

## Corrin Syntheses

Part VI

### Corrin Synthesis *via A* → *D* Ring Closure. The Construction of *A/D*-Secocorrin Chromophore Systems by the ‘Sulfide Contraction’ Method and the Photochemical *A/B*-Secocorrin → Corrin Cycloisomerization<sup>1)</sup>

by Yasuji Yamada, Pius Wehrli, Dusan Miljkovic, Hans-Jakob Wild, Niklaus Bühler, Erwin Götschi, Bernard Golding, Peter Löliger, John Gleason, Brian Pace, Larry Ellis, Walter Hunkeler, Peter Schneider, Walter Fuhrer, René Nordmann, Kasturi Srinivasachar, Reinhart Keese, Klaus Müller, Reinhard Neier\*, and Albert Eschenmoser\*

Laboratory of Organic Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology, Hönggerberg, Vladimir Prelog-Weg 3, CH-8093 Zürich

---

As already extensively discussed in *Part I* of this series, the ‘climax’ of the studies at the ETH on the synthesis of corrins was reached with the conception and experimental realization of the corrin synthesis *via* a final ring closure between rings *A* and *D* by the photochemical *A/D*-secocorrin → corrin cycloisomerization. As it was the case for the ‘old corrin synthesis’, described in *Part IV* of this series [4], the ‘new synthesis’ was first explored in a model system, before it became the antetype of the photochemical variant of the synthesis of vitamin B<sub>12</sub>.

*Part VI* of this series first discusses the thioimido ester/enamine condensation *via* ‘sulfide contraction’, a C,C-bond formation method that greatly facilitated the construction of a model system and turned out to be a general method for the construction of *A/D*-secocorrin and corrin chromophores. Then, the explorations that led to the ‘targeted discovery’ of the photochemical *A/D*-secocorrin → corrin cycloisomerization in the 1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl model series are described.

---

<sup>1)</sup> See also *Part I* [1], *II* [2], *III* [3], *IV* [4], and *V* [5] of this series. *Part VI* mainly describes results taken from the Ph. D. of Hans-Jakob Wild (1968–1971) [6], Erwin Götschi (1969–1972) [7], Niklaus Bühler (1969–1973) [8], Reinhard Neier (1973–1978) [9] and René Nordmann (1974–1978) [10], as well as from the postdoctoral reports of Dusan Miljkovic (Feb. 1966–Dec. 1967), Yasuji Yamada (Jun. 1967–Dec. 1968), Brian Pace (Oct. 1969–Sept. 1970), John Gleason (Aug. 1970–May 1971), Larry Ellis (Aug. 1968–July 1969), and Walter Hunkeler (Oct. 1972–March 1974). The work on the ‘sulfide contraction’ method reported here is based on the postdoctoral report by Bernhard Golding (Jan. 1966–Aug. 1967) of his work in the natural series, as well as on the ETH theses of Peter Löliger (1964–1967) [11], Paul Dubs (1966–1968) [12], Erwin Götschi (1969–1972) [7], Pius Wehrli (1964–1967) [13], Peter Schneider (1967–1971) [14], and Walter Fuhrer (1969–1973) [15]. Parts of the results described here had been the subjects of preliminary publications or postscripts of lectures [16–24].

This article is organized in the following *Chapters*:

*A*: Introduction

*B*: ‘Sulfide Contraction’ by Oxidative and Alkylative Coupling: a Tailor-Made Method for the Construction of the Corrin Chromophore

*C*: The Photochemical *A/D*-Secocorrin → Corrin Cycloisomerization: the Central Step of the Corrin Synthesis via *A* → *D* Ring Closure

*D*: The Photochemical *A/D*-Secocorrin → Corrin Cycloisomerization: Exploratory Studies on its Mechanism.

*Chapter A* describes the background of the two topics discussed in *Chapters B* and *C* within the general context of the project ‘*Corrin Syntheses*’.

*Chapter B* deals with the development and application of C,C-bond formation by ‘sulfide contraction’ as a general method for constructing the chromophore system in corrin ligands. The method had been developed in the context of the task of joining precursors of ring *B* and ring *C* to the *B/C* component in the collaborative Harvard/ETH project of the synthesis of vitamin B<sub>12</sub>. Conceptually, the method’s central process corresponds to an ‘intramolecularization’ of an otherwise intermolecular C,C-bond formation by a (thio)imido-ester/enamine (enamide) condensation. The procedure starts by a preliminary intermolecular oxidative coupling of the S-atom of a thiolactam group with the electrophilic C-center of an enamine or enamide group to give an imidoyl-vinyl-sulfide intermediate, which, in a follow-up step, is intramolecularly ‘contracted’ to a vinylogous amidine system with concomitant transfer of the S-atom to an external thiophile (cf. Fig. 3). The method has been successfully applied to the construction of *A/D*-secocorrin model substrates in three model series by three different strategies of connecting the four peripheral rings *A*, *B*, *C* and *D*. These strategies differ in the sequence by which these four rings are joined together (cf. Figs. 5 and 6, 10 and 11, and 13). *A/D*-Secocorrin complexes obtained by a  $B + C \rightarrow BC + A \rightarrow ABC + D \rightarrow ABCD$  strategy served as main model substrates for the exploration of the photochemical *A/D*-secocorrin → corrin cycloisomerization, whereas an *A/D*-secocorrin chloro-Zn<sup>II</sup> complex constructed by a  $BC + D \rightarrow BCD + A \rightarrow ABCD$  strategy was the target of a model study pursued as a ‘pacemaker synthesis’ for the construction of the chromophore system in the photochemical variant of the vitamin B<sub>12</sub> synthesis.

In *Chapt. C*, the ‘targeted discovery’ and some of the applications of the photochemical *A/D*-secocorrin → corrin cycloisomerization are described. The concept of this novel process emerged for a corrin synthesis in which all four rings are derived from one single starting material, reflecting the hidden structural symmetry of the vitamin B<sub>12</sub> molecule. The reaction was studied in three *A/D*-secocorrin model systems (cf. *Chapt. A*), the *A/D*-secocorrin model in the 15-cyano-2,2,7,7,12,12-hexamethyl-1-methylidene series being the one that served as the main substrate in the exploration of the reaction. The *A* → *D* ring closure proceeded smoothly under the influence of visible light and under strict exclusion of O<sub>2</sub> in yields of over 90% in *A/D*-secocorrin complexes of the filled-shell metal ions Zn<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup>, Mg<sup>II</sup>, Li<sup>I</sup>, and (tentatively) also Ca<sup>II</sup> and Na<sup>I</sup>, but not for complexes of the first-row transition metals such as Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, and (tentatively) Co<sup>III</sup>, Mn<sup>II</sup>, and Fe<sup>II</sup>. The reaction also occurs – more slowly, yet unhampered by oxygen – with the Pd<sup>II</sup>- and the Pt<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrin complex. Within the conceptual framework of the Woodward–Hoffmann theory on the conservation

of orbital symmetry, the  $A \rightarrow D$  cycloisomerization process is interpreted as an antarafacial, thermally ‘forbidden’, but photochemically ‘allowed’ sigmatropic  $1 \rightarrow 16$  H-shift from the  $\text{CH}_2(19)$  group in ring  $D$  to the methyldiene C-atom,  $C(20)$ , at ring  $A$ , either concomitant with, or followed by, an antarafacial, thermally allowed, electrocyclic  $1 \rightarrow 15$  macro-ring closure between  $C(19)$  and  $C(1)$ . Antarafaciality in both substeps is imposed to the overall process by the helical conformation of the secocorrinoid ligand system through its coordination with the central metal ion. The  $A \rightarrow D$  cycloisomerization of an enantiomerically pure 19-MeOCO substituted (chloro- $\text{Cd}^{\text{II}}$ )- $A/D$ -secocorrinate yielded a cyclization product with largely (if not completely) conserved sense of chirality, indicating that the postulated diradical intermediate did not undergo racemization during its lifetime. The photochemical  $A \rightarrow C$  cyclization was shown to proceed also in a (chloro- $\text{Zn}^{\text{II}}$ )- $A/D$ -secocorrinate model where the methyldiene group at ring  $A$  is replaced by a (lactam)  $\text{C}=\text{O}$  group. The rate of the ring closure is much slower, the corresponding 1-hydroxycorrinate nevertheless formed in high yield.

In *Chapt. D*, experiments that were carried out to expand the understanding of the mechanism of the  $A/D$ -secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization are compiled. Labelling of the  $\text{CH}_2(19)$  group in Ring  $D$  of the  $A/D$ -secocorrin model  $\text{Pd}^{\text{II}}$  complex served to demonstrate the course of the  $1 \rightarrow 16$  H-shift, and the observation of a D-isotope effect of *ca.* 7 indicated this sigmatropic shift to be the rate-determining process. Observations made in specific quenching and sensitizing experiments were consistent with the conclusion that the photochemical reaction of (chloro- $\text{Zn}$ )- and (chloro- $\text{Cd}^{\text{II}}$ )- $A/D$ -secocorrinates is a triplet process; a strict dependence of the reaction on the type of coordinating metal ion and the efficient quenching of the process by atmospheric  $\text{O}_2$  supported this conclusion. Kinetic studies uncovered the unexpected property of the photochemical cycloisomerization as a product-sensitized process; action spectra (UV/VIS) convincingly documented this interpretation. Not only the  $A \rightarrow D$  cyclization product, the corrinate, could act as a photosensitizer, but also a preparative precursor of the cyclization substrate, an  $A/D$ -secocorrinate that lacks the methyldiene group at ring  $A$ . A fast deactivation process of the photoexcited singlet state of the substrate is assumed to be responsible for the lack of a direct formation of the triplet state after the substrate’s photoexcitation. This efficient internal conversion is related to the presence of the exocyclic methyldiene  $\text{C}=\text{C}$  bond at ring  $A$  as part of the chromophore system.

---

**A. Introduction.** The background of the two major topics of this article, *i.e.*, ‘sulfide contraction’ and ‘photochemical  $A/D$ -secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization’, has been amply discussed in *Part I* of this series [1]. The two topics originated independently from each other, but eventually came to be closely intertwined in that the former [11][12][16][20][22] greatly facilitated the exploration of the latter [16–19]. Each topic deals with a – at the time – novel chemical process, both of which were prerequisites for the planning and experimental realization of the photochemical variant of the synthesis of vitamin  $\text{B}_{12}$  [15][23–26]. The driving force that directed the work towards what eventually became the  $A/D$ -secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization was the quest for a corrin synthesis in which – if possible – all

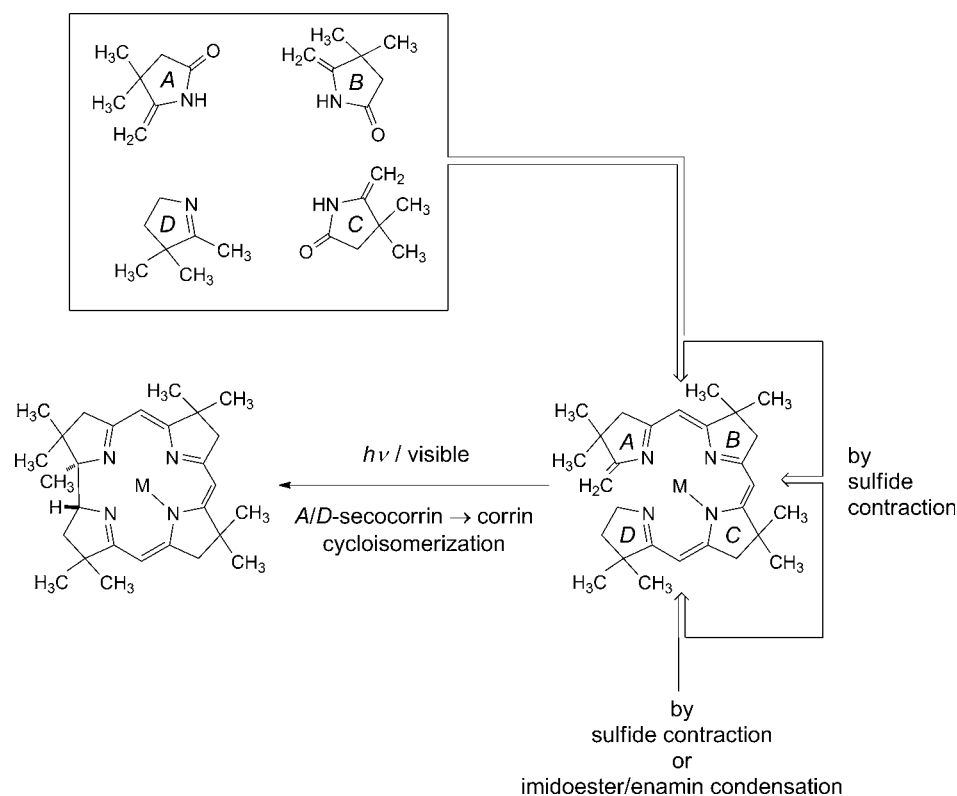


Fig. 1. Strategy of a corrin synthesis via the photochemical  $A \rightarrow D$  ring closure. By deriving all four peripheral rings of the corrin ligand from one single starting material, constructing an  $A/D$ -secocorrin ligand by joining the rings by either the  $BC + A + D \rightarrow ABCD$  or the  $BC + D + A \rightarrow ABCD$  strategy, using the method of C,C-thioimido ester-enamine condensation via ‘sulfid contraction’, introducing a coordinating metal ion, and closing the corrin ring between rings  $A$  and  $D$  by the photochemical  $A/D$ -secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization.

four ring precursors would be derived from one single starting material; one of the model systems that acted as vehicle in the pursuit of this goal is indicated in Fig. 1. Without aspiring at what would amount to a ‘biomimetic’ synthesis, the strategy was clearly co-inspired by the fact that all four peripheral rings in the  $B_{12}$  structure originate biosynthetically from porphobilinogen, the common precursor of all natural porphyrins [27]. The vision ‘all four rings from the same starting material’ became reality in 1972 with the realization of the photochemical variant of the  $B_{12}$  synthesis as part of the collaborative Harvard/ETH  $B_{12}$  project. All four ring precursors of this synthesis can be derived from the racemate of a bicyclic dilactone carboxylic acid (Fig. 2), the one enantiomer giving rise to the precursors

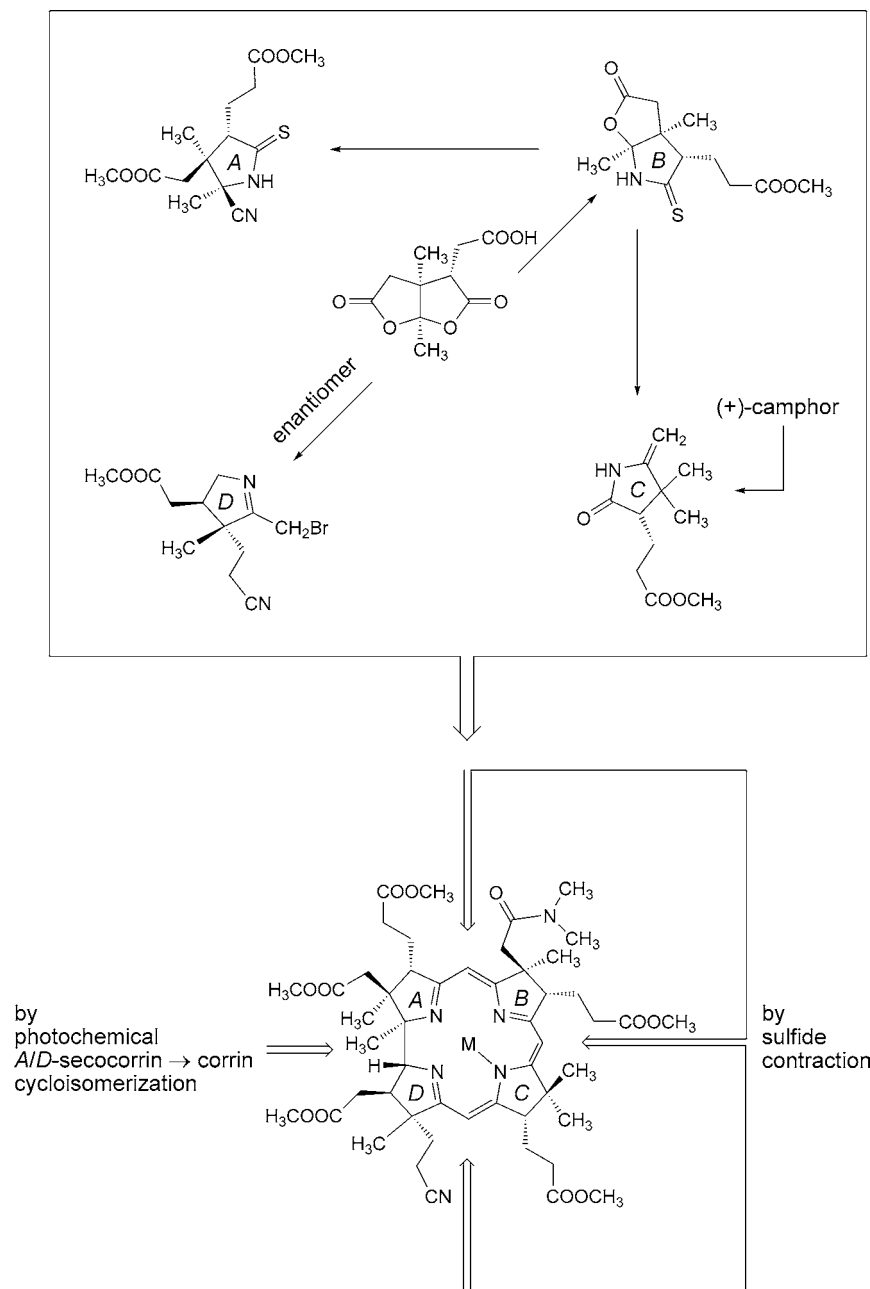


Fig. 2. Cornerstones of the photochemical variant of the synthesis of vitamin B<sub>12</sub>. Four ring precursors to be prepared from the two enantiomers of a single racemic starting material, all three vinamidine junctions of the corrin nucleus to be constructed by the 'sulfide construction' method, and the macrocyclic corrin ring to be closed by the photochemical A/D-secocorrin → corrin cycloisomerization in a Zn<sup>II</sup>- or Cd<sup>II</sup>-secocorrin complex.

of rings *A*, *B* and *C*, and the other enantiomer to the precursor of ring *D* [12][15][23–25]<sup>2)</sup>.

The methodological requisite of the construction of a model system for exploring the *A/D*-secocorrin → corrin cycloisomerization was the ‘sulfide contraction’ method (Fig. 3). The chemical essence in constructing by this method the structural element of a vinylogous amidine unit – the threefold repeating unit of the corrin chromophore – is the *intramolecularity* of the critical C,C-bond formation process in the coupling of a thiolactam and a methylidene-lactam partner. It is, and had been conceived to be, an *intramolecular* variant of the imido ester/enamine condensation that had been developed as a method for constructing vinylogous amidine groups in the context of the 1964 model synthesis of corrin complexes [30] (cf. Fig. 3, top). As extensively discussed in various communications and postscripts of lectures [16–20][22–24], as well as in Part I of this series [1], the *intramolecular* variant of that reaction emerged as the solution of the problem of constructing the *B/C*-component from the precursors of rings *B* (a thiolactam derivative) and the precursor of ring *C* (an ene-lactam derivative) in the B<sub>12</sub>-synthesis project. The method proved to be tailor-made for the construction of the corrin chromophore and, eventually, served in both variants of the B<sub>12</sub> synthesis for the construction of all three vinamidine junctions of the target molecules [23–24][31][32].

From today’s perspective, the construction of the corrin chromophore by ‘sulfide contraction’ method is no longer the only known solution of the problem of constructing a corrinoid ligand. Among the attempts on the B<sub>12</sub> structure *via* alternative syntheses of vitamin B<sub>12</sub> by *R. V. Stevens* [33][34] in the 1970, by *Jacobi et al.* [35][36] and finally *Mulzer et al.* [37][38] in the 1990, there were demonstrations of the feasibility of other methods for such a construction, as well as of alternative synthetic pathways to the precursors of the four rings of the B<sub>12</sub> structure. On the other hand, each of these follow-up projects pursued a strategy for the corrin chromophore construction that ultimately would discharge into the photochemical *A/D*-secocorrin → corrin cycloisomerization as the central macro-ring closure step. This may be taken as demonstrating the special status this reaction is granted still today in synthetic planning in the B<sub>12</sub> field, *i.e.*, the status of a reaction step which to use in any new synthesis of the vitamin may be difficult to circumvent. Much to the authors’ regret, none of the three ‘modern’ projects had been pursued up to the final stage of an alternative vitamin B<sub>12</sub> synthesis<sup>3)</sup>.

---

<sup>2)</sup> This statement has to be qualified: while it is true that the ring-*B* precursor had been converted into the ring-*C* precursor [12], the preparative efficiency of that conversion, however, was too low for serving as a practical source of ring-*C* material in competition with its preparation from (+)-camphor, carried out at Harvard [28] as a variant of an earlier synthesis of the ring-*C* precursor by *Cornforth and Pelter* [29].

<sup>3)</sup> The untimely death of *Bob Stevens* (March 3, 1984) cut off the brilliant pursuit of an endeavor that otherwise quite probably would have ended in a new B<sub>12</sub> synthesis. In a letter, dated July 24, 1975, *Stevens* informed the author that he and his group had succeeded in a model study to synthesize Zn<sup>II</sup>-1,2,2,7,7,12,12,17,17-nonamethylcorrinolate using his isoxazole route for the construction of the chromophore and the photochemical *A/D*-secocorrin → corrin cycloisomerization as the final *A* → *D* ring-closure step (cf. [33]).

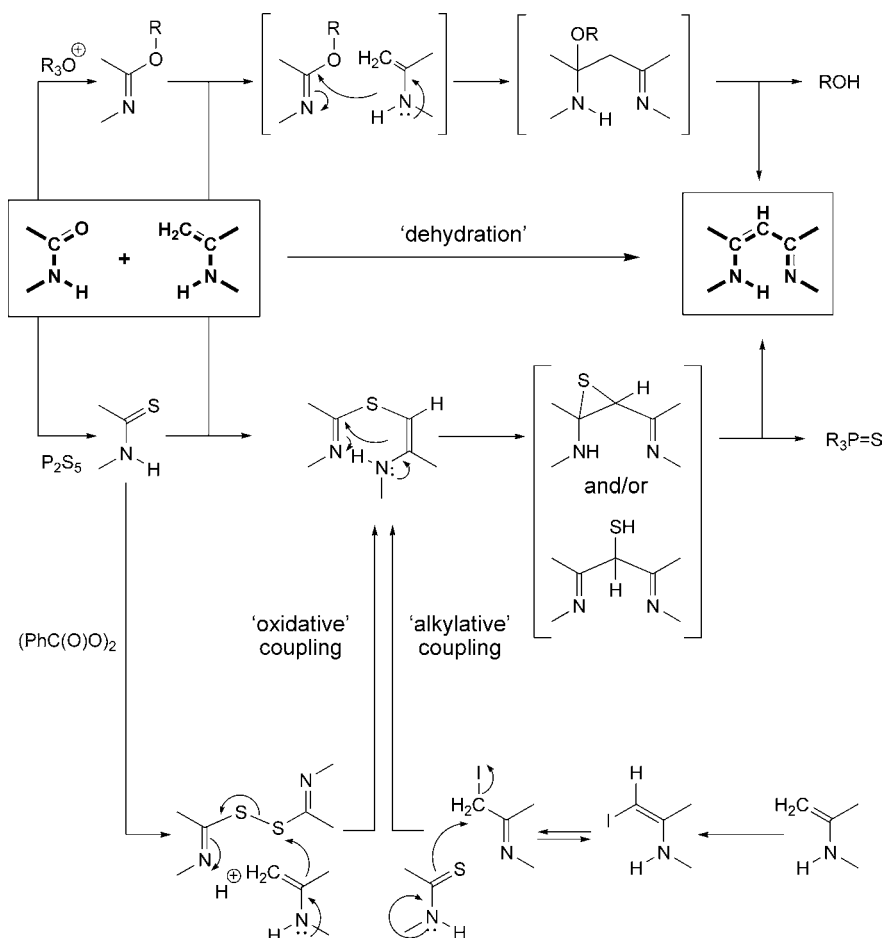


Fig. 3. The basic idea underlying the development of the method 'C,C-bond formation via sulfide contraction' is an 'intramolecularization' of the intermolecular C,C-coupling step of the (formally dehydrative) thioimido-ester/enamine condensation between a thiolactam C=O C-atom and a nucleophilic enamide or enamine C-atom (top). The first step is the formation of an intermolecular sulfide bridge between the enamine C-atom and the S-atom of a thiolactam, such that, in a second step, the C,C-bond can be formed intramolecularly by a 'contraction' process, in which the S-atom of the transiently formed episulfide (or isomeric thiol) is transferred to an external thiophile. There are two variants for establishing the intermolecular sulfide bridge (bottom) the 'oxidative' and the 'alkylative' variant.

