.
- [38] E. D. Edmond, D. Crowfoot-Hodgkin, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 641.
- [39] S. Hünig, M. Kiessel, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 380.
- [40] R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1968**, *17*, 519.
- [41] P. Schneider, 'Totalsynthese von Derivaten des Dicyanocobalt(III)-5,15-bisnor-cobyrynsäureheptamethylesters', Diss. ETH Zürich, Prom. Nr. 4819, Juris-Verlag, Zürich, 1972.
- [42] M. Gardiner, A. J. Thomson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 820.
- [43] U. Wannagat, H. Niederprün, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1540.
- [44] H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang, *J. Prakt. Chem.* **1939**, *154*, 83; H. Meerwein, *Org. Synth.* **1966**, *46*, 120.
- [45] M. Morton, J. A. Cala, I. Piirma, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5394.