**B. 'Sulfide Contraction' by Oxidative and Alkylative Coupling: a 'Tailor-Made' Method for the Construction of the Corrin Chromophore [16–22]. – B.1. The Concept.** The failure to achieve a coupling between the precursors of rings B and C via a imido-

ester/enamine condensation to form the *B/C* component in the Harvard/ETH B<sub>12</sub> project and the overcoming this difficulty by an ‘intramolecularization’ of the intermolecular imido-ester/enamine condensation method has been expounded in *Part I* of this series<sup>4)</sup> [1]. Therefore, the present discussion of the C,C-condensation by ‘sulfide contraction’ can focus on experimental aspects and on applications of the method. The topic was presented for the first time in a lecture series in 1967 [41], and its first application in the model series had been the *A* → *B* ring closure within an Zn<sup>II</sup>-*A/B*-secocorrin complex in the synthesis of a metal-free corrin [42][43] (*cf. Part V* of this series [5]). The most important role the method was to play, however, was in the synthesis of the *A/D*-secocorrin ligand that was assigned to serve as the model system for exploring the photochemical *A/D*-secocorrin → corrin cycloisomerization. Once the existence of this ring-closure reaction had been established, the stage was set for the photochemical variant of the B<sub>12</sub> synthesis in which two types of C,C-bond formations, *i.e.*, ‘sulfide contraction’ and the *A* → *D* cycloisomerization, were to create all connections between the B<sub>12</sub>-molecule’s four peripheral rings, all of which could be prepared from one single starting material<sup>2)</sup> (*Fig. 2*). Indeed, not only in this photochemical *A* → *D* variant, but also in the Harvard/ETH *A* → *B* variant of the vitamin B<sub>12</sub> synthesis, all three vinamidine bridges between rings *A*, *B*, *C*, and *D* were constructed by the ‘sulfide contraction’ method [19][23–24][31–32]. Remarkably, yet understandably, the attention that the method attracted from organic chemists does not refer to its development and its central role in the two syntheses of vitamin B<sub>12</sub>, but rather to its more generally useful extension to the preparation of β-dicarbonyl systems and vinylogous amides [22].

B.2. *Synthesis of Metal Complexes in the 15-Cyano-2,2,7,7,12,12-hexamethyl-1-methylidene-1,19-secocorrin Series.* Around 1966, when it was decided to explore the feasibility of an *A/D*-secocorrin → corrin ring closure in a model series, the 15-cyano-2,2,7,7,12,12-hexamethyl-1-methylidene-1,19-secocorrin ligand system **1** (*Fig. 4*) suggested itself as model substrate, since, in this series, the *A* → *D* ring closure would lead to the corrin ligand **2** which, both as a metal-free corrinium salt, as well as a whole range of corresponding metal complexes, had been obtained by the *A* → *B* ring-closure strategy from the *A/B*-secocorrin **3** in our earlier work [4]. Thus, the choice of this model ensured that, in the search for the critical *A* → *D* cyclization step, the expected product, even if formed only in traces, would not escape our attention and, furthermore, would allow for a direct chemical establishment of the cyclization product’s constitution and configuration.

<sup>4)</sup> The phenomenon that *intramolecular* reactions proceed faster than corresponding *intermolecular* reactions was well-known at the time. Less known were examples of targeted and designed ‘intramolecularizations’ of synthetic steps in the planning of a rational organic synthesis in order to achieve regioselectivity or to circumvent an impediment of reactivity due to electronic or steric factors. An early example is to be found in *Woodward’s* chlorophyll synthesis [39] where regioselectivity in the formation of a porphyrinoid intermediate was achieved by ‘intramolecularizing’ the critical first step in the condensation of two 2,2’-dipyrrromethane components by way of first combining them through a *Schiff’s* base functionality. Another example is the author’s synthesis of colchicine [40] where regioselectivity of a *Michael* addition of the methyl ester of acetylene-carboxylic acid to the α-position of a C=C group was achieved by adding the acetylenecarboxylate first to a nearby phenolic OH group and then performing the desired *Michael* addition intramolecularly.



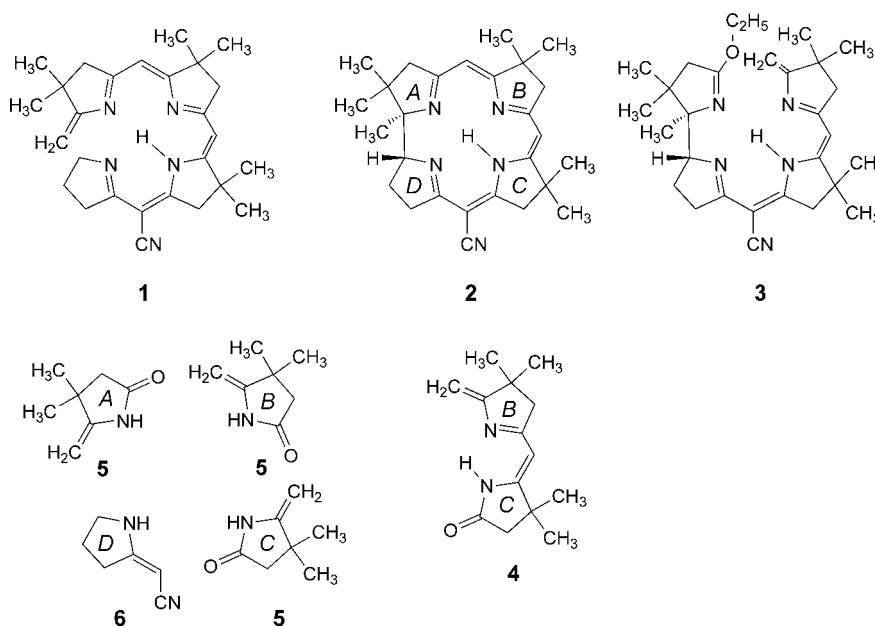


Fig. 4. With the choice of the A/D-secocorrin ligand system **1** as target of the model study towards a secocorrin  $\rightarrow$  corrin A  $\rightarrow$  D cyclization **1**  $\rightarrow$  **2**, the latter was expected to lead to the same corrin derivative, as the A  $\rightarrow$  B cyclization of the A/B-secocorrin **3** did in the 'old' corrin synthesis. B/C Intermediate in the preparation of **1** would be the already known bicyclic lactam **4**, but now to be prepared more efficiently by the 'sulfide contraction' method. The monocyclic methylidene lactam **5** would serve as the precursor of rings A, B, and C in the A/D-secocorrin **1**, and enamine **6** as precursor of ring D.

The  $B + C \rightarrow BC + A \rightarrow ABC + D \rightarrow ABCD$  strategy for the construction of the A/D-secocorrin model **1** (Fig. 4) from the precursors of rings A, B, C, and D was primarily determined by the decision to use the seasoned B/C component **4** of the old corrin synthesis as the starting material (cf. Part II of this series [2]) Part of the project would also have to be a synthesis of this bicyclic methylidene lactam from two molecules of the monocyclic methylidene lactam **5**) by the 'sulfide contraction' method, expecting a major improvement in the preparative accessibility of the B/C component relative to the originally developed pathway.

Fig. 5 delineates such a synthesis of the B/C component **4** from two molecules of the monocyclic methylidene lactam **5** (cf. Fig. 5 in [2]) through C,C-bond formation by 'sulfide contraction via oxidative coupling', closely following the procedure Bernhard Golding<sup>1</sup>) and Peter Löliger [11] had worked out in 1966 for the synthesis of the B/C component in the B<sub>12</sub> project (cf. Fig. 16 in Part I of this series [1]). For the monocyclic

<sup>5</sup>) The preparation of the B/C component **4** along the old pathway [2] had anyway never been truly satisfactory from the preparative point of view.

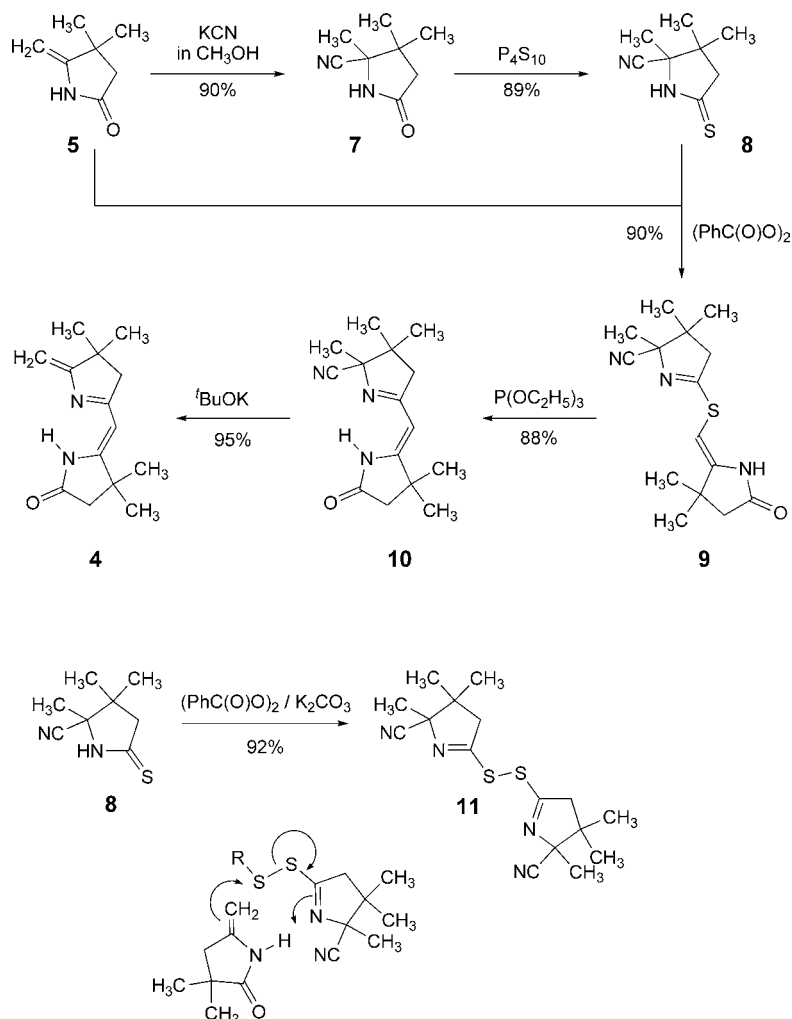


Fig. 5. The synthesis of the bicyclic lactam **4** from two molecules of the methylidene lactam **5** by the ‘sulfide contraction’ method via oxidative coupling. The path to the intermolecular sulfide bridge of intermediate **9** is indicated at the bottom of Figure.

methylidene lactam **5** to be prone of acting as the precursor of ring *B*, it had first to be converted into the thiolactam **8** via lactam **7** in which the methylidene group is protected as HCN adduct<sup>6</sup>). Treatment of thiolactam **8** in the presence of 1.3-mol-equiv. of **5** with 1.1-mol-equiv. dibenzoyl peroxide ((PhC(O)O)<sub>2</sub>) in benzene solution at room temperature for 24 h resulted in the formation of the S-bridged coupling

<sup>6</sup>) For the preparation of **7** from **5**, see Fig. 16 in [2] and also Footnote 40 in [2].

product **9**, isolated in crystalline form in up to 90% yield. The reaction proceeds *via* the disulfide **11** as the oxidant that attacks the methylenic C-atom of **5**, a substitution process that is thought to be catalyzed by the benzoic acid formed during the reaction<sup>7</sup>). In the absence of **5**, crystalline disulfide **11** as such could be isolated in 92% yield, when thiolactam **8** was treated with 0.50 mol-equiv. (PhC(O)O)<sub>2</sub> in the presence of dried pulverized K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in <sup>t</sup>BuOH/benzene. The ‘sulfide contraction’ **9** → **10** took place in excellent yield by heating **9** with (EtO)<sub>3</sub>P in refluxing xylene solution. Treatment of **10** with <sup>t</sup>BuOK in boiling <sup>t</sup>BuOH afforded the target compound **4**, known from our earlier work (*cf.* Fig.7 in [2]), in almost quantitative yield.

What is presented here as a smoothly proceeding synthesis, in which each step afforded the desired product in high yield, was by no means achieved straightaway, its development [16] was assisted – apart from the already mentioned pioneering work of *Golding*<sup>1</sup>) and *Löliger* [11] in the natural series – by the explorations made by *Albert Fischli* [40] and *Hans-Ueli Blaser* [41][5] on the *A* → *B* ring closure by ‘sulfide contraction’ in the synthesis of a metal-free corrin (*cf.* Fig. 2–4 in *Part V* [5]), as well as by the studies which *Pius Wehrli* [13] had carried out in the context of the synthesis of a metal-free corphin [44]<sup>8</sup>).

To achieve a synthesis of the *A/D*-secocorrin model structure **1** from the *B/C* component **4**, it had been clear from the outset that the only way to accomplish a coupling of the ring-*A* precursor to the methylenic group of the *B/C* component **4** would again be *via* ‘sulfide contraction’. On the other hand, our earlier experience on the chemistry of the *B/C* component’s lactam group (*cf.*, *e.g.*, [4]) allowed us to expect that adding the ring-*D* precursor **6** to the lactam functionality of a tricyclic analog of **4** might well be possible *via* a simple imido-ester/enamine condensation. Where these expectations led to in reality is depicted in *Fig. 6*.

Extensive exploratory work by *Pius Wehrli* [13] on coupling the disulfide **11**<sup>9</sup>) to the methylenic C-atom of the bicyclic lactam **4**, operating under the conditions that had been successful in the reaction step **5** + **8** → **9** in monocyclic series, failed to afford the expected product, including under conditions, where acids or bases were present as potential catalysts. An acceptable, though less than really satisfactory, solution was found by running the reaction in <sup>t</sup>BuOH/benzene and in the presence of <sup>t</sup>BuOK; in such experiments the S-bridged tricycle **12** and an isomer were isolated in a ratio of 3 : 2, the isomer bearing the S-containing substituent in the *meso*-position between rings *B* and *C*. Optimization of conditions led to **12** in yields up to 45–50% (see, however, below).

On the basis of what had been accomplished in the bicyclic series, no problems were expected for the contraction step **12** → **13** in the tricyclic series. However, (EtO)<sub>3</sub>P in boiling xylene failed to furnish **13**, this in sharp contrast to the contraction step **9** → **10** (*cf.* *Fig. 5*). Contraction by heating **12** in refluxing xylene in the presence of Ph<sub>3</sub>P proceeded only very slowly (25% of **13** within 6 d). What solved the problem from a preparative (but not necessarily a mechanistic) point of view was heating **12** for 3 h in

7) The pictorial presentation of the coupling mechanism indicates the pretty (but most probably only formal) possibility of an internal proton transfer.

8) By an inexcusable mistake, the name of *Pius Wehrli* is missing in the list of authors in [44b].

9) In an early phase of these studies, a MeO (instead of CN)-protected ring-*A* thiolactam was used, with little success. The corresponding disulfide is much less stable than **11** [13].

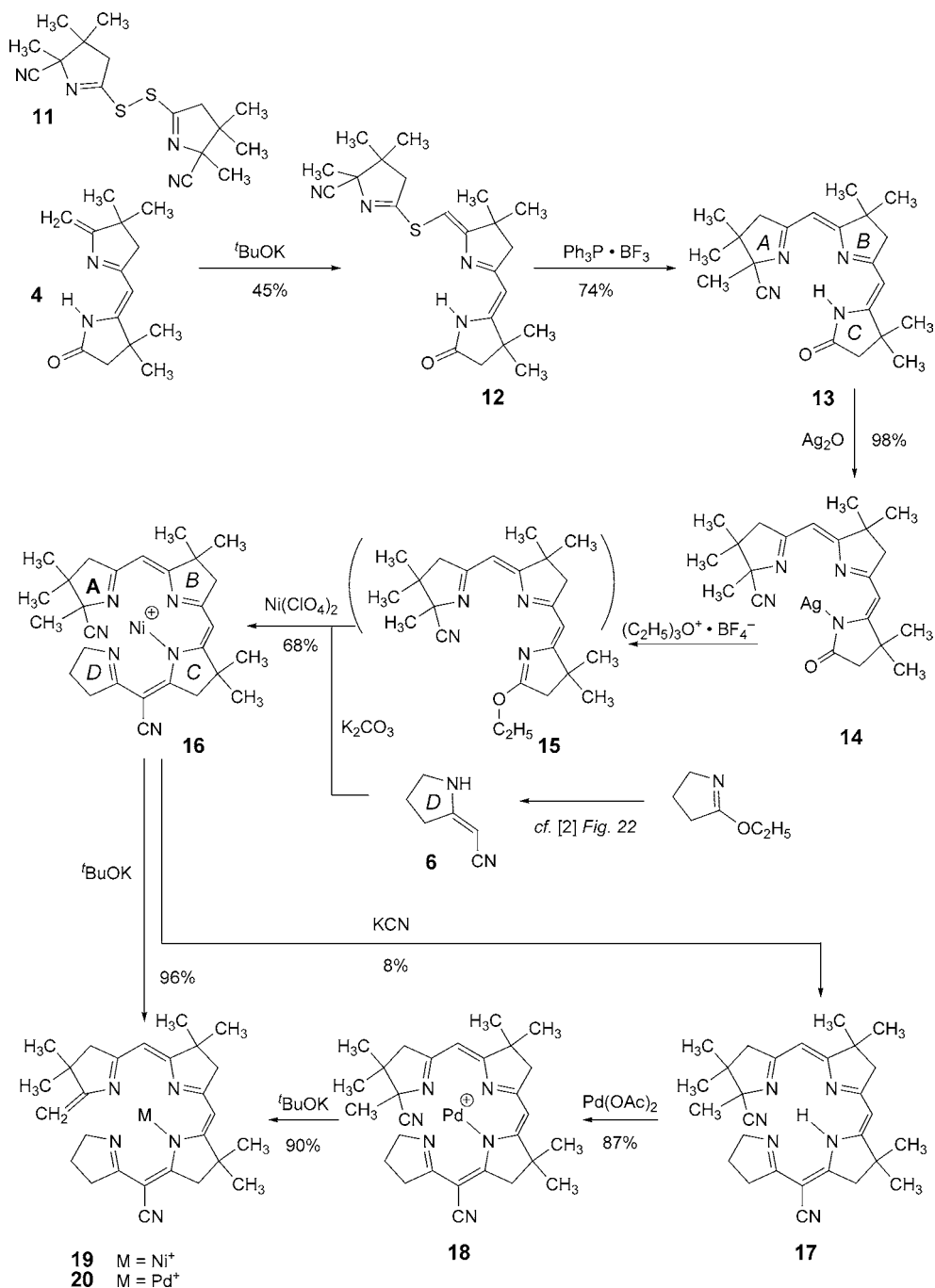


Fig. 6. The synthesis of the Ni<sup>II</sup>- and the Pd<sup>II</sup>-A/D-secocorrinate **19** and **20**, respectively. These two A/D-secocorrin complexes were the substrates of the first experiments exploring the feasibility of an A/D-secocorrin → corrin cycloisomerization (cf. Chapt. C). The preparatively least satisfactory step in the construction of the tetracyclic A/D-secocorrin ligand was the coupling **11** + **4** → **12**. For an improvement, see Fig. 8.

boiling benzene in the presence of 2 mol-equiv. of  $\text{Ph}_3\text{P}$  and *ca.* 0.5 equiv. of the  $\text{Ph}_3\text{P}\text{-BF}_3$  complex<sup>10)</sup> [13]. In this way, yields of **13** up to 70–80 % were obtained. No attempt was made to settle the role of  $\text{BF}_3$  in this procedure; it had been assumed that it could facilitate the contraction by complexation of one or more N-centers.

A subtle difference in the chemical behavior of pre-corrinoid chromophore systems of type **5**, **4**, and **13** surfaced once again in the next step, *i.e.*, the alkylative activation of the lactam group of the tricycle **13** to the corresponding imido ester for the addition of the ring-*D* precursor to the ring-*C* lactam C-atom. Whereas it had *not* been possible to *O*-alkylate the lactam group of the monocyclic methyldene lactam **5** by *Meerwein's*  $\text{Et}_3\text{O}^+ \cdot \text{BF}_4^-$  [45] to the corresponding imido ester (the reason being that an attack of reagent at the lactam O-atom produces an acidic H-atom – that of the NH group – thereby inducing the dimerization of the methyldene lactam; *cf.* Fig. 15 in [2]), such a direct conversion of the lactam group to its corresponding imido ester was perfectly possible in the case of the bicyclic lactam **4** (*cf.* Fig. 13 in [2] and Fig. 2 in [4]). In this system, the reaction is presumed to be successful, because the corresponding acidification of the NH H-atom is internally neutralized by an intermolecular H-bond, which, at the same time, protects the second N-center against an attack by the *Meerwein* reagent.

Attempts to *O*-alkylate the lactam group of **13** with the *Meerwein* salt were again unsuccessful in the sense that – not surprisingly in retrospect – a mixture of *O*- and *N*-alkylation products was formed. Selective protection of N-centers was required. Fortunately, a highly satisfactory way of achieving this was found: stirring a benzene solution of **13** with pulverized  $\text{Ag}_2\text{O}$  afforded in almost quantitative yield a beautifully crystallized, orange-colored Ag complex, the analytical data of which were in agreement with the structure **14**.  $\text{Ag}^{\text{I}}$  Complexes are known to prefer linear digonal structures without necessarily excluding additional but weaker metal/ligand interactions in perpendicular directions [46]. When the Ag complex **14** was treated with  $\text{Et}_3\text{O}^+ \cdot \text{BF}_4^-$  in the usual way (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , at room temperature and in the presence of  $\text{EtN}(\text{Pr})_2$ , the latter to neutralize traces of  $\text{HBF}_4$  present in the very sensitive reagent), followed by quenching the reaction with  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and then adding the ring-*D* precursor **6** without isolation of the imido ester **15**, the product of an imido ester/enamine condensation could be isolated as the perchlorate of the  $\text{Ni}^{\text{II}}$  complex **16** as reddish-brown crystals in a respectable 68% yield over all three reaction steps. Finally, treatment of **16** with  $t\text{BuOK}$  in  $t\text{BuOH}$  at  $80^\circ$  for deprotecting the methyldene  $\text{C}=\text{C}$  bond at ring *A* afforded the target compound, the  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -*A/D*-secocorrinate **19**, in nearly quantitative yield.

In sharp (and understandable) contrast to the corresponding macrocyclic  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -*corrinate* (*cf.* Fig. 6 in *Part IV* of this series [4]), the protected *secocorrinate* **16** loses the metal ion easily by treatment with KCN in MeOH at room temperature<sup>11)</sup>. The metal-

<sup>10)</sup> Details for the preparation of this material from  $\text{Ph}_3\text{P}$  and  $\text{BF}_3$  (see *Exper. Part*) proved critical for the product yield in the contraction step. In some of the experiments, a difluoroborate complex of a tautomer of **13** was isolated as a side-product (*cf.* p. 58 in [6]).

<sup>11)</sup> When the corresponding *corrin* complex ( $\text{Ni}^{\text{II}}$ -15-cyano-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrinate, *cf.* Fig. 6 in [4]) was treated with 0.6N KCN in MeOH at  $65^\circ$  for 23 h, 85% of the starting material were recovered in crystalline form [6].

free *A/D*-secocorrin ligand **17** – a remarkably stable compound and isolated in crystalline form again in nearly quantitative yield – when complexed with Pd<sup>II</sup> acetate gave the methyldene-protected corrinatate **18**, which, by treatment with <sup>t</sup>BuOK in <sup>t</sup>BuOH at 85° (in the dark; see next *Chapt.*), became the deprotected Pd<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrin complex **20**. The complexes **19** and **20** were the two first candidates to serve as substrates of exploratory experiments towards the potential *A* → *D* ring closure (*cf.* *Chapt. B*).

The intermediates **12**–**14** and **16**–**20** of the synthetic sequence shown in *Fig. 6* were all isolated in crystalline form and fully characterized by the ‘complete set’ of analytical data (combustion analysis, UV/VIS, IR, <sup>1</sup>H-NMR, and mass spectra, and DC *R<sub>f</sub>* values, for **14** and **17**, also molecular-weight determination). Particularly the <sup>1</sup>H-NMR spectra provided convincing evidence for the assigned structures, including the Ni<sup>II</sup> complexes **16** and **19** as well as the Pd<sup>II</sup> complexes **18** and **20**, all of which – as square-planar complexes – are diamagnetic. Support for the structural assignments could be also obtained from the systematic changes the characteristic UV/VIS spectra underwent toward longer absorption wavelengths, parallel to the gradual growth of the dimensions of the  $\pi$ -chromophore along the reactions sequence. While 288 nm was the position of the long-wavelength absorption band for the methyldene-protected bicyclic lactam **10**, that for the deprotected bicycle **4** was 320 nm, for the protected tricycle **13** it was 365 nm, and for the protected tetracycle **17** 469 nm (in EtOH, log  $\epsilon$  values in the range of 4.2–4.3). The UV/VIS spectrum of the latter is already characteristically ‘corrinoid’ (see *Exper. Part*).

**B.3. Sulfide Contraction via ‘Iodinative’ Coupling.** The synthesis of the Pd<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrin complex **20**<sup>12)</sup> starting from the monocyclic methyldene lactam **5** as the precursor of ring *A*, *B*, *C*, and the cyano enamine **6** as that of ring *D* (*Figs. 5* and *6*), required a total of 13 steps, all of them affording crystalline products in high yields, with one exception: the less than satisfactory 45% yield of the attachment of the ring *A* precursor **8** to the methyldene group of the *B/C* component **4** by the ‘sulfide contraction *via* oxidative coupling’ (*cf.* *Fig. 6*). This critical step was improved in studies that were carried out much later (see below) and focused on replacing the critical step **4** + **11** → **12** by what is formally<sup>13)</sup> a ‘sulfide contraction *via* iodinative coupling’. This variant of the methodology did not originate in the work in this model series, but – as it was already the case with the development of the ‘sulfide contraction’ concept as such (*cf.* *Fig. 16* in *Part I* of this series [1]) – in a context the chemical background of which is depicted in *Fig. 7*.

Walter Fuhrer, while working on the photochemical variant of B<sub>12</sub> synthesis [15][23], made the important observation that the iodovinyl group – formed in the reaction of the methyldene group at ring *B* of a tricyclic *BCD* intermediate with *N*-iodosuccinimide (NIS) – couples with the thiolactam group of a ring-*A* precursor to afford the corresponding sulfide bridge [15][23][24] (*Fig. 7, bottom*). Iodine as oxidant in a sulfide contraction had been used by Peter Schneider [14] in applying the ‘sulfide-contraction’ concept to the problem of the *A* → *B* ring closure in the Harvard/ETH variant of B<sub>12</sub> synthesis [14][31–32] (*Fig. 7, top*). The coupling step in that case may

<sup>12)</sup> The same holds for a range of other metal complexes of the same ligand, see the next *Chapt.*

<sup>13)</sup> See the discussion about the mechanism of these coupling reactions.

have been either oxidative or alkylative; for this *intramolecular* process there was neither a need, nor possibility, to decide.

Later, *Erwin Götschi* [7][20] extensively studied the potential of the variant ‘sulfide contraction *via* iodinative coupling’ in model systems. He found that replacing the coupling steps **5** + **8** → **9** of *Fig. 5* and **4** + **8** → **12** of *Fig. 6* by the coupling *via* prior iodination of the enamide partners, as depicted in *Fig. 8*, brought an improvement from the preparative point of view, at least for the case **4** + **8** *via* **22** → **12**.

Iodination of the monocyclic methyldene lactam **5** with I<sub>2</sub> in the presence of solid K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Et<sub>2</sub>O gave the crystalline, stereochemically homogeneous iodovinyl derivative **21**, the configuration of which was assumed to be the same of the sterically less hindered isomer. It smoothly reacted with the thiolactam **8** in benzene/<sup>t</sup>BuOH at room temperature in the presence of 2.0 mol-equiv. <sup>t</sup>BuOK to give in high yield the crystalline and sterically uniform coupling product **9**, identical with that obtained earlier from **5** and **8** by oxidative coupling with (PhC(O)O)<sub>2</sub>. When the Br analog of **21** and **8** were subjected to the same conditions, only small amounts of the coupling product **9**, besides starting material, were formed<sup>14</sup>).

Iodination of the bicyclic lactam **4** was best achieved by reaction with NIS in benzene/<sup>t</sup>BuOH under Ar in the dark to furnish the iodovinyl compound **22** as single isomer in high yield. Comparison of its UV and NMR spectra with those of two previously described regioisomeric monobromo derivatives of **4** (*cf.* *Fig. 10* in [2] and Table on p. 72 in [7]) clearly corroborated the constitutional assignment (tentative configuration). Here again, coupling with **8** under similar conditions as described above (except 2.2 instead of 2.0 mol-equiv. of base) proceeded smoothly, producing the S-bridged tricycle **12** as single isomer in reproducibly better yield than obtained in the coupling step **4** + **8** → **12** with (PhC(O)O)<sub>2</sub> (*cf.* *Fig. 6*). The pathway **4** → **22** → **12** → **13** became standard in the preparation of *A/D*-secocorrin complexes of the type referred to in *Fig. 6*.

Originally, it was assumed that the way by which the iodovinyl derivatives **21** and **22** react with the thiolactam **8** would be a reversible formation of small amounts of their iodomethyl tautomers which would undergo an S<sub>N</sub>2-type alkylation of the deprotonated thiolactam. Since best coupling yields were obtained in the presence of 2.0 (or 2.2 in case of **4**) mol-equiv. of <sup>t</sup>BuOK, it was concluded that both the thiolactam and the iodovinyl lactams may enter the coupling process in their NH-deprotonated form, and that <sup>t</sup>BuOH in the reaction medium would mediate the tautomerization. This assumption seemed to be corroborated by showing that the monocyclic **21**, when treated with <sup>t</sup>BuOK in benzene/<sup>t</sup>BuOD under coupling-like conditions, took up D in the vinylic position (72% monodeuteration of recovered **21**).

Doubts about this simple and not implausible mechanistic picture emerged once the reaction mixture of a coupling experiment **21** + **8** → **9** was worked up prematurely: surprisingly, the reaction mixture was observed to contain, besides the two starting materials and the product, small amounts of the disulfide **11** and the methyldene lactam **5** (*Fig. 9*). Monitoring a follow-up experiment by NMR spectroscopy revealed that the disappearance of **21** and **8** was accompanied in the very first minutes by the appearance of *ca.* 15% each of **11** and **5**. Whereas **11** slowly disappeared again, most of

<sup>14</sup>) *Cf.* p. 98 in [7].

**5** persisted to the end of the reaction, in which **9** was produced in nearly 90% (spectroscopic) yield (*cf.* Figs. 2, 8, and 9 in [7]). In an ‘intruder experiment’, where 1 equiv. each of **8**, **21** and the  $\alpha,\alpha$ -dideuterated methylidene lactam **5a**<sup>15</sup>) were subjected to normal coupling conditions (4 h) in order to determine to which extent the (dideuterated) methylidene lactam participated, a mixture of sulfide **9** and its dideuterio derivative **9a** was isolated with an NMR spectroscopically determined D content, in the crystallized product **9/9a** (isolated in 79% yield) of 48% (*cf.* Figs. 4 and 10 in [7]). Control experiments revealed that there was neither a transfer of I-atom from **21** to **5a**, nor exchange of D from **5a** under such conditions to any appreciable extent. The capability of the iodovinyl derivative **21** to oxidize the thiolactam **8** to its disulfide **11** was also demonstrated by showing that 2 mol-equiv. of **8**, in the presence of 1 mol-equiv. **21** and 1 mol-equiv. 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane in benzene at room temperature within hours, gave beside **5** the disulfide **11**, isolated in crystalline form in 79% yield [7].

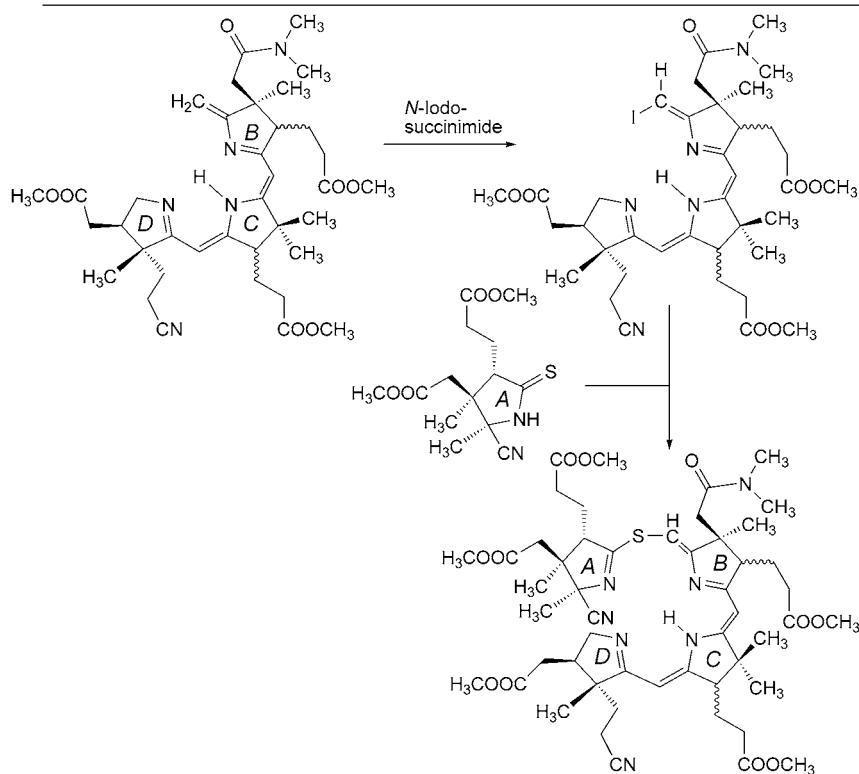
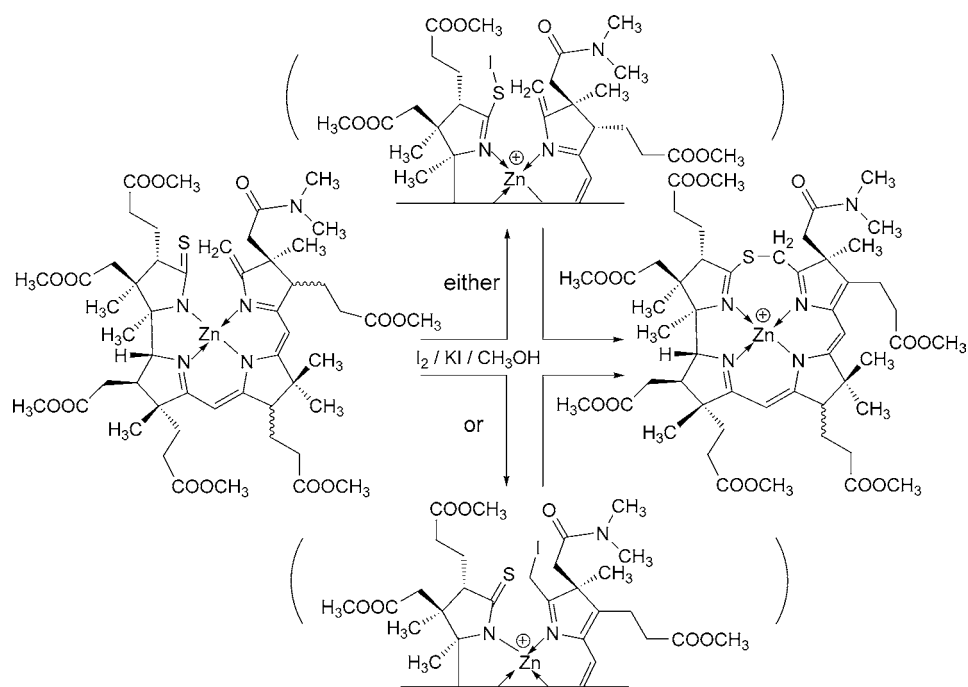
*Fig. 9* compiles the minimal network of reactions that, according to the available experimental observations, could be postulated as pathways for the coupling of the thiolactam **8** with the iodovinyl-ene lactam **21** in the presence of 2 mol-equiv. *t*BuOK in *t*BuOH/benzene. While the intermediary formation of the disulfide **11** and the methylidene lactam **5** is assumed to involve a nucleophilic substitution of the I-atom of **21a** in the sense of **21b**, the question of how a direct S,C-bond formation from (deprotonated) **8** and **21** actually occurs, has to be left open. The  $S_N2$  reaction at the iodomethyl tautomer **21a** remains as one of the options. Another is the intermediacy of the conjugatively stabilized carbene **21d** which would be a powerful coupling species, offering a sterically unhindered trajectory for the negatively charged S-nucleophile to react in the plane of the negatively charged delocalized  $\pi$ -system. Finally, given the known general property of carbanions bearing a halide substituent at the charged C-atom to undergo nucleophilic substitutions with great ease [47], even a direct nucleophilic attack of the deprotonated thiolactam at the deprotonated iodovinyl derivative **21c** (instead of its tautomer **21a**) remains a possibility, though one that presumably might be hampered by steric hindrance.

—————→

*Fig. 7. Important information on ‘sulfide contractions’ via alkylative coupling was obtained from observations made in the B<sub>12</sub> Project. The scheme on the top depicts the two possible intermediates in the formation of the sulfide bridge on the way to the A → B cyclization by ‘sulfide contraction’ via ‘iodinative’ coupling [14][19][31]. The scheme at the bottom shows a central step in the photochemical variant of B<sub>12</sub> synthesis [15][23], where the attachment of ring A (as methylidene-protected thiolactam) to the methylidene C-atom of the tricyclic intermediate succeeded by iodinative coupling, but failed by the (oxidative) disulfide procedure.*

<sup>15</sup>) For the preparation of **5a** from  $\gamma,\gamma$ -dimethyllevulinic acid methyl ester *via* perdeuteration, enamide formation with NH<sub>3</sub>, and de-deuteration at the methylidene group with *t*BuOK in *t*BuOH, see p. 82–85 in [7].





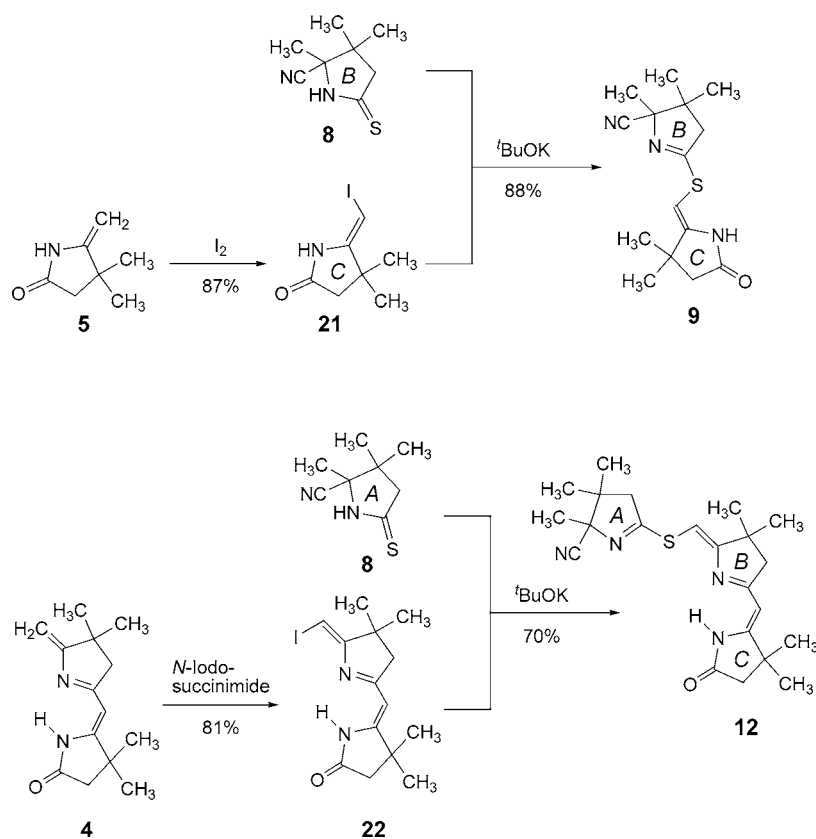


Fig. 8. Construction of the sulfide bridge of **9** and of **12** by ‘iodinative’ coupling in the model series. The reaction  $8 + 22 \rightarrow 12$  was an improvement of the step  $11 + 4 \rightarrow 12$  in Fig. 6.

In contrast to the series of the monocyclic iodovinyl derivative, no analogous bifurcation in the mechanistic pathway could be observed in the coupling of the thiolactam **8** with the bicyclic iodovinyl compound **22**. In an attempt to intrude **5** to the coupling process  $22 + 8 \rightarrow 12$ , no indication for a parallel formation of **9** was observed. Because we knew – and confirmed by a control experiment – that the methyldene lactam **5** reacts with disulfide **11** much faster than the bicyclic lactam **4**; the formation of **9** would have had to be observed, had intrusion been occurring (*cf.* [7], p. 96–97).

The conditions of ‘sulfide contraction *via* oxidative coupling’, such as the successful coupling of the disulfide **11** with **5** to give **9** in excellent yield, cannot simply be extrapolated to any other thiolactam. This was experienced when the corresponding coupling was attempted between methyldene lactam **5** and the *unsubstituted* pyrrolidine-2-thione (Fig. 10). We were not able to couple these two components by using  $(PhC(O)O)_2$  under a variety of (neutral, acidic, and basic) conditions (*cf.* [7], p. 99–101). The failure is most probably due to the intrinsic instability of the

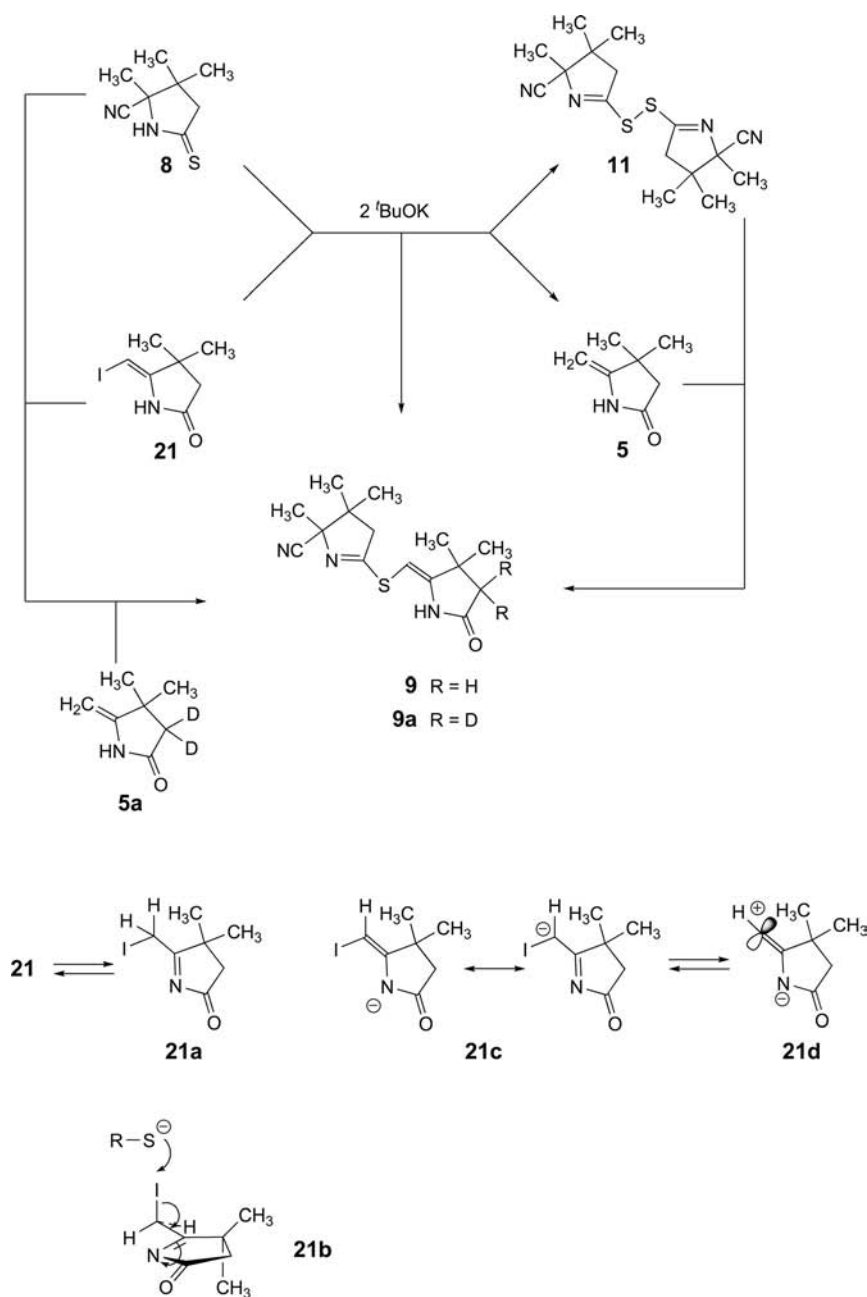


Fig. 9. The high-yield reaction  $\mathbf{8} + \mathbf{21} \rightarrow \mathbf{9}$  of Fig. 8 was found to be mechanistically more complex than originally expected. It had been assumed that the iodovinyl compound **21** would exist in equilibrium with its iodo-ketimine tautomer **21a**, which would then undergo a normal  $S_N2$  reaction with the S-atom of deprotonated **8** to give **9**. However, the outcome of the experiment  $\mathbf{8} + \mathbf{21} + \mathbf{5a} \rightarrow \mathbf{9/9a}$  carried out under standard coupling conditions revealed that the deuterated methylenelactam **5a** was incorporated in the sulfide **9** to an extent of ca. 50%.

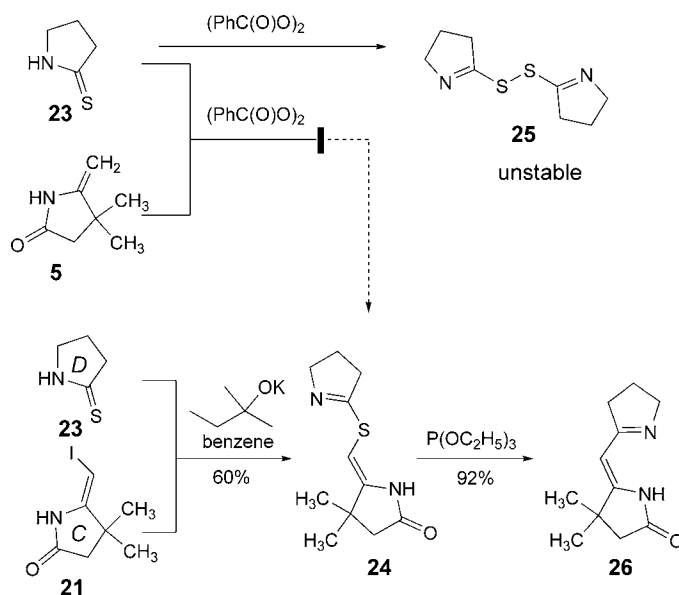


Fig. 10. Attempts to obtain sulfide **24** by oxidative coupling of methylidene lactam **5** with pyrrolidine-thione **23** failed, presumably due to the thermal instability of the unsubstituted disulfide **25**. The successful formation of **26** from **21** via **24** illustrates the superiority of the pathway via 'iodinative' coupling.

corresponding disulfide **25**, unstable in the sense that it presumably undergoes decomposition under the coupling conditions faster than reacting with **5**. As observed in a separate experiment, the oxidation product **25** formed from the unsubstituted thiolactam **23** with  $(\text{PhC}(\text{O})\text{O})_2$  was in fact much less stable than the disulfide **11** derived from the cyano-trimethyl-substituted thiolactam **8**. Relative stability of disulfide intermediates seems crucial for the success of such thiolactam/methylidene lactam couplings, even more so for that with the methylidene group in the *B/C* component **4** [13][7]<sup>16</sup>).

The failure of the unsubstituted thiolactam **23** to couple with **5** by *via* 'sulfide contraction' by the oxidation of the thiolactam to its disulfide is an informative example

<sup>16</sup>) The relative stability of such disulfides may be influenced not only by the number of substituents in the disulfide function's constitutional neighborhood (*e.g.*, number of Me groups), but also by the *electronegativity* of substituents (*e.g.*, of the CN group) and their constitutional, as well as conformational, relationship to the disulfide function. Electronegative substituents that can undergo hyperconjugation with peroxide groups are known to stabilize the peroxide bond (by not implausible reasons). In comparing disulfides **11** and **25**, such an interaction may reflect itself, *e.g.*, in the stretching frequency (in  $\text{CHCl}_3$ ) of the C=N bond:  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$  of **11**  $1585\text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$  of **25**  $1600\text{ cm}^{-1}$ . The disulfide involved in the coupling step in the construction of the *B/C*-component in the  $\text{B}_{12}$  project (*cf.* p. 77 in [11]) showed a  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$  at  $1590\text{ cm}^{-1}$  (lactone O-atom as substituent instead of the CN group).

of how the path *via* ‘alkylative’ coupling can be preparatively superior to the ‘oxidative’ variant<sup>17</sup>). The iodovinyl derivative **21** was found to react with the unsubstituted thiolactam **23** in benzene solution and in the presence of 2.0 mol-equiv. (benzene-soluble) potassium ‘1,1-dimethylpropanolate’ to afford the desired coupling product **24** in 60% yield (*Fig. 10*). Contraction of this sulfide by heating in xylene in the presence of (EtO)<sub>3</sub>P afforded the crystalline vinylogous amidine **26** in 92% yield.

Having **26** in our hands gave us the opportunity to prepare the Zn<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrin complex **29** by the *AB + CD → ABCD* strategy of *A/D*-secocorrin synthesis (*Fig. 11*). The target complex of this project had to serve as the substrate for checking the feasibility of a photochemical *A → D* ring closure in an *A/D*-secocorrin structure that features a C=O instead of a methyldene group at ring *A*. In the synthesis of **29**, the coupling step of thiolactam **27** with iodovinyl derivative **22** to give the tetracyclic sulfide **28**, was rather critical, concerning the coupling yield, and even less satisfactory in this respect was the subsequent contraction step **28** → **29** with Ph<sub>3</sub>P as the thiophile.

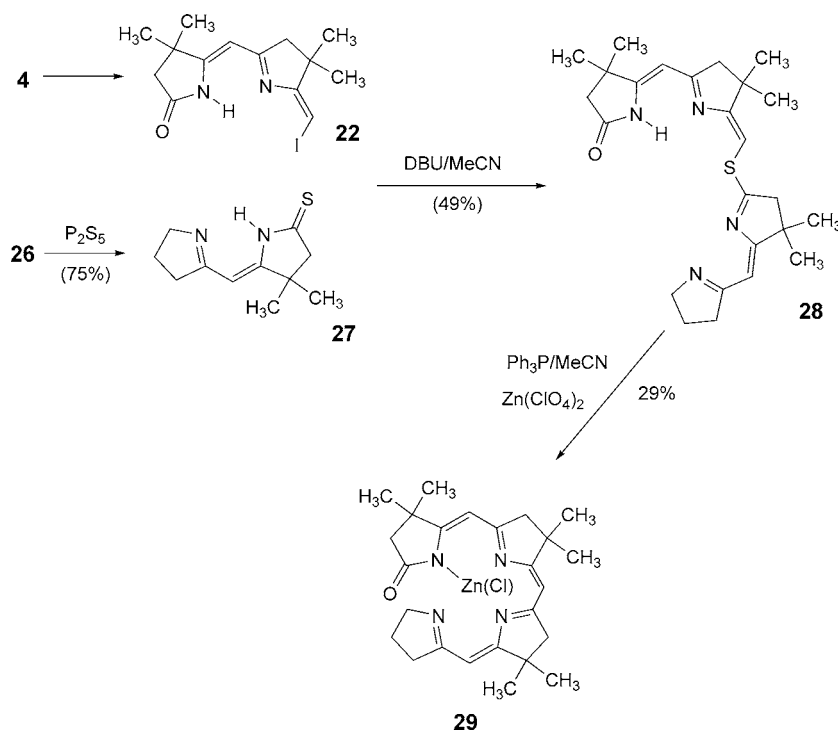


Fig. 11. Synthesis of the (chloro-Zn<sup>II</sup>)-1-oxo-*A/D*-secocorrinate **29** by an *AB + CD → ABCD* strategy of constructing *A/D*-secocorrin ligands

<sup>17)</sup> The weakness of the notational differentiation, *i.e.*, sulfide contraction *via* ‘oxidative’ and *via* ‘alkylative’ coupling [22], becomes more evident in these examples than in others (such as those described in [22]), in the sense that basically both variants require an oxidation.

However, the moderate yields obtained in these two operations may not necessarily have represented the achievable optimum. The (crystalline) chloro-Zn<sup>II</sup> complex **29** showed <sup>1</sup>H-NMR spectral data that left no doubt about its constitution, in its UV/VIS spectrum closely resembling a (chloro-Zn<sup>II</sup>)-*A/D*-secocorrin complex containing a methylenedioxy C=C bond instead of a C=O group at ring *A* (e.g., chloro-Zn<sup>II</sup> complex **35**, see *Exper. Part*).

B.4. *Synthesis of (Chloro-Zn<sup>II</sup>)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethyl-1-methylenedioxy-A/D-secocorrinate 36 by the BC + D + A → ABCD Strategy.* ('Pacemaker Synthesis' for the Construction of the *A/D*-Secocorrin Ligand in the Photochemical Variant of the B<sub>12</sub> Synthesis). A third way to construct the *A/D*-secocorrin system is delineated in *Fig. 12*. This synthesis differs from the *A/D*-secocorrin synthesis depicted in *Fig. 6* by the sequence (not the methodology) by which ring precursors *A* and *D* are attached to the bicyclic lactam **10**. Ring *D* that is attached to ring *C* before ring *A* is coupled to ring *B*. The reaction sequence **10** → imido-ester of **10** + **30** → **31** → **32** + **8** → **33** → **34** → **35** → (**36**) (*Fig. 12*) was intended to serve as 'pacemaker synthesis' for a corresponding construction of the *A/D*-secocorrin ligand in the photochemical variant of the B<sub>12</sub> synthesis<sup>18</sup>), the purpose being to assist the latter not so much with respect to developing reaction conditions of ring-coupling steps, but mainly by delivering UV/VIS-spectral data of the type of chromophore systems that will be encountered along the pathway. The intermediates of the pacemaker synthesis could be foreseen to be constitutionally definable by NMR spectroscopy much more reliably than in the natural series, where it had to be reckoned with corresponding intermediates to be produced as mixtures of diastereoisomers. An important constitutional difference between the target structure of the pacemaker synthesis and that of the original *A/D*-secocorrin model synthesis (*Fig. 6*) was the absence of the CN substituent in the *meso*-position between rings *B* and *C*, in line with the absence of such a group in the natural series.

*John Gleason*<sup>1</sup>) pursued the synthesis of the model complex **35** (the methylenedioxy-protected precursor of the substrate of the photochemical *A* → *D* ring closure) more or less in parallel with *Walter Fuhrer* exploring the corresponding (yet more intricate) steps in the natural series. In both the model and the natural series, the first photochemical *A* → *D* ring-closure experiments were carried out in spring 1971 with *A/D*-secocorrin Zn<sup>II</sup> complexes [15][23]. Whereas the UV/VIS data provided by the model synthesis were indeed helpful to explore the corresponding sequence of steps in the natural series, accomplishing the task in the natural series demanded in each step a *de novo* search for reaction conditions. This was done in an extraordinary effort by *Walter Fuhrer*, such that the reaction steps in the natural series eventually excelled those in the model synthesis in every respect [15][24].

Another application of the 'sulfide contraction' methodology in the context of our studies on corrin synthesis *via A* → *D* ring closure is mentioned below in *Chapt. C*, and still others have been reported in communications that describe our work on '*Post-B<sub>12</sub> Problems in Corrin Synthesis*' [48–54]. The extension and development of the variant '*via* alkylative coupling' to the preparation of vinylogous amides and β-dicarbonyl systems was published in 1971 [22]. A first review of the method and its variants was published in 1991 by *K. Shiozaki* [55], and a recent one by *S. R. Hussaini*,

<sup>18</sup>) See also *Part I* [1], *Chapt. 3*, *Fig. 25*.

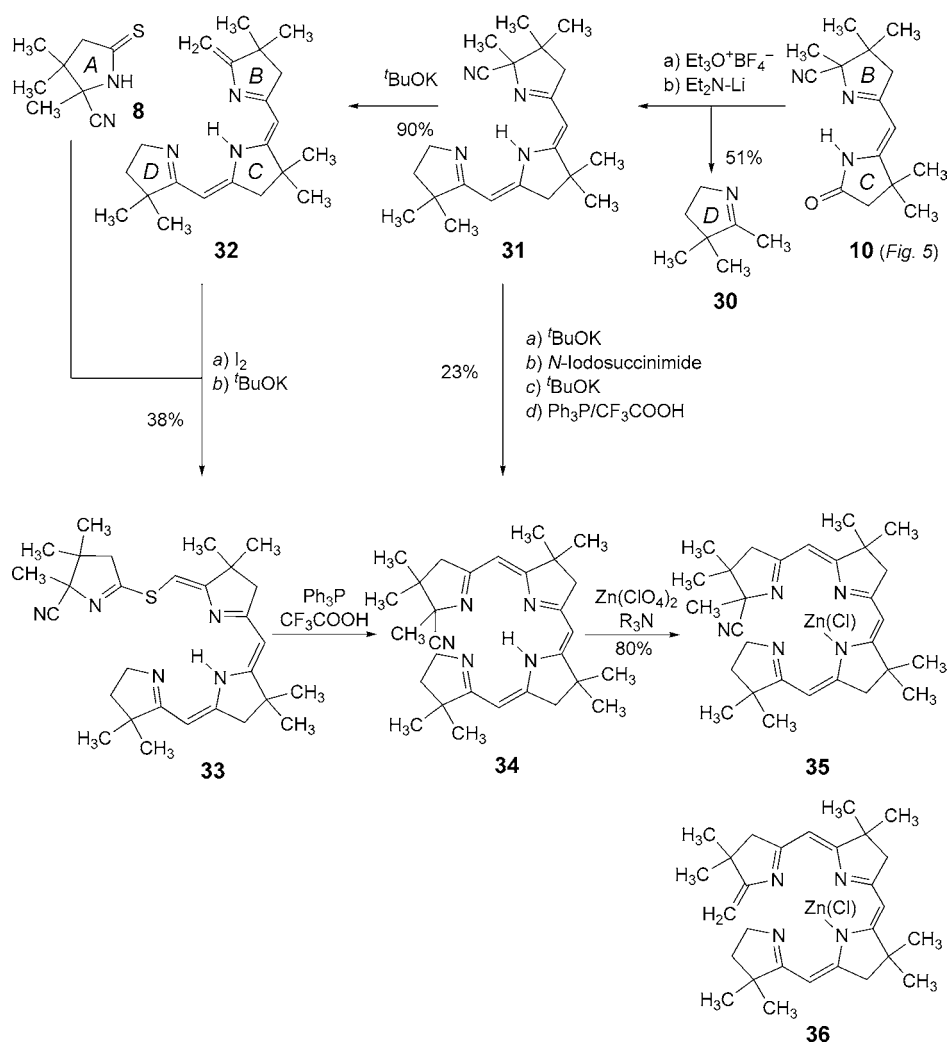
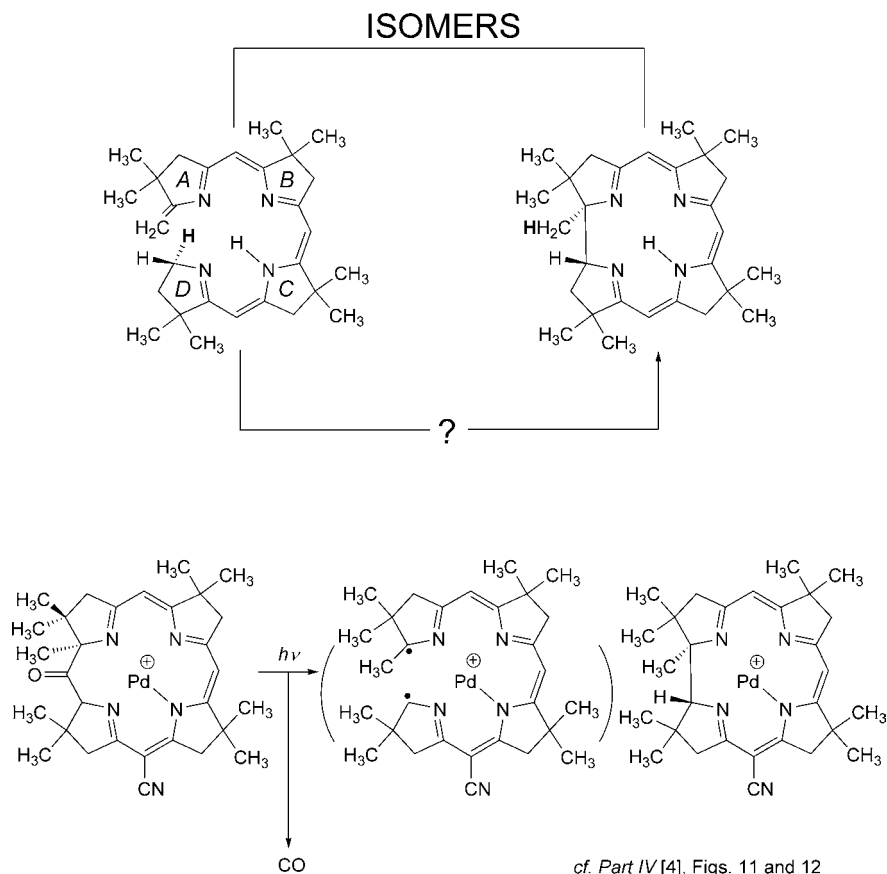


Fig. 12. Synthesis of the (methylidene-protected) precursor **35** of the A/D-secocorrin chromophore system **36** in the 2,2,7,7,12,12,17,17-octamethyl-1-methylidene-A/D-secocorrin model series by the BC + D + A  $\rightarrow$  ABCD strategy ('pacemaker' synthesis for the construction of the A/D-secocorrin chromophore system in the natural series).

*R. R. Chamala*, and *Z. Wang* [56] is focused on applications of the method in natural product synthesis.

**C. The Photochemical A/D-Secocorrin  $\rightarrow$  Corrin Cycloisomerization: The Central Step in the Synthesis of Corrins via A  $\rightarrow$  D Ring Closure** [16–19][23][24]. C.1. *The*

*Concept.* In the course of an extensive play with chemical formulae that was instigated by the ‘all-rings-from-one-starting-material’ challenge of corrin synthesis (see *Introduction*), recognizing the obvious, namely, that the two formulae depicted in *Fig. 13* are *isomers*, led to associating the perhaps less obvious: a H-atom transfer from the CH<sub>2</sub> group of ring *D* to the methyldene group at ring *A* in the *A/D*-secocorrin, followed by the formation of a C,C-bond between rings *A* and *D*, would formally amount to a conversion of the secocorrin to its cyclic isomer, the corrin, and thermodynamically be an exothermic process. Considering such a H-shift might be perhaps more than ‘wishful thinking’, if a metal ion bound to the *A/D*-secocorrin ligand



*Fig. 13.* At the root of the conceptual path towards an *A/D*-secocorrin → corrin ring closure stood the ‘playful’ juxtaposition of two formulae (top) for constitutional isomers. Could a process take place that would transform one into the other? Formally, such a transformation would require a H-shift from ring *D* to the methyldene C-atom at ring *A*, to be followed by C,C-bond formation between rings *A* and *D*. In the back of the author’s mind may have been the diradical intermediate of the previously attempted corrin ring formation shown at the *bottom* (*cf. Part IV* of the series [4]).



by planoid coordination would posit rings *A* and *D* into close neighborhood, such that the critical H-atom of ring *D* would be placed directly above (or below) the methylenic C-atom at ring *A*.

It seems quite probable that, in the back of the author's mind when pondering such an *A* → *D* ring closure, may have been those much earlier attempts of a corrin synthesis via photochemical decarbonylation of a 20-oxo-20-homocorrin (cf. Fig. 13 bottom, as well as and Fig. 11 and 12 in Part IV of this series [4]), a reaction that had been expected to proceed via the formation and the  $\pi \rightarrow \sigma$  collapse of a 1,19-secocorrin 1,19-diradical intermediate. This intermediate happens to be the same as the one formally considered as an intermediate in the type of the *A* → *D* cycloisomerization depicted in Fig. 14<sup>19</sup>). The decisive impulse and encouragement to invest experimental work into such an unprecedented process came from the new thinking propounded by Woodward and Hoffmann around that time and, more specifically, from the generalized concept of sigmatropic rearrangements in the context of their theory of orbital-symmetry control of electrocyclic reactions [57]. Viewed in the Woodward–Hoffmann perspective, an *A* → *D* ring-closure process of the type formally envisaged (see above) had to be classified as an *antarafacial sigmatropic 1* → *16 H-shift* from C(19) in ring *D* to the methylenic C-atom at ring *A*, followed by an *antarafacial 1* → *15 electrocyclization* of an 16- $\pi$ -electron system between C(1) and C(19), leading to the *A/D* junction of the corrin ligand (Fig. 14). *Antarafaciality* in both transformations, and, therefore, the *trans*-configuration of the *A/D* junction in the resulting corrin complex would be enforced by the helical conformation the coordinated metal ion supposedly would impose on the *A/D*-secocorrinoid ligand system. A frontier-orbital analysis of the two reaction steps, based on calculations of Hückel orbital energies and symmetries of the two involved chromophore  $\pi$ -systems provided by Klaus Müller<sup>1)</sup> and Reinhart Keese<sup>1)</sup>, predicted an *antarafacial H-shift* to be thermally forbidden, therefore, to be initiated by light, whereas an *antarafacial 1* → *19 collapse* to the *A/D* junction of the transient diradical intermediate would be thermally allowed. In spite of these clear-cut predictions by a – at that time – juvenile theory, uncertainty as to whether such a process would actually proceed prevailed by various reasons. Questions persisted about the influence of the metal ion beyond its assigned function of juxtaposing reaction centers, as well as about the validity of the orbital-symmetry selection rules in bonding systems as big and – with its four N-centers – as complex as the *A/D*-secocorrin chromophore. For that time, the system's structural complexity appeared to be far beyond the range within which the legendary statement 'Violations. – There Are None' [58] had been endorsed experimentally.

C.2. The 'Targeted Discovery' of the Photochemical *A/D*-Secocorrin → Corrin Cycloisomerization. As already mentioned, the *A/D*-secocorrin ligand selected as the substrate in the exploration of the *A* → *D* cycloisomerization in corresponding metal complexes was the 15-cyano-2,2,7,7,12,12-hexamethyl-1-methylenic-*A/D*-secocorrin, since in this series the prospective products of an *A* → *D* ring closure would be identical

<sup>19)</sup> The practical relevance of an alternative view on the nature of this presumably transient intermediate, namely, that it can be formulated (as well as react) as an *ylide* structure (Fig. 14, top), was recognized much later in context with our post-B<sub>12</sub> search for non-photochemical variants of the *A/D*-secocorrin → corrin cycloisomerization [48] (see also [103]).

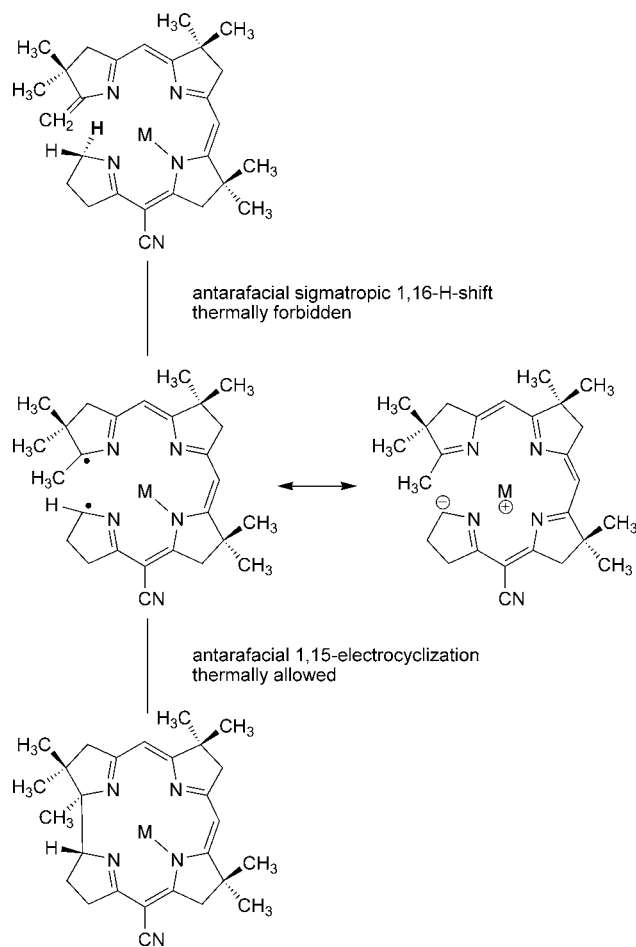


Fig. 14. The ‘wishful thinking’ advanced to a theory-based working hypothesis, when the question was considered in the light of Woodward and Hoffmann’s classifications of  $1 \rightarrow n$  sigmatropic rearrangements and orbital-symmetry-controlled  $1 \rightarrow m$  electrocyclizations [57]: Moving the H-atom from ring D to the methyldene C-atom at ring A would correspond to an antarafacial, thermally forbidden  $1 \rightarrow 16$  sigmatropic H-shift, and the A/D ring closure to an antarafacial, thermally allowed  $1 \rightarrow 15$  electrocyclization.

to the complexes already known from our earlier work (*cf.* the discussion in context of Fig. 4). The synthesis of the first model substrate, the Ni<sup>II</sup> complex **19**, was started in 1966 by Pius Wehrli [13], Dusan Miljkovic<sup>1</sup>), and Yasuji Yamada<sup>1</sup>); *cf.* Figs. 5 and 6), and the effort was crowned by the ‘discovery’ of the first example of a photochemical A/D-secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization in the corresponding Pd<sup>II</sup> complex **20** by Yamada in May 1968 [16] (Fig. 15). Ni<sup>II</sup> had been our first choice to serve as a central

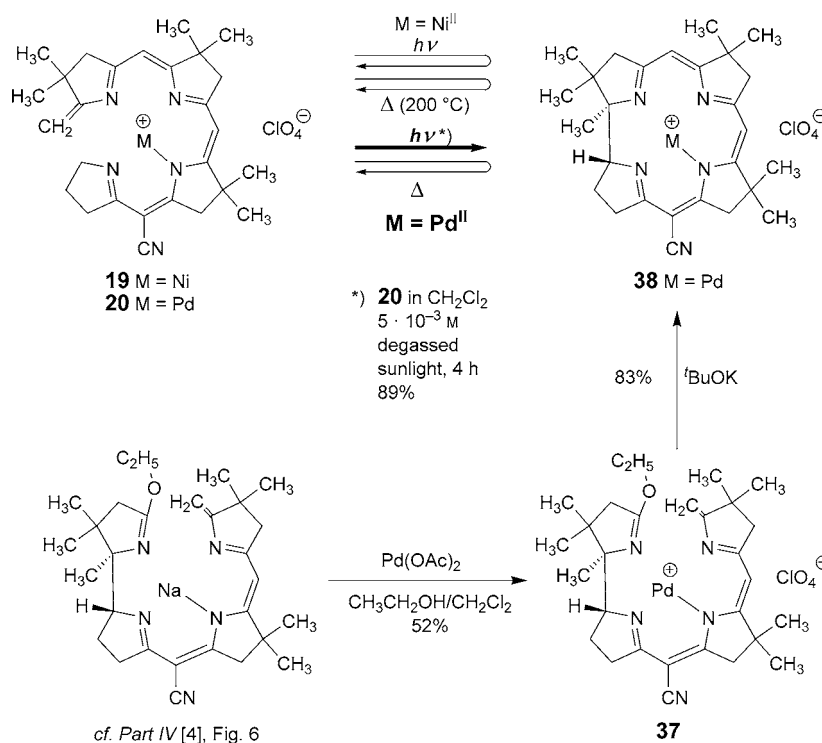


Fig. 15. The first experiments testing the existence of the *A/D*-secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization. The  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -*A/D*-secocorrin complex **19** resisted cyclization both photochemically and thermally. However, the corresponding  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -complex **20** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at room temperature on exposure to sunlight underwent smooth diastereoselective cyclization to the *trans*-corrinate **38** in very high yield.

metal ion because of our longtime experience in preparing, handling, and characterizing  $\text{Ni}^{\text{II}}$  complexes of pre-corrins, as well as corrins, and not least because of the fact that their NMR-spectroscopic properties consistently showed such complexes to be diamagnetic (and, therefore, to have square-planar structures). The choice, however, was made being unaware of the impact that coordinated transition-metal ions may have on the life time of electronically excited states of ligand chromophores (see below, *Chapt. D*). Experimentally, neither by irradiation, nor by thermal treatment did the *A/D*-secocorrin  $\text{Ni}^{\text{II}}$  complex **19** as perchlorate show any sign of being transformed to the corresponding corrin  $\text{Ni}$  complex (Fig. 15).

Confronted with this disappointment, we suspected that the  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -ion might not enforce strongly enough the juxtaposition of the reaction centers considered to be required for the ring closure to proceed. In the face of this (as we later learned, wrong) hypothesis, the *A/D*-secocorrin  $\text{Ni}^{\text{II}}$  complex **16** was converted *via* **17** and **18** (*cf. Fig. 6*) to the corresponding  $\text{Pd}^{\text{II}}$  complex **20**, knowing that  $\text{Pd}^{\text{II}}$  complexes demand square-planarity of a ligand sphere around them more insistently and unequivocally than

corresponding Ni<sup>II</sup> complexes<sup>20</sup>) [59]. Indeed, what *Yamada* then observed was a smooth and essentially quantitative transformation of the *A/D*-secocorrin Pd<sup>II</sup> complex **20** into the corrin complex **38** upon irradiation with sunlight in a  $5 \times 10^{-3}$ M degassed<sup>21</sup>) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution at room temperature (*Fig. 15*). While the constitution of the cyclized complex, as judged from its clearly corrinoid spectral properties, was beyond doubt, the final proof – especially for the *trans*-configuration of the *A/D*-junction – was provided by the direct comparison of the irradiation product with the Pd<sup>II</sup>-corrin complex synthesized by the ‘old route’ via *A* → *B* cyclization of the Pd<sup>II</sup>-*A/B*-secocorrinate **37** (*cf. Part IV* of this series [4]).

*C.3. The A/D-Secocorrin → Corrin Cycloisomerization and Its Dependence from the Nature of the Coordinating Metal Ion.* To observe the *A/D*-secocorrin → corrin cycloisomerization for the first time was a major experience, especially so in view of the two years it took for accomplishing the synthesis of the model substrate, and this under the pressure of the nagging uncertainty of whether such a ring closure occurs at all. The immediate consequence of the discovery was the enticing prospect of an alternative synthesis of vitamin B<sub>12</sub>, one that would be far simpler than the synthesis pursued at Harvard and at ETH for eight years, three of them by the two laboratories working together. However, for a B<sub>12</sub> synthesis via an *A/D*-secocorrin cycloisomerization to be feasible, the photochemical *A* → *D* ring closure would have to enable the synthesis of Co<sup>III</sup>-corrin complexes. We knew from the work described in *Parts IV* and *V* of this series [4][5] that it would not be possible to remove Pd from corrin complex **38** to subsequently introduce Co<sup>III</sup>, but we also knew from work described in *Part V* [5] that such a de-complexation and subsequent re-complexation with Co<sup>III</sup> is perfectly feasible with the much less robust Zn<sup>II</sup>-corrin complex. Therefore, the next important task been testing the (chloro-Zn<sup>II</sup>)-*A/D*-secocorrin complex **39** for its ability to undergo the photochemical *A/D*-secocorrin → corrin cycloisomerization. The starting material for this all-important experiment was obtained from the Ni<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrinate **19** (*cf. Fig. 6*) by the procedure outlined in *Fig. 16*: quick decomplexation of **19** with an eightfold excess of KCN in MeOH at room temperature, followed by complexation with a fivefold excess of Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, without isolation of the highly sensitive free ligand, and final workup with aqueous NaCl solution gave the crystalline (chloro-Zn<sup>II</sup>)-*A/D*-secocorrinate **39** in excellent yield. Chloro-Cd<sup>I</sup> and chloro-Mg<sup>II</sup> complexes **40** and **41**, respectively, were obtained later by the same procedure in comparable yields. In contrast to the tetracoordinated Ni<sup>II</sup>- and Pd<sup>II</sup> complexes **19** and **20**, respectively, the *A/D*-secocorrin complexes of Zn, Cd, and Mg, **39**, **40** and **41**, respectively, were neutral pentacoordinated species, containing a Cl-ligand in an ‘axial’ position, as deduced from both the mass spectra, in which the molecular-ion peaks were observed to retain the Cl-atom, as well as from the <sup>1</sup>H-NMR-spectra, which pointed to the presence of Cl-coordination diastereoisomers. Only the chloro-Cd<sup>II</sup> complex **40** appeared as a single

<sup>20</sup>) This had been the reason why the early attempts of forming a corrin complex via a decarbonylation pathway (*cf. Fig. 13*) involved a Pd<sup>II</sup> complex (*cf. Figs. 11 and 12 in Part IV* of this series [4]). A convincing example of the difference in ligand reactivity between Ni<sup>II</sup> and Pd<sup>II</sup> complexes due to the difference in propensity of the two metal ions for square-planar coordination had been observed in our laboratory in the template-assisted synthesis of a corphin ligand from the bicyclic lactam **4** [44].

<sup>21</sup>) Later, the degassing was found to be unnecessary in the case of the Pd complex; see below.

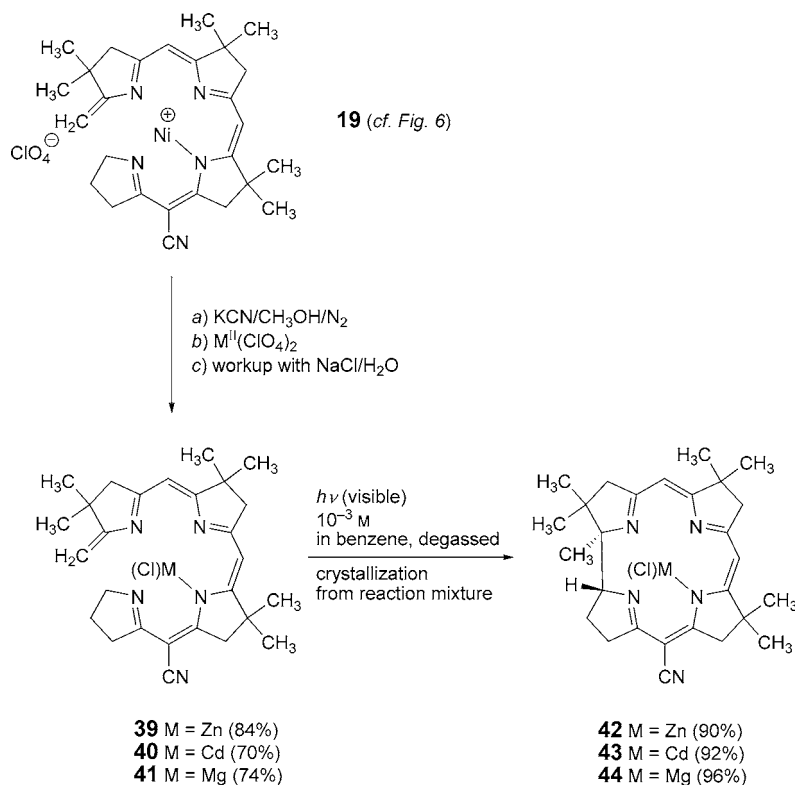


Fig. 16. The Ni<sup>II</sup>-A/D-secocorrinate **19** as starting material for corresponding A/D-secocorrin complexes of Zn<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup> and Mg<sup>II</sup>. All these complexes underwent cyclizations in high yields to the corresponding corrins on irradiation with visible light, provided that O<sub>2</sub> was strictly excluded.

species in the room temperature <sup>1</sup>H-NMR spectrum, whereas both **39** and **41** exhibited single-species spectra at much lower temperatures only (cf. *Exper. Part* and [6]).

Hans-Jakob Wild, at an early stage of his thesis work [6], observed to our great relief that irradiation of (chloro-Zn<sup>II</sup>)-A/D-secocorrinate **39** with sunlight in diluted benzene solution did indeed lead to cyclization to the (chloro-Zn<sup>II</sup>)-corrin complex **42**. The photochemical cyclization proceeded in very high yield and actually faster than that of the Pd complex, provided oxygen was strictly excluded (Fig. 16). This finding was the take-off signal for our work on the project that eventually became the photochemical variant of the B<sub>12</sub> synthesis (see below and cf. Chapt. 3 in *Part I* of this series [1]). For the success of this alternative B<sub>12</sub> endeavor equally important was Wild's finding [6] that the cyclization of the chloro-Cd<sup>II</sup> complex **40** to **43** was also clean and smooth, if not even faster than in the Zn series. Figs. 16 and 17 document the A/D-secocorrin → corrin cycloisomerizations of the Zn, Cd, and Mg complexes **39–40** to the corresponding corrin complexes **42–44**, respectively, all proceeding very smoothly and – qualitatively observed – at comparable rates, affording crystallizing corrin

complexes, all isolated in excellent yields. The UV/VIS experiments presented in *Fig. 17* were carried out under the same conditions (Pyrex glass, high-pressure Hg lamp,  $10^{-3}$  M benzene solution, room temperature, under Ar, and strict exclusion of  $O_2$ ). The cyclization of the chloro- $Cd^{II}$ -secocorrin complex **40** proceeded under the same conditions at least ten times faster than that of the  $Pd^{II}$  complex **20**. The crystalline chloro- $Zn^{II}$ -corrinate **42** had already been characterized in our earlier work on the metal-free corrinium salt in the 15-cyano-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrin series (*cf. Part V* [5]), and the chloro- $Cd^{II}$ -corrin complex **43** was now also made [60] from the corrinium salt of the same origin for the sake of direct comparison with **43** prepared by the photochemical  $A \rightarrow D$  ring closure. The identity of samples of different origins was established by comparing their UV/VIS, IR,  $^1H$ -NMR, and mass spectra (*cf. Exper. Part*). The (chloro-Mg)-corrin complex **44**, the preparation of which had been attempted earlier, but which had not been obtained in crystallized form [5], now smoothly crystallized when prepared photochemically from **41**. The decomplexation of a sample gave the corresponding metal-free corrinium bromide which was identified with the corrinium bromide described in *Part V* of this series [5]. These identifications established that the  $A/D$  junctions of the corrin complexes **42–44** obtained photochemically from **39–41**, respectively, have all the *trans*-configuration.

*Fig. 18* shows a drastic difference between the photochemical  $A \rightarrow D$  cyclization of the Pd complex, **20**  $\rightarrow$  **38**, and the corresponding reaction of the chloro-Zn complex, **39**  $\rightarrow$  **42**: while the latter reaction is quenched by traces of oxygen, the cyclization of the Pd complex proceeds at an essentially same rate, irrespective of the absence or presence of air. The sensitivity to oxygen holds for all other secocorrin complexes coordinated with 'colorless' metal ions such as Zn, Cd, and Mg, as well as the metal ions mentioned below. The nature of the coordinating metal ion determines whether the cyclization does or does not proceed, and, when it does, whether the cyclization will be sensitive to the presence of oxygen or not. Corrin complexes with metal ions that allow the photochemical  $A \rightarrow D$  cyclization proceed were all observed to exhibit fluorescence, whereas corrin complexes of metal ions that do not mediate cyclization, do not. An important and at the same time most surprising observation was made by *Niklaus Bühler* [8] in his thesis work on the mechanism of the  $A \rightarrow D$  ring closure: photochemical  $A/D$ -secocorrin  $\rightarrow$  corrin ring closures that are sensitive to  $O_2$ , such as those of the chloro-Zn and the chloro- $Cd^{II}$  complex, proceed as product-sensitized reactions. All these observations rendered criteria of basic relevance to the mechanistic study on the photochemical  $A/D$ -secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization described in *Chapt. D*. Further important information for that study, as well as independent determination of both constitution and configuration of the products of the whole synthetic model series, were provided by four X-ray structure determinations by *J. D. Dunitz* and co-workers [61][62] (*Fig. 19*). These studies included the  $A/D$ -secocorrin complexes of  $Ni^{II}$ ,  $Pd^{II}$ , and  $Pt^{II}$  [61] and of chloro- $Cd^{II}$  complexes **19**, **20**, **53**, and **40**<sup>22)</sup>, respectively [61][62]; they revealed interatomic distances that were relevant to the mechanistic discussion (*cf. Chapt. D*).

<sup>22)</sup> Note that the configuration of the depicted structure of the chloro-Cd complex **40** would lead to the enantiomer of the corrin complex formulated in *Fig. 16* as **43**. The X-ray-analysis of the chloro-Cd complex remained unpublished [62].

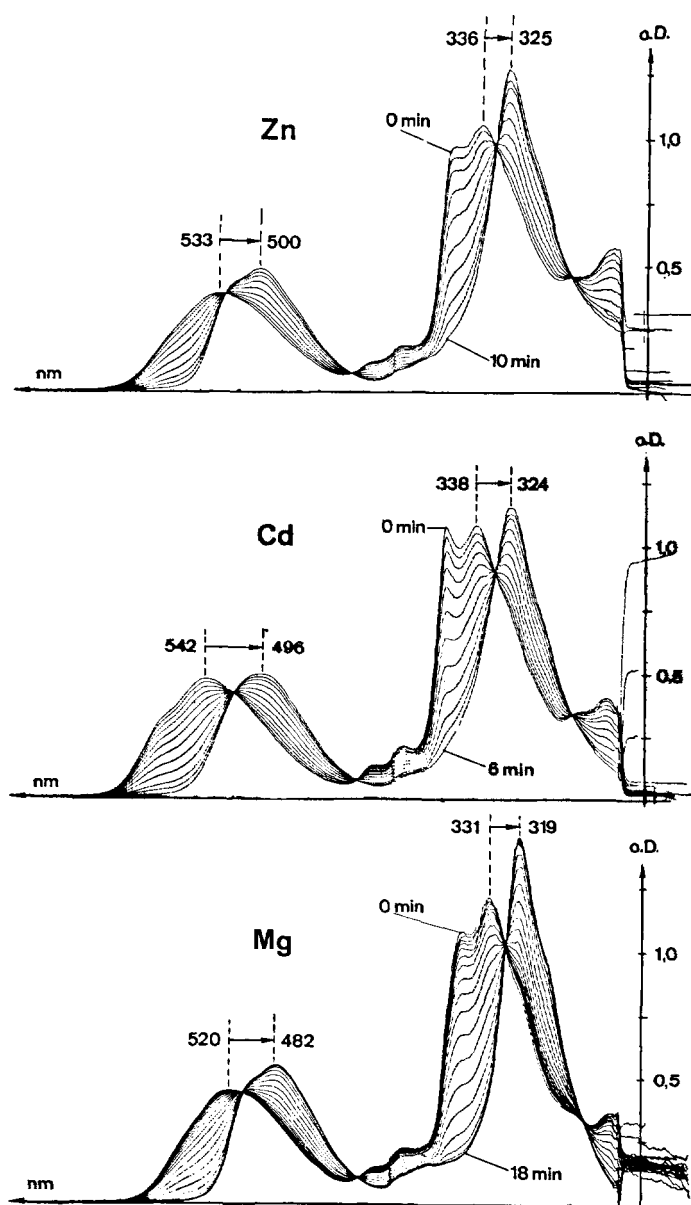


Fig. 17. The photochemical A/D-secocorrin  $\rightarrow$  corrin cyclisomerizations of complexes 39, 40, and 41 to corrinates 42, 43, and 44, respectively, monitored by UV/VIS spectroscopy

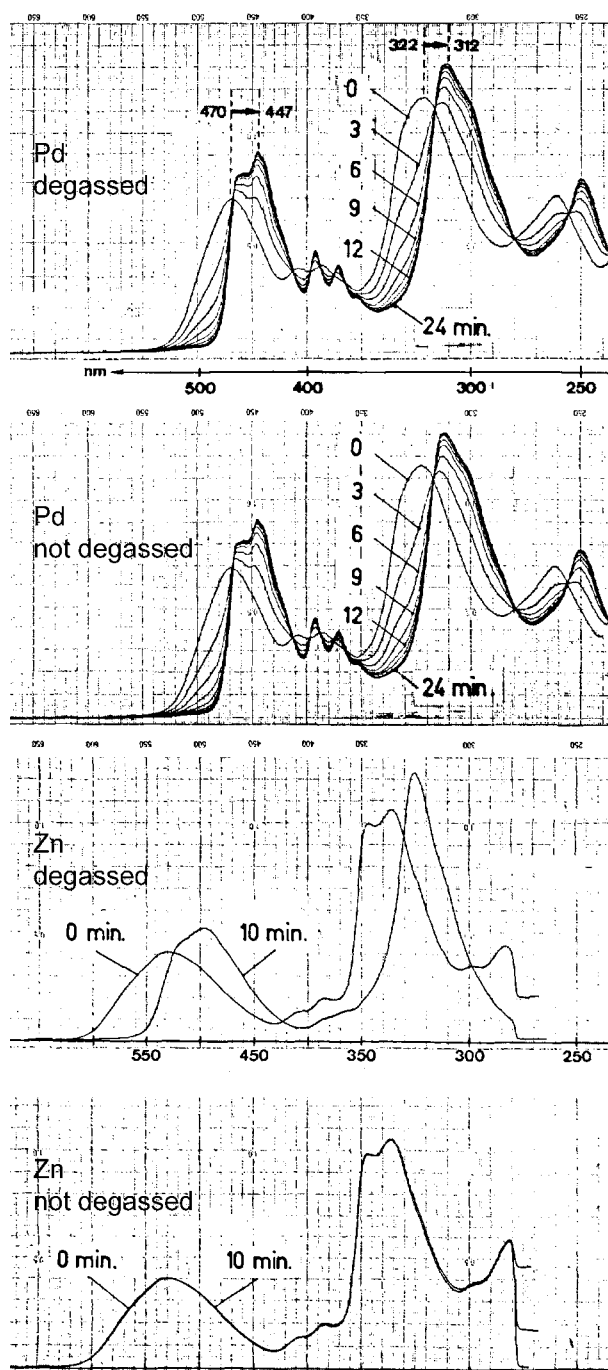


Fig. 18. The photochemical A → D cycloisomerization of the Pd<sup>II</sup>-secocorrinate, **20** → **38**, is insensitive to O<sub>2</sub>, whereas the corresponding cyclization of the Zn<sup>II</sup>-complex, **39** → **42**, is quenched by the O<sub>2</sub> present in a non-degassed solution (Hg high-pressure lamp, 70 W; Pyrex; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t.)



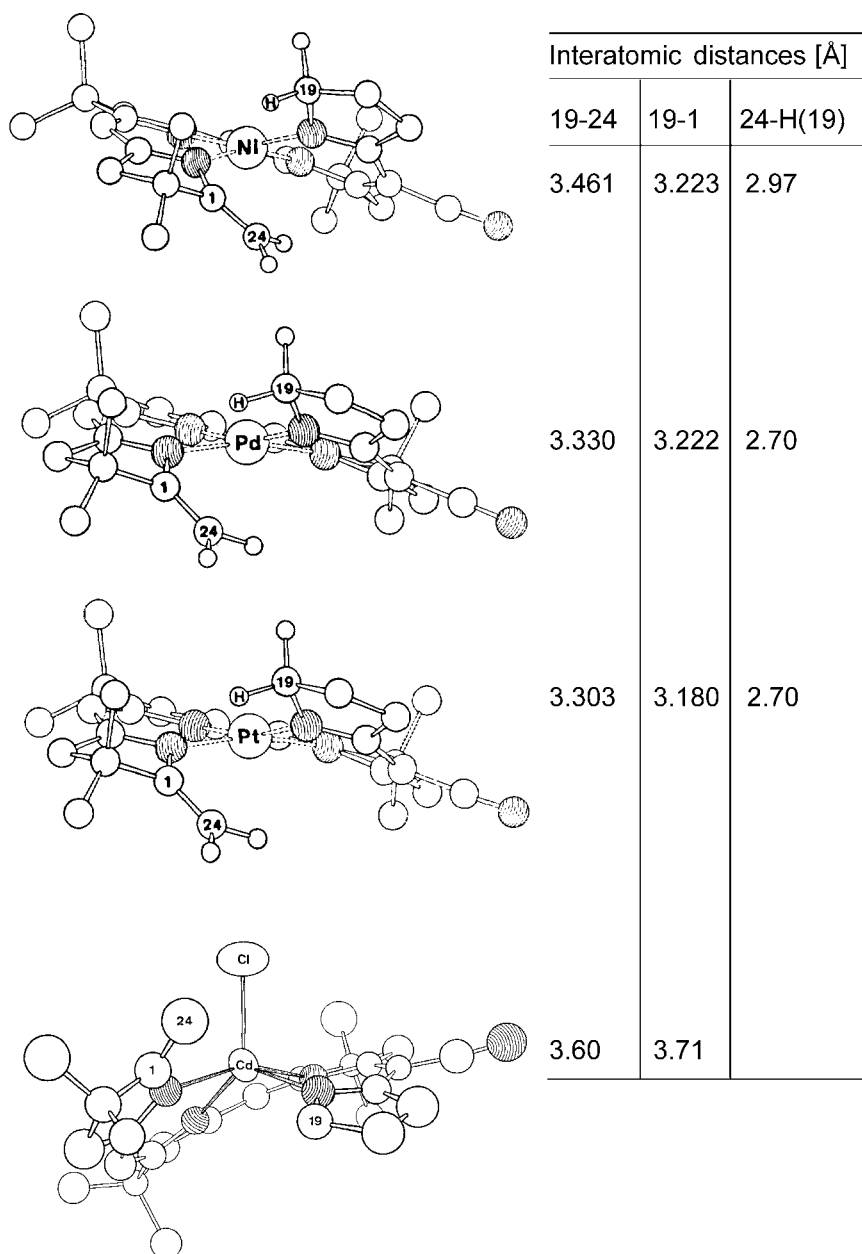


Fig. 19. X-Ray structures of the A/D-secocorrin complexes of Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>, and chloro-Cd<sup>II</sup> complexes, **19**, **20**, **53**, and **40**, respectively [61][62]. The resolution of **40**, while demonstrating the position of the Cl ligand in the square-planar pyramid, is lower than those of the other complexes [62].

The observations of the smooth photochemical  $A \rightarrow D$  cyclizations of  $A/D$ -secocorrin complexes **39–41** eliminated our original view according to which the success of the cycloisomerization process might depend on a strictly square-planar coordination of the  $A/D$ -secocorrin ligand by the coordinating metal ion, such that a proximity as close as possible of the reaction centers would ensue. Thus, the question had to be raised whether the photochemical cyclization might perhaps even proceed in the metal-free  $A/D$ -secocorrin ligand. Experiments denied this possibility, but led to the discovery of the amazingly clean photochemical  $A/D$ -secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization of the Li salt of the (monovalent) secocorrin ligand to the corresponding Li corrininate (Fig. 20).

In trying to isolate the metal-free  $A/D$ -secocorrin ligand, the Ni<sup>II</sup>- $A/D$ -secocorrinate **19** (Fig. 6) was decomplexed by KCN in MeOH at room temperature under N<sub>2</sub> as in the preparation of the secocorrinate complexes **39–41** (Fig. 16). The complex lost the Ni ion within min (UV/VIS), and workup by taking the reaction mixture into CHCl<sub>3</sub>, washing with aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution, and crystallizing the product from CHCl<sub>3</sub>/(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>O at  $-20^\circ$  gave in 85% yield what – not unexpectedly (see below) – turned out to be the enamine tautomer **46** of the metal-free  $A/D$ -secocorrin ligand **45**.

The low-temperature <sup>1</sup>H-NMR spectrum (100 MHz/  $-50^\circ$ ) of a crystalline sample that first was cooled to  $-50^\circ$  and then dissolved in CDCl<sub>3</sub> at the same temperature showed all the signals expected for the constitution **46**, in particular the signals of *two* NH groups, one of them as a sharp *singlet*, the other broadened, and the signals of *five* vinylic H-atoms as *singlets* of roughly equal intensities. The extreme lability of **46** to tautomerization became evident from observing the spectrum of another crystalline probe that was dissolved in CDCl<sub>3</sub> at  $0^\circ$ , and its NMR spectrum then recorded at three different temperatures: first at  $-50^\circ$ , where the number of sharp signals in the region of vinyl H-atoms was *seven*, then at  $0^\circ$ , where the spectrum showed *nine* sharp signals in the vinyl region between 4.14 and 5.96 ppm, and finally at room temperature, where two further sharp signals in the vinyl regions appeared. What these spectra clearly indicated was the isomerization of **46** to mixtures of tautomers. Such mixtures, in essence, did not contain anything but tautomers, since, when recomplexed with Ni<sup>II</sup>-acetate, the Ni<sup>II</sup>- $A/D$ -secocorrinate **19** was recovered in 95% yield (isolated). Based on the NMR data of the corresponding methyl-free corrin ligand **49** (see below and *Part V* of this series [5]), the spectrum of the  $A/D$ -secocorrin ligand recorded at  $0^\circ$  was considered as evidence of the presence of **45** besides **46** in the mixture, and the spectrum recorded at room temperature indicated in addition, the presence of tautomers in which the methyldene group at ring *A* was isomerized to a ketimine Me group (for NMR spectra, see *Exper. Part*).

Making use of our earlier experience on introducing metal ions into the metal-free corrinium ligand of the 15-cyano-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl model series [5], treatment of **46** with solid LiOH in CHCl<sub>3</sub> under Ar in the dark afforded the crystalline Li- $A/D$ -secocorrinate **47** which, upon exposure to strong sunlight in degassed benzene solution, cyclized to the Li-corrinate **48** so smoothly and so cleanly, as if this cyclization process would be the most natural thing to happen. Given that the Li ‘salts’ of both the secocorrin and the corrin ligand **47** and **48**, respectively, were extremely sensitive to traces of moisture, the yield of over 80% of **48**, after crystallization from benzene/hexane, was considered a remarkable result. The spectral data of the cyclization

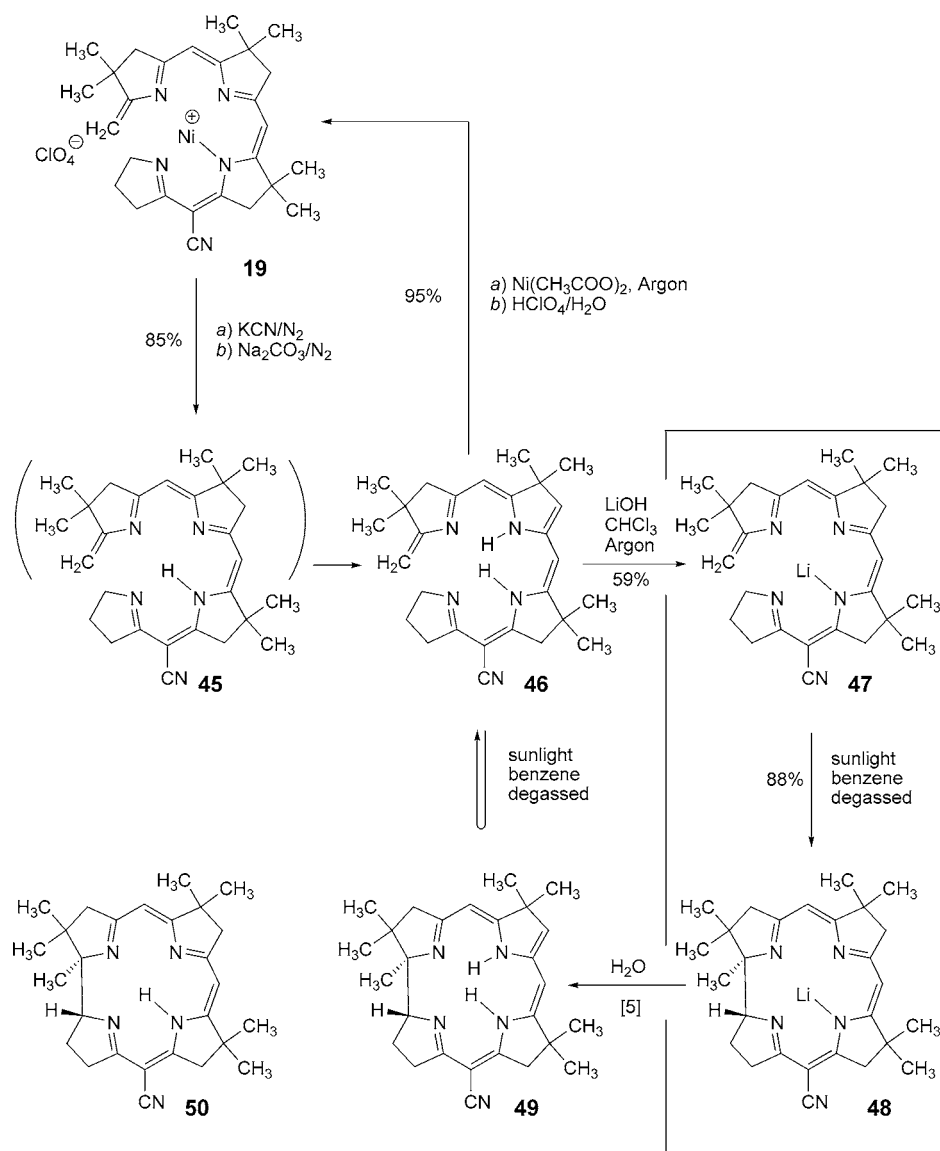


Fig. 20. While no A → D cycloisomerization was observed on irradiating the free A/D-secocorrin ligand (the stable tautomer of which is **46**), Li-A/D-secocorrinat **47** cyclized cleanly when exposed to sunlight in a degassed solution to give the crystalline Li-corrinate **48** in high yield. The corrin complex (salt) **48** is highly sensitive to moisture.

product corresponded to those of the Li-corrinate obtained earlier by complexation of the corresponding corrinium bromide (*cf. Part V* of this series [5], Figs. 5–7 and Table 1). Reassuringly, there is an X-ray structure analysis of the latter [63].

When a golden-yellow degassed benzene solution of the metal-free *A/D*-secocorrin ligand **46** – prepared by dissolving a crystalline sample – was irradiated with sunlight at room temperature and its behavior monitored by UV/VIS spectroscopy for hours, no significant change was observed, and complexation of the recovered crude reaction material with Ni<sup>II</sup>-acetate resulted in essentially complete recovery of the starting material as Ni<sup>II</sup> complex **19**. The failure of observing cyclized products after irradiation of such material in the absence of any coordinating metal ion may have to be interpreted with caution, considering the propensity of the metal-free ligand system to exist as a complex mixture of tautomers in unknown conformations containing unknown concentrations of the proper tautomer **45**.

The preference of the metal-free *A/D*-secocorrin ligand **45** to exist as the ring-*B* enamine tautomer **46** has its analogy in the preference of the metal-free corrin ligand **50** to exist as its tautomer **49**, as described and discussed in detail in *Part V* of this series [5]. Formation of the latter was observed whenever the extremely sensitive Li-corrinate **48** comes into contact with moisture.

Along the path from the first observation of the photochemical *A* → *D* ring closure in a robustly square-planar Pd<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrin complex to the finding that even the extremely labile Li salt/complex of the secocorrin ligand smoothly cyclizes to the corresponding corrinato by sunlight, a few further metal ions were tested in order to explore the relationship between the nature of the coordinating metal ion and the occurrence (or nonoccurrence) of the photochemical cycloisomerization (*Fig. 21*).

At a still early phase of the studies, we had prepared the Pt<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrinate **53** from the methylidene-protected ligand **17** (*cf. Fig. 6*) via **51** by the procedure analogous to that used for the preparation of the Pd<sup>II</sup> complex **20**<sup>23</sup>) (*cf. Exper. Part*). Monitoring the relative cyclization rates of the Pd complex **20** and its Pt analog **53** under identical conditions (Hg high-pressure lamp, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, room temperature<sup>24</sup>) by following the hypsochromic change in the UV/VIS spectrum, the Pt<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrinate was found to cyclize about eight times more slowly than the Pd<sup>II</sup> analog. The (chloro-Cd<sup>II</sup>)-*A/D*-secocorrinate cyclized at least ten times faster than the Pd<sup>II</sup>-secocorrinate and an estimated 100 times faster than the Pt<sup>II</sup> complex.

The data obtained from the X-ray structure analysis of the Pt<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrinate **53** compared with those of the Pd<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrinate **20** indicated a close similarity between the two and showed no correlation between relative cyclization propensity and distances between reaction centers. The intention behind studying the Pt in comparison to the Pd complex had been to compare the degree of pre-organization of the reaction centers in these complexes toward cycloisomerization, an inquiry that

<sup>23</sup>) The complexation of **17** was achieved with (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> and was found to be very sluggish as compared to the complexation of **17** with Pd-diacetate.

<sup>24</sup>) Whether this experiment was carried out in air or under exclusion of O<sub>2</sub> is (unfortunately) not recorded. Fact is that the cyclization of the Pd complex is not (or only weakly) influenced by the presence of O<sub>2</sub> (*cf. [6]*, p. 27).

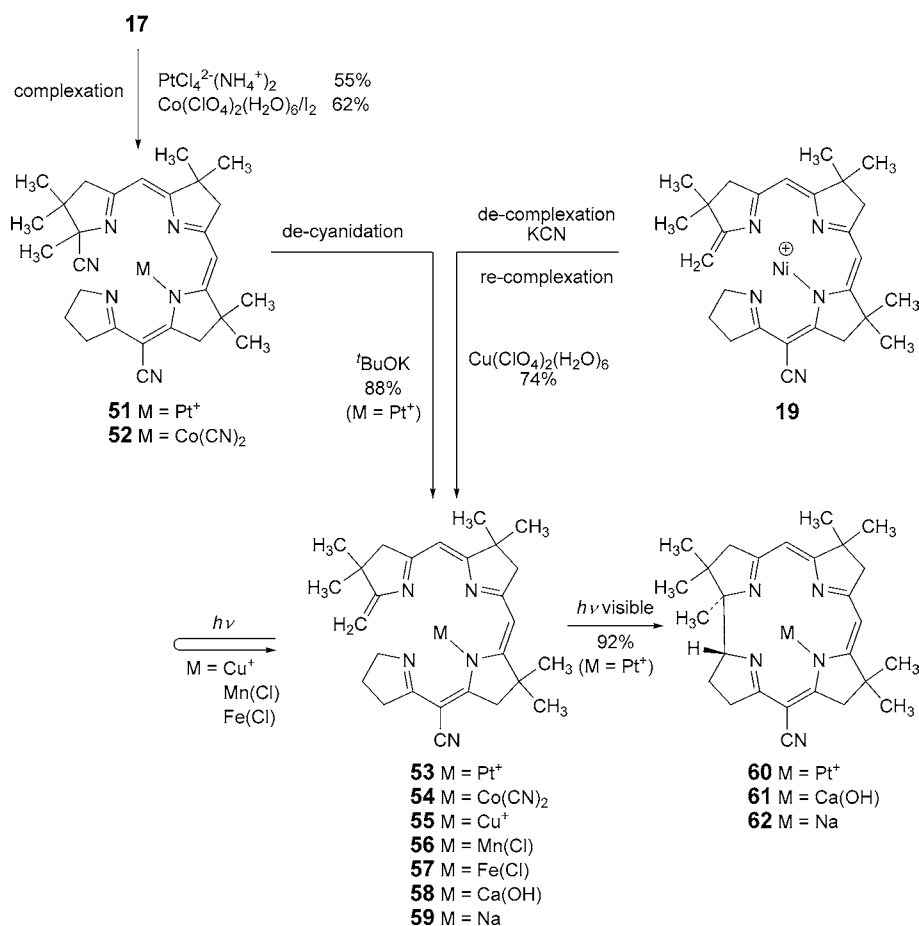


Fig. 21. Of the A/D-secocorrinates **53**–**57**, four do not undergo the A/D-secocorrin cycloisomerization, namely, the transition-metal A/D-secocorrin complexes of dicyano- $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , chloro- $\text{Mn}^{\text{II}}$ , and chloro- $\text{Fe}^{\text{II}}$ , **54**, **55**, **56**, and **57**, respectively.

became obsolete by the later findings on the behavior of the Zn-, Cd-, and Mg-secocorrin complexes.

In that early phase of our investigation, exploratory experiments were also carried out toward the synthesis of the (dicyano- $\text{Co}^{\text{III}}$ )-A/D-secocorrinate **54**, by obvious reasons. However, already the conversion of **52** to **54** ran into difficulties, and irradiation experiments with samples of **54** of less than desirable quality remained open-ended without indication of any formation of cyclized material, including conditions under which the (dicyano- $\text{Co}^{\text{III}}$ )-corrinate, if formed, would definitely have survived. The efforts along these lines were abandoned, when we experienced the successful cyclization of the (chloro-Zn)-A/D-secocorrinate **39**, since we knew from our earlier work [5] that a  $\text{Zn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  exchange is feasible within the corrin ligand.

Clear-cut failures of first-row transition metals to support the photochemical  $A \rightarrow D$  ring closure were evidenced – besides from the Ni<sup>II</sup>-secocorrinate **19** (cf. Fig. 15) – for  $A/D$ -secocorrinates of Cu<sup>II</sup>, chloro-Mn<sup>II</sup>, and chloro-Fe<sup>II</sup>, **55**–**57**, respectively. Irradiation of **55** (as perchlorate, dissolved in degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) with sunlight for 5 h at room temperature (conditions under which the slowly reacting Pt complex **53** cyclized to **58** in over 90% yield; cf. *Exper. Part*) did not induce any significant change of the characteristic secocorrinoid UV/VIS spectrum, and the IR spectrum of the recovered material was unequivocally the spectrum of the starting material. Under irradiation conditions that quantitatively led to cyclization of the chloro-Cd complex **40** within 15 min, no change in the UV/VIS spectrum was detected when a benzene solution of chloro-Mn<sup>II</sup> complex **56** was irradiated for 2 h. Similarly, irradiation for 1 h of a solution of chloro-Fe<sup>II</sup> complex **57** had no effect whatsoever on the UV/VIS spectrum [10].

The exploratory experiments on the capability of the Ca<sup>II</sup>-secocorrinate **58** and the Na-secocorrinate **59** to undergo the photochemical  $A \rightarrow D$  cyclization had to be carried out with substrates that were analytically less defined than those discussed thus far<sup>25</sup>) (cf. *Exper. Part*). In all the previous experiments, whenever an  $A/D$ -secocorrinate complex underwent the  $A \rightarrow D$  cyclization, the UV/VIS spectrum of the substrate displayed a characteristic hypsochromic change<sup>26</sup>), in line with the constitutional shortening of the chromophore system as a consequence of the ring closure (cf. e.g. Figs. 17 and 18). In irradiation experiments (visible light, W bulb, absence of O<sub>2</sub>, degassed C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and benzene) with the Ca complex **58** (presumably aqua-coordinated) and the Na salt **59** (prepared by reaction of the metal-free ligand **45** in benzene solution with (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NNa), this characteristic change in the UV/VIS spectrum of the substrate material was unequivocally observed<sup>27</sup>). We, therefore, tentatively concluded that the Ca<sup>II</sup>-secocorrinate complex **58** and, rather remarkably, even the Na salt **59** undergo the  $A/D$ -secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization (cf. *Exper. Part*), provided O<sub>2</sub> is rigorously excluded. For the Na salt, this conclusion was supported by the characteristic UV/VIS spectrum of the metal-free corrinium cation [5] after acidification of the irradiated material.

The observations summarized in Figs. 16–21 unequivocally revealed that the original expectation (cf. discussion of Fig. 13), according to which the chance for an  $A/D$ -secocorrin cycloisomerization to occur might increase with increasing tightness of the juxtaposition between the reaction centers by the metal ion pre-organizing the ligand system, misses the major determinant for the process. What broke the dawn of qualitative understanding had been the discovery of the cyclization of the (chloro-Zn<sup>II</sup>)- $A/D$ -secocorrinate, extended and reinforced by the behavior of the Cd<sup>II</sup> and Mg complex, and finally – as well as most dramatically – the Li- $A/D$ -secocorrinate, all complexes of metal ions that are ‘colorless’ and photochemically inert, have filled

<sup>25</sup>) Removing Ni<sup>II</sup> from the complex **19** and re-introducing Ca<sup>II</sup> as metal ion with Ca(ClO<sub>4</sub>) perchlorate as in the analogous preparation of the chloro-Mg complex **41** furnished a Ca complex that immediately decomposed in contact with aqueous NaCl.

<sup>26</sup>) The changes from the two main  $A/D$ -secocorrin absorption bands to the two main corrin absorption bands (in nm) lie within the following range: 320  $\rightarrow$  308/468  $\rightarrow$  445 for the Pd<sup>II</sup> complexes, and 330  $\rightarrow$  317/533  $\rightarrow$  493 for the Li salts [6].

<sup>27</sup>) The corresponding changes observed in the two exploratory experiments with the Ca complex and the Na salt were: 331  $\rightarrow$  314/520  $\rightarrow$  475 nm and 346  $\rightarrow$  314/538  $\rightarrow$  486 nm, respectively [6].

electron shells. In blatant contrast was the behavior of the *A/D*-secocorrin complexes of the ‘colored’ second-row transition-metal ions Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Co<sup>III</sup>, Mn<sup>II</sup>, or Fe<sup>II</sup>. These, however, differ from the secocorrin complexes of higher-row metal ions Pd<sup>II</sup> and Pt<sup>II</sup> which do cyclize, if only slowly so.

At the time, important information on the physics of the photochemical cyclization process came from the laboratories of *Gerhard Quinkert* [64] at the University of Frankfurt, *Andrew J. Thomson* [65] at the University of East Anglia, and *Arnd Vogler* [66] at the University of Regensburg. These aspects are dealt with in *Chapt. D*, as are the ETH contributions to the mechanistic studies on the photochemical cycloisomerization. *Fig. 22* outlines the mechanistically relevant empirical observations that were collected in the course of the preparative exploration of this process.

C.4. *Diastereoselectivity in A/D-Secocorrin → Corrin Cycloisomerizations*. As discussed above, theory predicted and experiments unambiguously demonstrated a diastereoselectivity of the *A/D*-secocorrin → corrin cycloisomerization reaction with

H										
Li										
Na	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn			
K	Ca			Rh	Pd	Ag	Cd			
Rb	Sr			Ir	Pt	Au	Hg			
Cs	Ba									

M	no cyclization	
M	fast cyclization	(sensitive to O <sub>2</sub> )
M	slow cyclization	(not sensitive to O <sub>2</sub> )
M	not tested	

*Fig. 22. Success and failure of the photochemical A → D cycloisomerization of metal complexes of A/D-secocorrinates depends most directly on the nature of the metal ion. Complexes of filled-shell (‘photochemically harmless’) metal ions undergo the cyclization in almost quantitative yields, provided O<sub>2</sub> is strictly excluded. Complexes of second-row transition metals do not cyclize. This difference in chemical behavior parallels the difference in the physical property of the corresponding corrin complexes to show or not to show fluorescence: corrin complexes that do cyclize exhibit fluorescence, the others do not. Higher-row transition metals such as Pd<sup>II</sup> and Pt<sup>II</sup> present exceptions (cf. *Chapt. D*).*

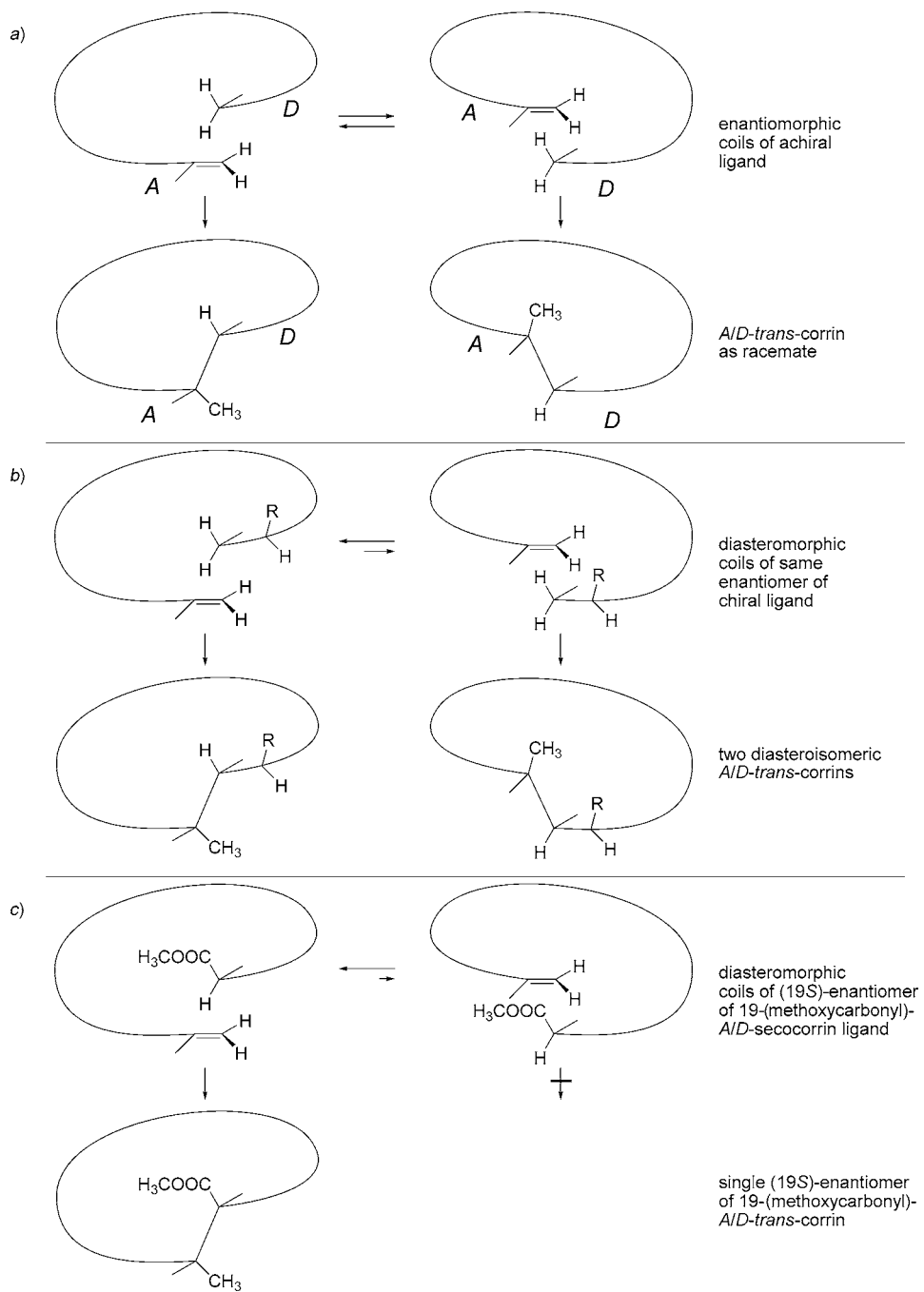
respect to the configuration at the *A/D* junction of the corrin complex. Diastereoselectivity in this reaction refers actually to two different types of diastereoselection, both regarding the *A/D* junction. The first type acts without the second whenever the  $A \rightarrow D$  ring closure amounts to a *chirogenic* reaction; this is the case when no stereogenic centers are present in the *A/D*-secocorrin ligand. Since not only one, but two stereogenic centers are concomitantly formed in the process, the first type of stereoselection not only refers to the sense of chirality of the cyclization product, but also to the *trans/cis*-diastereoisomerism of the *A/D* junction which, in the natural corrin ring, has the *trans*-configuration. It was this diastereoisomerism one had to deal with at the very beginning of our model studies on corrin synthesis. There, we happened to have the opportunity to show experimentally (*cf. Part IV* of this series [4], Fig. 9) that – presumably due to steric strain – a ‘*cis*-corrin’ complex of square-planoid coordination would be hardly accessible. In the photochemical  $A \rightarrow D$  ring closure in complexes of achiral *A/D*-secocorrins, antarafaciality is imposed on the stereogenic steps of the process on steric grounds (helical conformation of the ligand through coordination with the metal ion), as well as electronic reasons (orbital symmetry). The *A/D* junction is, therefore, bound to be formed in the *trans*-fashion. For *A/D*-secocorrinoid ligands that are *achiral*, the cyclization is a *chirogenic* process producing the *trans*-corrin as a racemate.

The second type of diastereoselection in the photochemical *A/D*-secocorrin  $\rightarrow$  corrin ring closure – ‘coil diastereoselection’ becomes an issue, as soon as the secocorrinoid ligand is no longer achiral, most acutely so in the photochemical variant of the vitamin B<sub>12</sub> synthesis [24][15] (*cf. Chapt. 3* in [1]). Fig. 23 illustrates in abstracted form the two kinds of diastereoselection referring to the formation of the *A/D* junction. The one abstracted in Fig. 23, *b*, refers to one of the critical questions we had to deal with in the natural series. The ‘fail-or-not-to-fail’ question was the following: will the natural or the unnatural coil configuration of the *trans-A/D*-junction be formed preferentially? What *Walter Fuhrer* [15], in this crucial phase of the photochemical



Fig. 23. *Diastereoselection of the A/D-secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization.* *a*) The helical structure of the *A/D*-secocorrin ligand in a metal complex imposes antarafaciality on both steps of the photochemical ring closure, enforcing both the requirement of light to induce the H-shift and the formation of the *trans*-configuration of the *A/D*-junction. Complexes of achiral secocorrin ligands cyclize to the racemates of *trans*-corrinate. *b*) The cyclization of metal complexes of *chiral* secocorrin ligands has to select between two diastereomorphic coil-configurations, as exemplified by the formation of the natural, as well as the unnatural, coil configuration in the Zn<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrinate  $\rightarrow$  corrinate cycloisomerization in the photochemical variant of the B<sub>12</sub> synthesis [23][15]. *c*) When the *A/D*-secocorrin ligand bears a substituent at the reaction center C(19) (as in the model study with the (1*S*)-enantiomer of a 19-(methoxycarbonyl)-substituted ligand; *cf. Fig. 25*), the coil-configuration selectivity of the cyclization is predetermined by the coil-configuration selectivity of the formation of the *A/D*-secocorrinate, directed by the steric demands of the MeOCO group as compared to that of a H-atom.





variant of the vitamin B<sub>12</sub> synthesis (*Fig. 24, bottom*), accomplished was highly relieving. First, the *A* → *D* cyclization experiments were carried out with Zn as the coordinating metal ion, paralleling the ‘pacemaker synthesis’. A coil diastereoselectivity in favor of the natural coil in a ratio of 2 : 1 was observed [23]. However, when switching from Zn<sup>II</sup> to Cd<sup>II</sup> as coordinating metal ion and running the cycloisomerization under the conditions indicated in *Fig. 24*, the coil diastereoselectivity made a jump up to a ratio of 20 : 1 in favor of the natural coil [15][24]. Ratios were determined after inserting Co<sup>II→III</sup> into the corrinium salt<sup>28</sup>, followed by chromatography on the legendary ‘Schreiber HPLC column’ (*cf.* Chapt. 3 in [1]). The pictorial documentation in *Fig. 24* taken from *Walter Fuhrer’s* thesis (p. 53 [15]) and showing the change of the UV/VIS spectrum in the course of such a cyclization experiment (here with the *α,α,α*-diastereoisomer of the *A/D*-secocorrinate), not only illustrates the clean and characteristic hypsochromic shift that accompanies a *A/D*-secocorrin → corrin cycloisomerization in the natural series, it also stands – in the author’s eye – for the ‘beauty’ of the process. It was this step marked the climax of our decade-long studies on the synthesis of the corrin structure. It proceeded in yields that were essentially quantitative, when estimated UV/VIS-spectroscopically, and *ca.* 70–80% by-product isolation *after* introduction of Co and *after* HPLC-purification in order to obtain the pure *α,α,α*-diastereoisomer of the (dicyano-Co<sup>III</sup>)-5,15-dinorcobyrinate-*c*-dimethylamide-*f*-nitrile [15][23][24] (*cf.* Chapt. 3 in [1]).

The preference of the stereogenic *A* → *D* cycloisomerization for the natural coil configuration in the natural series was not just ‘good luck’, because it could be (and was) expected as being favored by the steric influence of the CH<sub>3</sub>COO chain at C(18) in ring *D* on the relative stabilities of the two possible diastereoisomeric coils of the *A/D*-secocorrin precursor. On the other hand, to discover that the ratio was much more favorable in the case of the Cd<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrin complex (observed to be less robust than the Zn<sup>II</sup> complex), was indeed ‘good luck’.

The first line of *Fig. 24* resumes the so-called ‘pacemaker’ corrin synthesis of *Fig. 12* by adding its final step: the (chloro-Zn)-*A/D*-secocorrinate **36**, formed by deprotecting the methyldiene C=C bond at ring *A* by treatment of **35** with the strong base DBU, was irradiated with visible light under exclusion of O<sub>2</sub> without preceding purification affording the racemate of the (chloro-Zn<sup>II</sup>)-1,2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorrin **63**. The effort that would have been required in order to raise the oddly moderate cyclization yield of 54% was not spent here, but was invested in the optimization of the corresponding step in the natural series, where the challenge was far more demanding.

*C.5. Scope of the A → D Cycloisomerization.* Among the numerous questions the *A/D*-secocorrin → corrin cycloisomerization reaction brought up, one was on the scope of this reaction regarding constitutional variations in the secocorrin ligand system.

<sup>28</sup>) In the *A* → *D* cyclization step of the photochemical variant of the B<sub>12</sub> synthesis (*cf.* [15][24] and Chapt. 3 in *Part I* of this series [1]), the primary product of the irradiation of the corresponding (chloro-Cd<sup>II</sup>)-*A/D*-secocorrin complex did not survive as Cd<sup>II</sup>-corrin complex under the conditions applied (in MeOH, in the presence of AcOH/AcONa at slightly elevated temperature; *Fig. 24*). The UV/VIS-spectroscopically identified product at the end of the reaction was the metal-free corrinium salt, formed in the reaction mixture by solvolytic decomplexation after the ring closure [15].

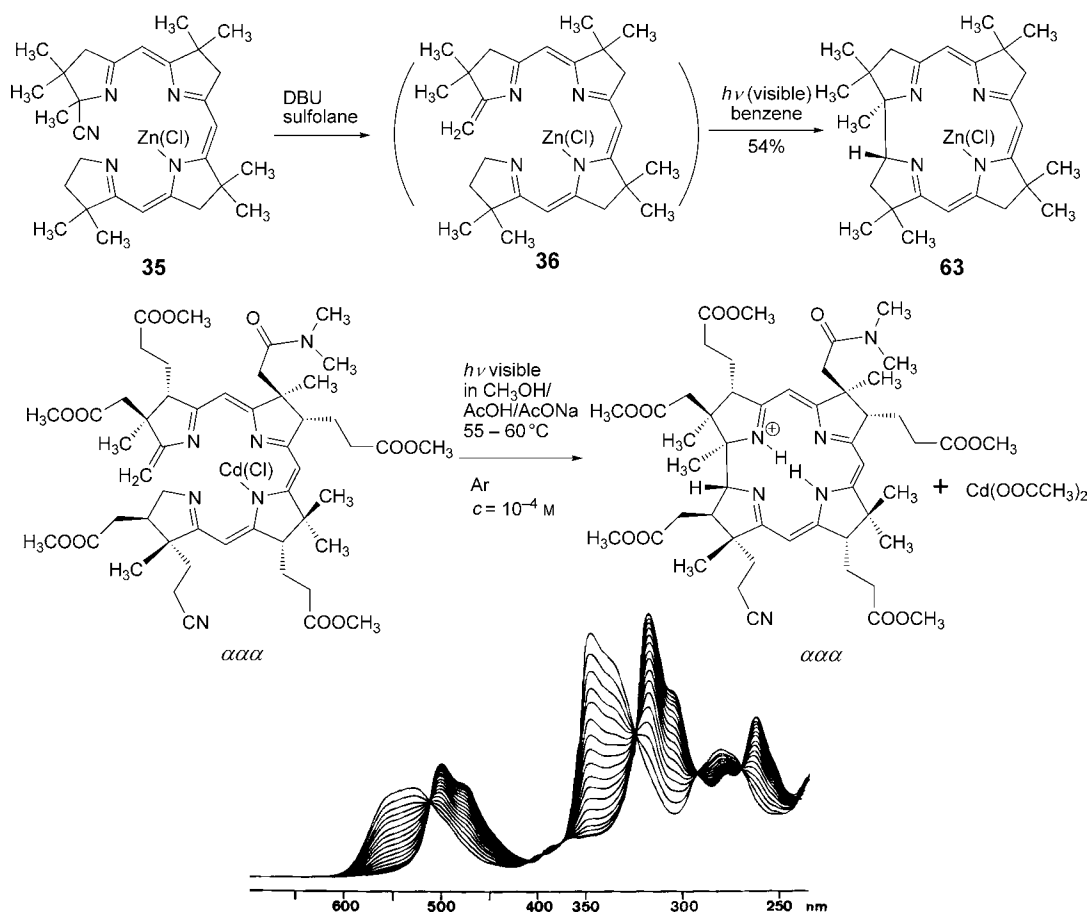


Fig. 24. The photochemical A → D cyclization of the Zn<sup>II</sup> complex **35** via **36** to **63** as the final step of the ‘pacemaker’ synthesis (cf. Fig. 12). In the much more extensively studied corresponding reaction in the natural series [15][23], it was found that the cyclization of the (chloro-Cd<sup>II</sup>)-A/D-secocorrinate proceeds with much higher coil diastereoselection (in favor of the natural configuration) than the corresponding chloro-Zn<sup>II</sup> complex. The eye-catcher in the Figure is Walter Fuhrer’s [15] splendid UV/VIS documentation of such a cyclization experiment.

Figs. 25 and 26 deal with such variations, one referring to a stereochemical, as well as mechanistic, aspect (cf. discussion in context of Fig. 23), the other to a potentially significant constitutional change in the chromophore system of the secocorrinoid ligand.

Fig. 23, c, also outlines the stereochemical situation encountered in the A/D-secocorrin → corrin cyclization of an enantiomerically pure (1*S*)-19-(methoxycarbonyl) corrin derivative, the synthesis and photocyclization of which is discussed

below. The *A/D*-secocorrin ligand in that study is not only chiral as a consequence of the presence of a MeOCO group, but this substituent is located at one of the reaction centers of the ring-closure process. Among the two formally possible secocorrin coil conformations, the one in which the MeOCO group would be *endo*-oriented, is to be excluded by steric reasons, no sigmatropic H-shift could occur in such a conformation. Subjecting a single enantiomer of an *A/D*-secocorrin ligand bearing a substituent at the stereogenic reaction center C(19) to the conditions of the photochemical *A* → *D* ring closure has the potential of providing information about the configurational fate of the reaction's alleged diradical intermediate.

*Fig. 25* outlines the preparation and photochemical cyclization of the chloro-Cd<sup>II</sup> complex **69** of the (1*S*)-19-(methoxycarbonyl)-*A/D*-secocorrin ligand system, a system already mentioned in the context of *Fig. 23*. It is a study that was initiated and carried out by *Niklaus Bühler* [8] in his thesis work. It started from the pure *L*-enantiomer of the methyl ester of pyroglutamic acid, proceeded *via* **64** and **65** to the ene-nitrile **66** by reactions developed in earlier work (*cf.* *Fig. 22* in [2]). From there, it took a course analogous to the reaction sequence described in *Fig. 6*, namely, attachment of **66** as precursor of ring *D* to the tricyclic ligand of the Ag complex **14** *via* the ring-*C* imido ester, isolation of the tetracyclic ligand system as the Ni<sup>II</sup> complex **67**, deprotection of the methyldene C=C bond at ring *A* with <sup>t</sup>BuOK to give **68**<sup>29</sup>), decomplexation and finally re-complexation with Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. The <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the (crystalline) target complex **69** corresponded to that of a single species (*cf. Exper. Part*). The comparison of its CD spectrum with that of the corresponding totally synthetic (chloro-Cd<sup>II</sup>)-*A/D*-secocorrinate of the natural series [15] (*cf. Fig. 23*) revealed a close correspondence between the two spectra (*cf. Exper. Part*), implying that the two secocorrinates have the same coil configuration (ring-*D* region on top of ring-*A* region; see *Fig. 24*). Irradiation of (chloro-Cd<sup>II</sup>)-*A/D*-secocorrinate **69** with visible light under conditions similar to those used for other *A* → *D* cyclizations of (chloro-Zn)- and chloro-Cd-*A/D*-secocorrin complexes (such as those of *Fig. 16*) afforded (crystalline) (chloro-Cd<sup>II</sup>)-corrinate **70** in good yield. Again, the CD spectrum referring to both the UV and VIS region was of the same type as the CD spectrum of the totally synthetic (chloro-Cd<sup>II</sup>)-corrin complex in the natural series, and a similar correspondence between the two CD spectra was observed for the metal-free corrinium cations (solutions of which were obtained from solutions of the Cd complexes on addition of acid) in the model and the natural series.

Would an *A/D*-secocorrin → corrin cycloisomerization still occur, if the methyldene group at ring *A* were replaced by a C=O group? We had the opportunity to investigate this question in the context of the exploratory work that *Erwin Götschi* [7] had conducted on the scope of the 'iodinative variant' of the sulfide-contraction method (*cf. Fig. 10*). As part of that study, the (chloro-Zn<sup>II</sup>)-3,3,8,8,13,13-hexamethyl-1-oxo-*A/D*-secocorrinate **29** (*cf. Fig. 11*) had been prepared. Irradiation of this model substrate by a Hg high-pressure lamp in strictly degassed benzene solution for 20 h afforded the *I*-hydroxycorrin complex **71** in 89% yield as crystalline, configurationally

<sup>29</sup>) An opportunity for partial racemization would have existed in the deprotection step **67** → **68** (see the notable side-reaction that occurred when the deprotection was attempted by heating **67** with DBU; *cf.* thesis of *Niklaus Bühler* [8], p. 150–152).

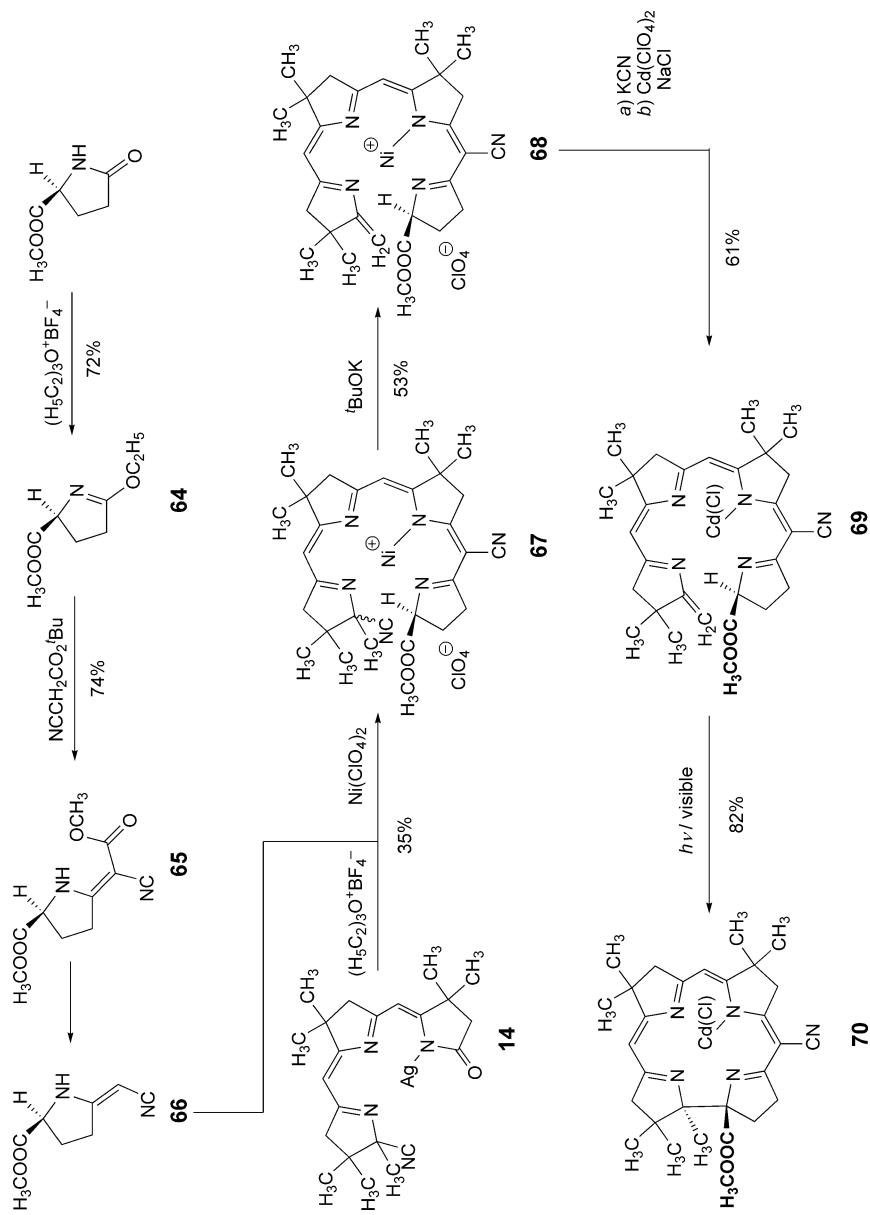


Fig. 25. Synthesis and photochemical  $A \rightarrow D$  cyclization of Niklaus Bühler's (chloro-Cd)-*A/D*-secocorrinate **67** [8], bearing a MeOCO substituent at C(19)

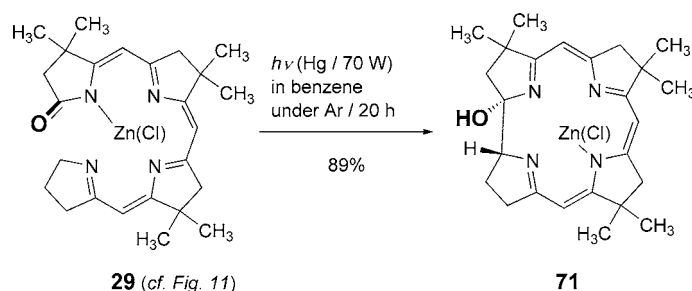


Fig. 26. Photochemical *A/D*-secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization of (chloro- $\text{Zn}^{\text{II}}$ )-3,3,8,8,13,13-hexamethyl-1-oxo-corrinate **29** (cf. Fig. 11) to the 1-hydroxy-corrinate **71**, demonstrating the photochemical cycloisomerization to still proceed, though more slowly in a secocorrinate that has the methylidene  $\text{C}=\text{C}$  bond at ring *A* replaced by a  $\text{C}=\text{O}$  group

single species (Fig. 26). The UV/VIS, IR, NMR, and MS properties of the irradiation product in comparison with the starting material (cf. *Exper. Part*) left no doubt about the irradiation product's structure. One conspicuous difference from the corresponding *A*  $\rightarrow$  *D* cyclizations such as **36**  $\rightarrow$  **63**, however, was qualitatively noted, namely, the ring closure of the 1-oxo-*A/D*-secocorrinate **29** to **71** proceeded much more slowly.

The formation of 1-hydroxycorrins by *A*  $\rightarrow$  *D* cyclization of 1-oxo-*A/D*-secocorrinates extends the scope of the photochemical *A/D*-secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization in a direction that – from a preparative point of view – is not without interest. It may open access to thus far unknown didehydro-corrins, such as the (anti-aromatic) 1,19-didehydro derivative or its tautomer in which ring *D* would be present as a pyrrole ring. Such opportunities have not been pursued in our laboratory. In the context of another project (the 'phthalate project'<sup>30</sup>), *Kasturi Shrinivasachar*<sup>31</sup> performed extensive exploratory studies involving as preparative steps the photochemical *A*  $\rightarrow$  *D* cycloisomerizations of (chloro- $\text{Zn}^{\text{II}}$ )-*A/D*-secocorrinates with the methylidene  $=\text{CH}_2$  group at ring *A* replaced by the group  $=\text{CH}-\text{CN}$  and its homolog  $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$  (cf. Fig. 27). The results confirmed that the photochemical process still operated when the methylidene group at ring *A* is replaced by such higher alkylidene moieties. Since the 'phthalate project'<sup>30</sup> fizzled out eventually, its synthetic aspects are not dealt with here<sup>32</sup>, with the exception of Fig. 27 in which conditions and results of the photochemical *A*  $\rightarrow$  *D* cyclizations of the two mentioned substrates are recorded [67].

<sup>30</sup>) This project was pursued after *Reinhard Neier* had observed that irradiation of (chloro- $\text{Zn}^{\text{II}}$ )-corrinate **42** in the presence of equimolar amounts of tributylammonium phthalate (and in the presence of air) produced (small amounts of) phthalic anhydride.

<sup>31</sup>) *Kasturi Shrinivasachar*, postdoctoral work, ETH (1. 9. 1976–29. 5. 1978) [67].

<sup>32</sup>) The substrates **A** and **B** of the *A*  $\rightarrow$  *D* ring closures shown in Fig. 27 were prepared as follows:  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -*A/D*-secocorrinate **19** treated with chlorosulfonyl/isocyanate/DMF (cf. Fig. 16 in *Part II* of this series [2], and Fig. 9 in *Part V*) afforded a 5:1 mixture of *endo/exo* isomers of the substitution product (37%), the *endo*-isomer was decomplexed by KCN, and the free ligand was converted to the

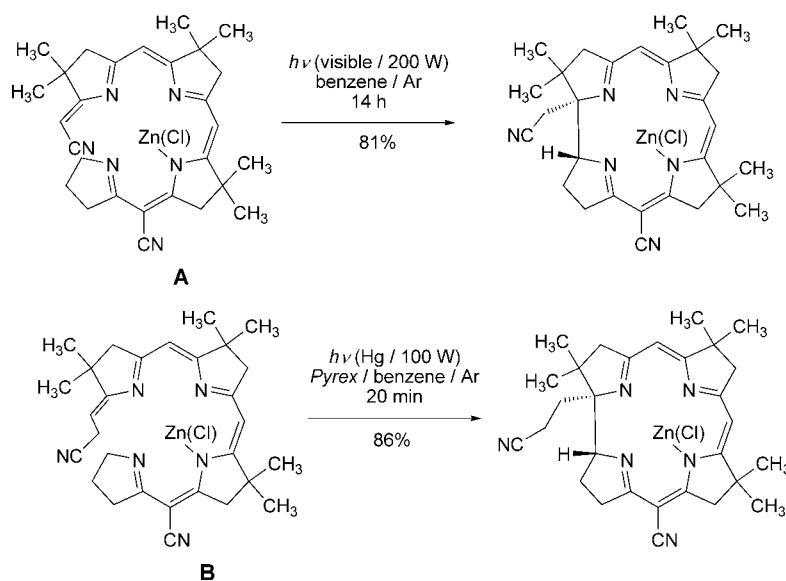


Fig. 27. Further observations on the scope of the photochemical *A/D*-secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization were made in the context of another project<sup>(30)32</sup>): the reaction still works with *A/D*-secocorrinates in which the methylidene group at ring A is replaced by alkylidene groups. The substrates **A** and **B** were observed to undergo the cyclization only very slowly by irradiation with visible light, but fast with light from a medium-pressure Hg lamp. *endo*- and *exo*-isomers of the substrates reacted similarly. In both series, the cyclization was started by adding a trace of the respective product as sensitizer to the reaction mixture.

The scope of the corrin synthesis *via A/D*-secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization seems still largely unexplored; this is what the four examples of photochemical *A*  $\rightarrow$  *D* ring closures outlined in the Figs. 25–27 indicate.

**D. The Photochemical *A/D*-Secocorrin  $\rightarrow$  Corrin Cycloisomerization: Exploratory Studies on Its Mechanism.** *Chapt. D* was written with the help of Reinhard Neier, Professor for Organic Chemistry at the University of Neuchatel, whose thesis of 1978 was entitled ‘Über den Mechanismus der photochemischen *A/D*-Secocorrin  $\rightarrow$  Corrin-Cycloisomerisierung’ [9]. This *Chapt.* compiles material from this

corresponding (crystalline) (chloro-Zn<sup>II</sup>)-1-(cyanomethylidene)-secocorrinate **A** (85%). The Ni<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrinate perchlorate **19** was treated with (dimethyl)(methylidene)ammonium iodide [68–70] to give *ca.* 90% substitution product (*endo*/*exo* 2:1), followed by conversion of the dimethylamino derivative to the quaternary ammonium salt, the Me<sub>2</sub>N<sup>+</sup> group replaced by a CN group (elimination/addition) by treatment with Bu<sub>4</sub>NCN (18% *endo*-isomer crystallized), and finally Ni replaced by Zn to give (chloro-Zn<sup>II</sup>)-*endo*-1-(2-cyanoethylidene)-*A/D*-secocorrinate **B** (*ca.* 90%) [67].

thesis and that of Niklaus Bühler of 1973, entitled ‘*Synthetische und mechanistische Studien zum Aufbau corrinoider Metallkomplexe durch lichtinduzierte A/D-Cycloisomerisierung*’ [8].

Since the very first observation of the successful photoinduced *A/D*-secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization, it was clear that this process keeps in store mechanistic questions that go far beyond the interpretation of the ‘simple’ two-step reaction originally considered and then classified by applying the formalism of the *Woodward–Hoffmann* rules. Among these questions, there were some of immediate preparative relevance, such as: What are the geometric prerequisites for the success of the cycloisomerization? What is the influence of the central (transition) metal cations on the cycloisomerization? What is the diastereoselectivity of the cycloisomerization? Answers to these questions were elaborated experimentally in the course of the model studies while exploring the scope and limitations of the process (*cf. Sect. C.3–C.5*). Two further questions that were more specifically asked to further our understanding of the mechanism of the process were: Is the H-shift indeed an intramolecular process? Which of the two steps is representing the rate-determining kinetic barrier? Concentrating on the photophysical part of the transformation, answers to the following questions had to be given: Is the structural change occurring from a singlet or a triplet state? Can we learn more about the fact that the reaction is product-sensitized? Which photophysical and photochemical parameters influence the success and efficiency of the cycloisomerization (lifetimes and quantum yields)? Kinetic studies had revealed an unexpected photochemical sensitization of the reaction by its product; therefore, the last two questions became important for an understanding the transformation in greater depth.

Attempts to answer these questions required combination of synthetic, mechanistic, and photophysical experimental approaches. No suitable reference system with similar properties was available for comparison purposes. Organic synthetic photochemistry most often deals with transformations involving relatively small chromophores or aromatic cycles with absorption maxima in the UV region of the spectrum [71–73]. Studies of organic  $\pi$ -systems rivaling with the length of the secocorrin or the corrin chromophore do mainly refer to biological chromophores relevant in vision [74], in photoreceptors [75–77], and, most importantly, in photosynthesis [78–81]. The processes used by biological systems are mostly reversible, *e.g.*, *cis/trans* isomerization for the process of vision, or an overall reversible single-electron transfer for the process of photosynthesis; they do not transform the chemical structure of the chromophore as the *A/D*-secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization does.

Parallel to the experiments carried out at the ETH on the mechanism of the *A/D*-secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization (to be discussed in *Sect. D.1–D.7*), work was going on in the research groups of Gerhard Quinkert [64], Andrew Thomson [65], and A. Vogler [66] on the photochemistry of selected corrin complexes prepared in the ETH laboratory. Selected data from their work are mentioned in *Sect. D.7* in the context of the discussion of the photophysical data.

D.1. *Deuterium-Labeling Experiments to Trace the Shift of the H-Atom in the Photochemical A  $\rightarrow$  D Cycloisomerization* [8]. D.1.1. *Synthesis of the 19,19-Dideuterated Pd<sup>II</sup>-Secocorrin and Its Photochemical Cycloisomerization*. To experimentally trace the constitutional change brought about by the sigmatropic H-shift and to corroborate its intramolecularity, a secocorrin complex such as **80**, labelled with D at C(19) in Ring D, was required. The synthesis (*Fig. 28*) started with the mono-



thionation of succinimide with  $P_2S_5$  to give **72**, which was reduced with excess *Raney-Ni* in a mixture dioxane/ $D_2O$ , introducing the D-atom in the  $\alpha$ -position to the N-atom in **73** (degree of deuteration 93% according to  $^1H$ -NMR spectrum). Condensation of lactim ether **74** with  $NCCH_2COOMe$  afforded the adduct **75** which, after hydrolysis by base, followed by acid-catalyzed decarboxylation, gave the cyano-enamine **76** in an excellent yield (degree of deuteration 88%, according to molecular-ion peak in the MS and the  $^1H$ -NMR spectrum). The sequence **76**  $\rightarrow$  **77**  $\rightarrow$  **78**  $\rightarrow$  **79**  $\rightarrow$  **80** (Fig. 28,a), carried out by using the methodology described in Fig. 6, gave the  $Pd^{II}$ -19,19-dideuterio-secocorrin complex **80** in good overall yield. According to the fragment-ion peak at  $m/z$  520 (composition:  $C_{26}H_{28}D_2N_5^{106}Pd$ ), the D content of **80** was determined to be 82%.

The calculation of the D content from the MS data was hampered by the loss of H-atoms during recording of the mass spectrum, which is dependent on the exact conditions of the introduction of the sample into the mass spectrometer. Two approaches were used to determine the D content [8]. In one of them, the spectrum of the undeuterated compound is used as reference, and the D distribution is calculated in an iterative approach. The second approach uses the theoretical distribution of the peaks calculated on the basis of the natural isotope distribution of all elements present. This ideal distribution is then used to simulate the mass spectrum. Both approaches gave similar results, but the agreement of the observed spectrum with the results obtained for the cyano-enamine **76** was moderate.

The photochemical cycloisomerization of **80** to the  $Pd^{II}$ -corrinate **81** was uneventful; it proceeded in 72% yield (Fig. 28,a). The presence of one D-atom at C(19) and one D-atom at C(20) (Me group at C(1) of ring *A*) of the corrinate **81** was verified by the  $^1H$ -NMR spectrum: the signal for H–C(19) was absent, and that for the Me(20) group was slightly shifted, broadened, and of reduced intensity. The evaluation of the mass spectrum of the corrinate **81** gave a quasi-identical distribution of the fragment-ion peak around  $m/z$  520 (elemental composition of this peak:  $C_{26}H_{28}D_2N_5^{106}Pd$ ) as for the starting material **80** (cf. [8], p. 109–111). This result indicates that no loss or enrichment of the D content has occurred during the photochemical transformation. The spectral data were those expected for the H-shift in the *A/D*-secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization occurring intramolecularly.

**D.1.2. The Kinetic D-Isotope Effect to Detect the Rate-Determining Kinetic Barrier** [8]. The photochemical transformation of the  $Pd^{II}$ -secocorrinate **80** to the corrinate **81** under standard conditions took 36 h, as compared to 5 h needed for the non-deuterated compound under the same conditions. For this cyclization in  $Pd^{II}$  series, the kinetics of the reaction was unambiguously first order (cf. [8], p. 59). The value of 7.0 ( $\pm 0.7$ ) was found as the primary isotope effect of the reaction carried out in EtOH at 32° by irradiation with light of the wavelength 500 nm (for details, see [8], p. 52–85).

The rate of photochemical reactions does not necessarily depend exclusively on the activation energy of the rate-determining step. The absorption by the photoreactive starting material, the lifetime of the excited singlet state and, in the case of triplet-state reaction, the intersystem quantum yield and the lifetime of the triplet state can have important effects on the efficiency of photoinduced process. Furthermore, the influence on these parameters of a replacement of H-by D-atoms in a chromophore is complex and not easy to predict [82a]. There are reports on substantial influences of the D substitution on the photophysical and thereby the photochemical efficiencies [83–85]. These effects are attributed to the importance of the coupling between the vibration manifold and the thermal deactivation pathways.

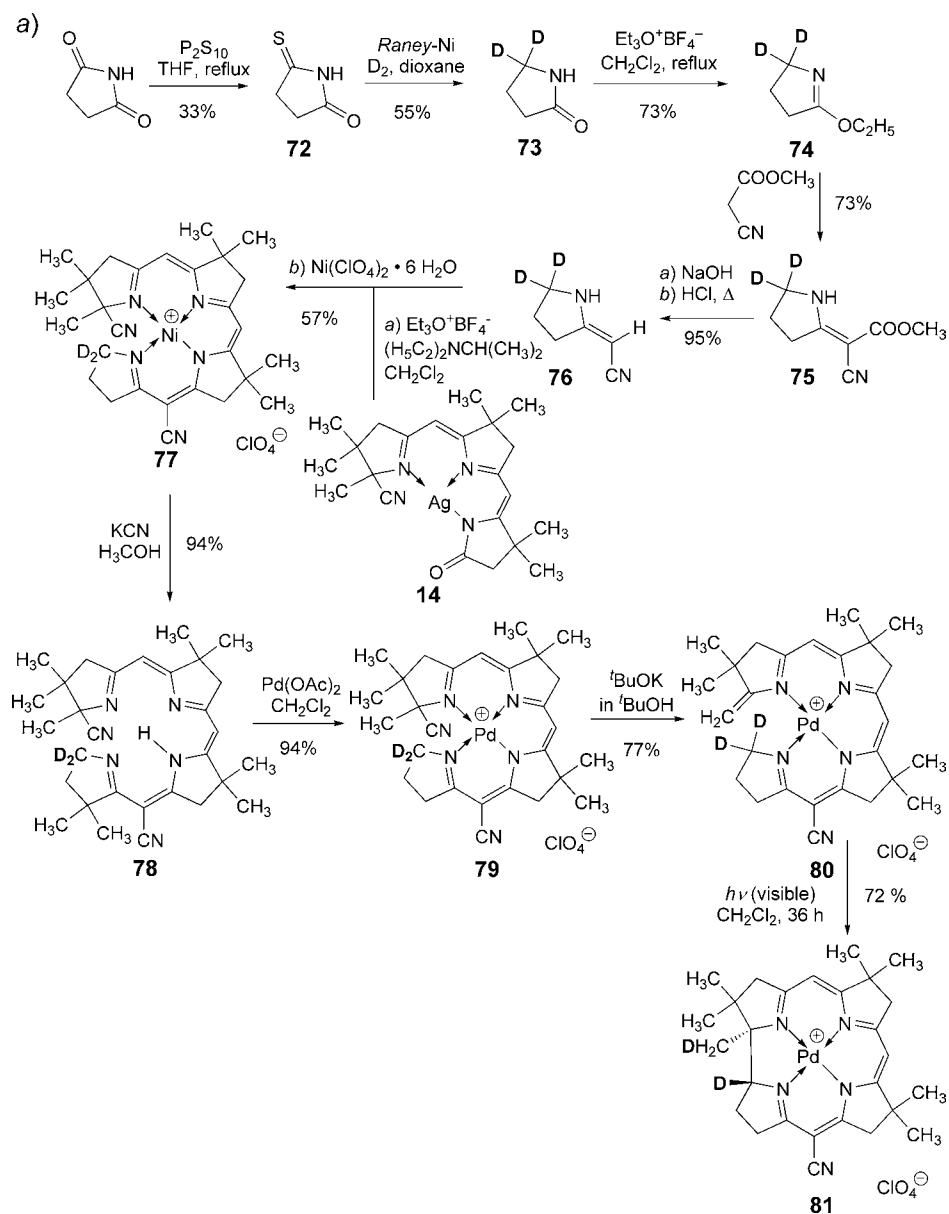


Fig. 28. a) *Synthesis and photochemical A → D cyclization of Pd<sup>II</sup>-A/D-secocorrinate 80 bearing two D-atoms at C(19) of ring D. The cyclization proceeded kinetically first order and roughly seven times slower than that of the non-deuterated complex 20 under similar conditions and led to the Pd<sup>II</sup>-corrinate 81 without detectable loss of D. In the product, the label was found by the <sup>1</sup>H-NMR spectrum to be located at C(19) and C(20), respectively, in accordance with the mechanistic description of the process [8].*

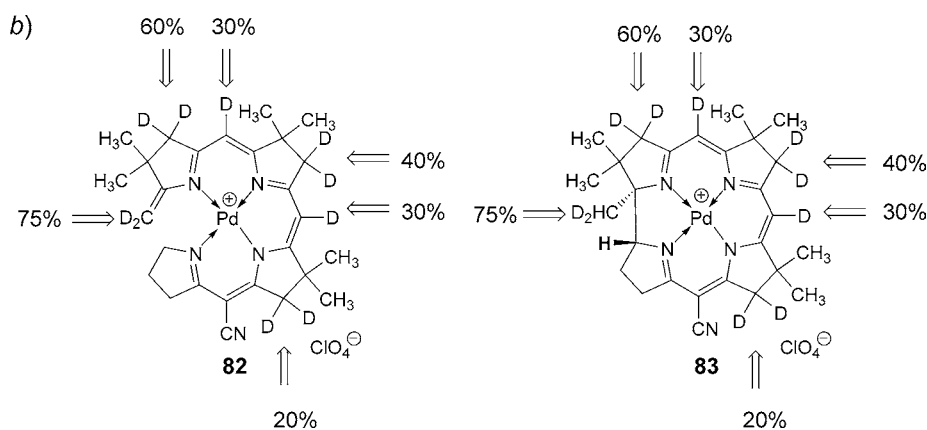


Fig. 28 (cont.) b) Distribution of *D* in the polydeuterated Pd<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrinate **82** isolated after treatment of **20** with CF<sub>3</sub>COOD in D<sub>2</sub>O. The distribution remained unchanged in the course of the photochemical cyclization of **82** to **83**. The labelling had no discernible influence on the rate and photophysical data of the cyclization [8].

The internal conversion for the singlet and the intersystem crossing for the T<sub>1</sub> state are in direct competition with the luminescence processes and with photochemical transformations. As D substitution influences these competing pathways, the lifetime and the quantum yield of a photochemical reaction can be significantly changed, without invoking a bond-forming or bond-cleaving process.

To verify whether in an *A/D*-secocorrin system D substitution *remote* from the reacting center might influence the efficiency of the photochemical transformation, Niklaus Bühler, in his thesis [8], studied the photochemical behavior of a randomly deuterated Pd<sup>II</sup>-secocorrin complex. Such material was prepared from the undeuterated Pd<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrin complex **20** (cf. Fig. 15 and Fig. 28,b) by submitting it to acid-catalyzed deuteration conditions in the NMR tube by CF<sub>3</sub>COOD. The <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the partially deuterated product **82** recorded in CDCl<sub>3</sub> indicated extended exchange of the CH<sub>2</sub>(20) H-atoms and a considerable exchange of the CH<sub>2</sub>(4) H-atoms. Deuteration to a smaller extent took place at the *meso*-positions C(5) and C(10), and to an even smaller extent at C(8) and C(13) (cf. Fig. 28,b). When the randomly deuterated Pd<sup>II</sup> complex **82** was submitted to standard irradiation conditions, the *A* → *D* cyclization occurred uneventfully within 5 h, the same duration as needed for the cyclization of the non-deuterated compound. The NMR and MS analysis of the randomly deuterated Pd<sup>II</sup>-corrinate **83** showed that the D content had been preserved during the photo-cyclization. The experiment did not give any hint at a specific influence of the D substitution on the photochemical or photophysical behavior of the model complex and did not reveal any discernible influence of the random deuteration on the photophysics of the photochemical ring closure. No influence of D on the lifetimes or the quantum yield could be detected [8]. We consider this finding as supporting the conclusion drawn from the isotope effect of the cycloisomerization of the 19,19-dideuterio-

secocorrin complex **80** to the corrin complex **81**, namely, that the *sigmatropic* ( $1 \rightarrow 16$ ) *H*-shift is the rate-determining energy barrier for the overall transformation. The kinetic isotope effect of *ca.* 7 is compatible with a primary isotope effect of a process where the C–H bond has to be cleaved by thermal activation in the rate-determining step.

D.2. *Determination of the Triplet Character of the Photochemical A/D-Secocorrin  $\rightarrow$  Corrin Cycloisomerization.* The photochemical A/D-secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization was observed to be O<sub>2</sub>-sensitive for all A/D-secocorrinates containing closed-shell metal ions, an observation that was considered as indicating that the reaction occurs *via* a triplet state (*cf.* Sect. C.3). In contrast, the ring closures of the corresponding Pd<sup>II</sup>- (and presumably also) the Pt<sup>II</sup>-A/D-secocorrin complex are essentially O<sub>2</sub>-insensitive. The experimental approach normally chosen to establish the triplet character of a photochemical transformation is to use adequately selected triplet quenchers and to determine the rate of the transformation as a function of the quencher concentration. The difficulty encountered with this approach in the present case was the unusually low energy range of the first excited state of the studied chromophores. The maximum of the long-wavelength absorption of the Cd<sup>II</sup>-secocorrin complex **40** is 542 nm, corresponding to an energy of excitation of 53 kcal/mol. Absorption and luminescence studies of the corresponding Cd<sup>II</sup>-corrin complex **43** (absorption maximum at 496 nm corresponding to 58 kcal/mol) by Gardiner and Thomson [65] showed the maximum of the singlet emission at 625 nm, corresponding to 48 kcal/mol, and a weak luminescence (detected at 77 K only) at 870 nm, corresponding to 33 kcal/mol. The high-energy luminescence is attributed to the fluorescence from the S<sub>1</sub> state, and Gardiner and Thomson [65] attributed the weaker luminescence to the phosphorescence from the T<sub>1</sub> state (see Sect. D.7.)

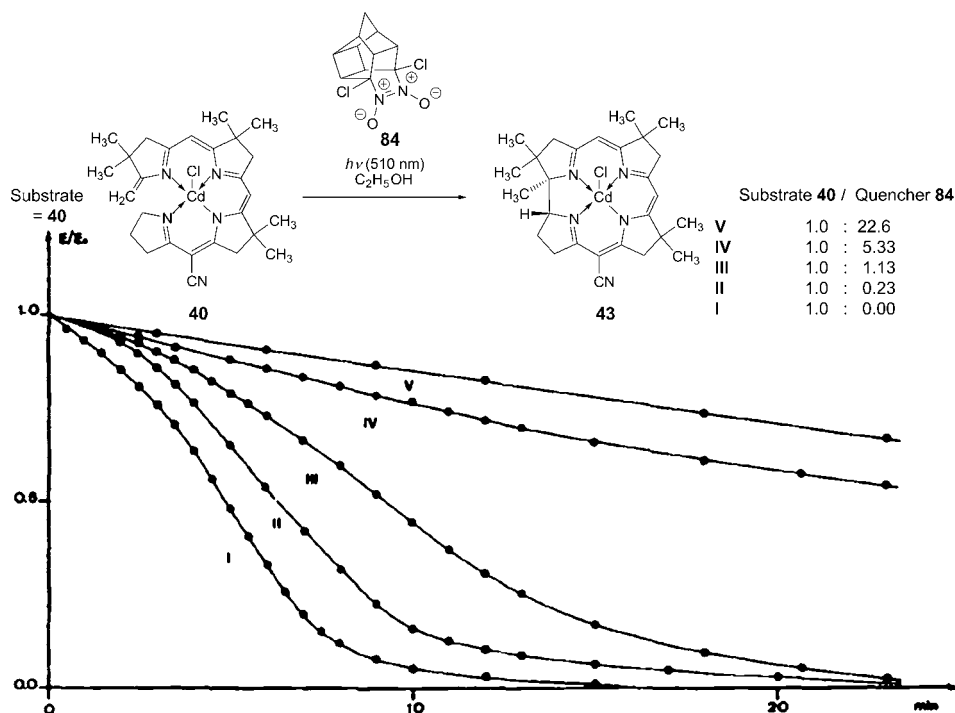
Assuming that such data are representative for all or most of the secocorrin complexes, the energy of the triplet state has an unusually low value. Most compounds, the triplet energies of which had been determined, have higher energies than the value deduced from the luminescence studies [65]. Most, if not all, of the listed triplet energies of organic compounds are higher, even considerably higher [82b] [86] than the values needed for a triplet quenching experiment in cyclizing the Cd<sup>II</sup>-secocorrin complex. Only the transition from <sup>1</sup>O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  <sup>3</sup>O<sub>2</sub>, which corresponds to an intersystem crossing process, has an energy difference clearly below the 33 kcal/mol value. Thus, the <sup>1</sup>O<sub>2</sub> quenchers developed by Singh and Ullman [87] [88] (*α,α*-dichloro-azo-dioxides) were recognized to be ideally suited for the present problem. They combined all desired properties, *i.e.*, an UV absorption around 270 nm, and a very low-lying triplet.

D.2.1. *Triplet Quenching Experiments* [9]. The transformation of the Cd<sup>II</sup>-secocorrin complex **40** to the Cd<sup>II</sup>-corrin complex **43** in the presence of the triplet quencher **84** is a neat process; this was confirmed by three clean isosbestic points observed in monitoring an exploratory experiment by UV/VIS spectroscopy (*cf.* [9], Fig. 26, p. 68). The visible part of the spectrum is unperturbed by the quencher, facilitating the kinetic studies. The only influence of the quencher was the slowdown of the transformation. Under conditions, under which the reaction, in the absence of **84**, was complete within 6 min, the transformation took more than 1 h to completion in the presence of an excess of the quencher (*cf.* [9], Fig. 28, p. 72). The neatness of the transformation was further substantiated by a 'preparative' experiment, where **40** was

transformed photochemically into **43** in the presence of the quencher **84**. To facilitate separation and isolation, the crude cyclization product was isolated, crystallized, and characterized spectroscopically as Ni<sup>II</sup> complex. In the control experiment in the absence of the quencher, the Ni<sup>II</sup> complex was obtained in 88% yield; in the presence of the quencher, the yield was 72%.

For a more quantitative description of the quenching process, the reaction was executed in UV cuvettes using monochromatic irradiation at 510 nm, *i.e.*, the wavelength that corresponds to the long-wavelength maximum of the secocorrinate **40**. The concentration of the chromophore was chosen to keep an absorption value of 0.3 at the wavelength of irradiation, facilitating the analysis of the results. Plotting the conversion of the starting material as a function of increasing amounts of quencher clearly illustrated the slowdown of the photochemical transformation induced by the presence of the triplet quencher (*Fig. 29*).

At the beginning, the reaction was slow, but once product was formed, the rate of the conversion was increased, reaching a maximum at 50% conversion. The kinetics in



*Fig. 29.* Graph of the photochemical A → D cyclization of Cd<sup>II</sup>-A/D-secocorrinate **40** ( $1.72 \cdot 10^{-5}$  M) in the presence of increasing amounts of the quencher **84** (I: 0 M; II:  $0.40 \cdot 10^{-5}$  M; III:  $1.94 \cdot 10^{-5}$  M; IV:  $9.17 \cdot 10^{-5}$  M; V:  $38.9 \cdot 10^{-5}$  M). The product-catalyzed part of the reaction at 50% conversion was slowed down efficiently, even at low quencher concentrations. The initial, possibly unsensitized transformation was also quenched, but to a considerably lesser extent, even at high quencher concentrations [9].

this domain, where the cyclization is sensitized by the reaction product, it is very efficiently slowed down by the quencher. The slow conversion at the beginning of the process is either due to a trace of sensitizer present in the medium, or it reflects an intrinsic un-sensitized reactivity of the reactant (*cf.* the detailed discussion of this point in *Sect. D.4*). If the latter is the case, then this unsensitized reactivity is also quenched, but with an efficiency that is much lower. For a quantitative analysis, the process had to be analyzed using a *Stern–Volmer* approach (*Fig. 30*). The two different kinetic regimes were analyzed separately under the assumption that the slow initial reaction rate reflects the inherent cyclization efficiency of the secocorrinate **40**, while the rate observed at 50% conversion reflects primarily the product-sensitized process. With these assumptions, *Stern–Volmer*-type equations can be derived for both situations. The *Stern–Volmer* plot for the initial rate was, as predicted, a straight line (*Fig. 30*). Since the precision of the data at the start of the reaction was not high enough, the scatter is relatively pronounced. The *Stern–Volmer* plot for the fast conversion domain has the typical appearance of a dynamic quenching (*Fig. 31*). Assuming that the bimolecular quenching constant is diffusion-controlled, the triplet lifetime,  $\tau_T$ , of the secocorrinate chromophore **40** can be estimated as  $5 \cdot 10^{-7}$  s. The quality of the data at 50% conversion is clearly higher. The first linear part represents the dynamic quenching of the triplet of the product **43**. The bimolecular quenching constant can be estimated to

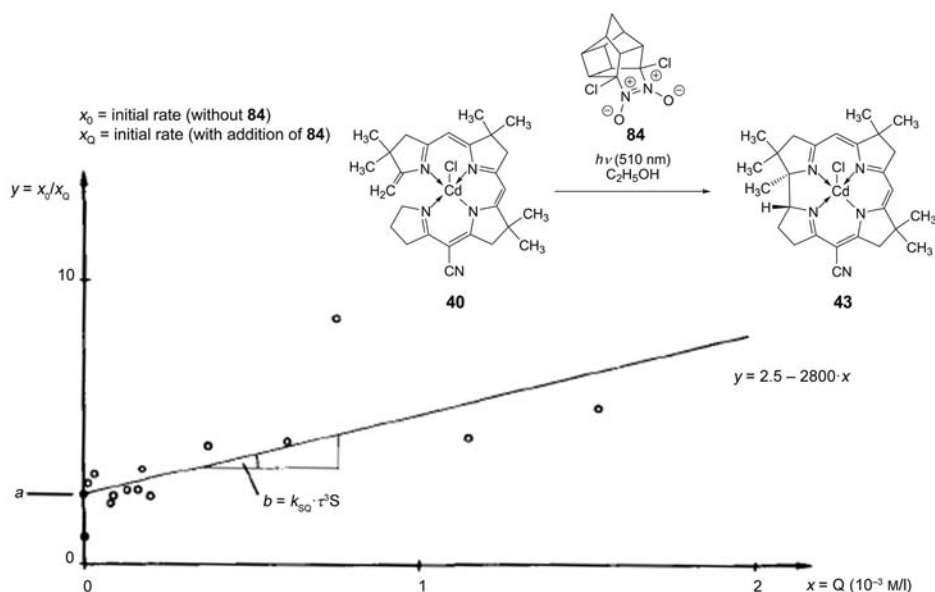


Fig. 30. The *Stern–Volmer*-plot for the initial rate of the cyclization of  $\text{Cd}^{\text{II}}$ -A/D-secocorrinate **40** ( $1.72 \cdot 10^{-5}$  M) in the presence of increasing amounts of the quencher **84**. The scattering of the data is significant because of the inherent uncertainty in the determination of the initial rate. Assuming that the quenching is diffusion-controlled, the triplet life time,  $\tau_T$ , would be estimated as  $5 \cdot 10^{-7}$  s [9].

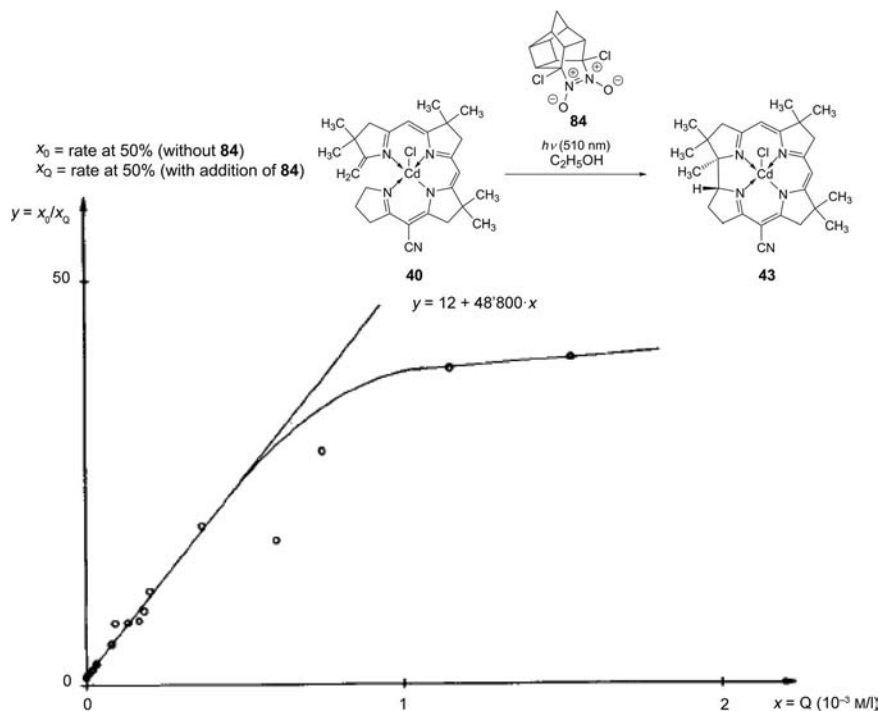


Fig. 31. The Stern–Volmer plot for the rate at 50% conversion of the photochemical  $A \rightarrow D$  cyclization of Cd<sup>II</sup>-A/D-secocorrinate **40** ( $1.72 \cdot 10^{-5}$  M) in the presence of increasing amounts of the quencher **84** (see also Fig. 30). The linear part at low quencher concentrations represents the quenching of the product-sensitized reaction. At higher concentrations, the slope is comparable with the value estimated from the quenching of the initial rate (see Fig. 30) [9].

be  $5 \cdot 10^{10}$  l / (mol  $\times$  s) (cf. [9], p. 68–73). This value is at the upper limit for a diffusion-controlled reaction in EtOH ( $k_{\text{Diff}}$ (estimated) =  $5.4 \cdot 10^9$  l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) [82c]. At higher quencher concentrations, the slope of the curve becomes similar to that determined with the values from the initial rate (compare with Fig. 30). Tentatively, this part of the graph is attributed to the quenching of the unsensitized reactivity of the secocorrinate, which is significantly less efficient than the quenching of the secocorrinate's product-sensitized reactivity.

The fluorescence spectra of pure (chloro-Cd<sup>II</sup>)-corrinate **43** in both the absence and the presence of the quencher **84** were recorded (cf. [9], Fig. 5, p. 18) and found to be identical in all respects, establishing that neither the lifetime nor the quantum efficiency of the first excited singlet S<sub>1</sub> of **43** were affected by the presence of the triplet quencher **84**. As a consequence, the observed modifications of the kinetics of the photochemical transformation must exclusively be due to an interaction with the triplet state of the involved molecules.

D.2.2. *Triplet-Sensitization Experiments* [9]. Since the photochemical *A/D*-secocorrin  $\rightarrow$  corrin cycloisomerization proceeds as a product-sensitized reaction (*cf.* Sect. D.3, below) and can be quenched by typical triplet quenchers (*cf.* Sect. D.2.1, above), one should be able to sensitize the reaction using adequate triplet sensitizers. As for the quenching, the most promising candidate molecules for testing this expectation were the sensitizers known to be efficient generators of singlet  $O_2$  [89]. We successfully tested Rose Bengal **85** ( $E_T = 42.0$  kcal/mol and  $\phi(\text{EtOH}) = 0.68$ ) and eosin **86** ( $E_T = 45.5$  kcal/mol and  $\phi(\text{EtOH}) = 0.37$ ). An exploratory experiment on the *A/D*-cycloisomerization **40**  $\rightarrow$  **43** in the presence of Rose Bengal gratifyingly showed a considerably increased rate of the turnover (*cf.* [9], Fig. 19, p. 55). Three isosbestic points in the monitoring UV/VIS spectrum indicated a clean transformation, excluding the accumulation of an intermediate or of side-products.

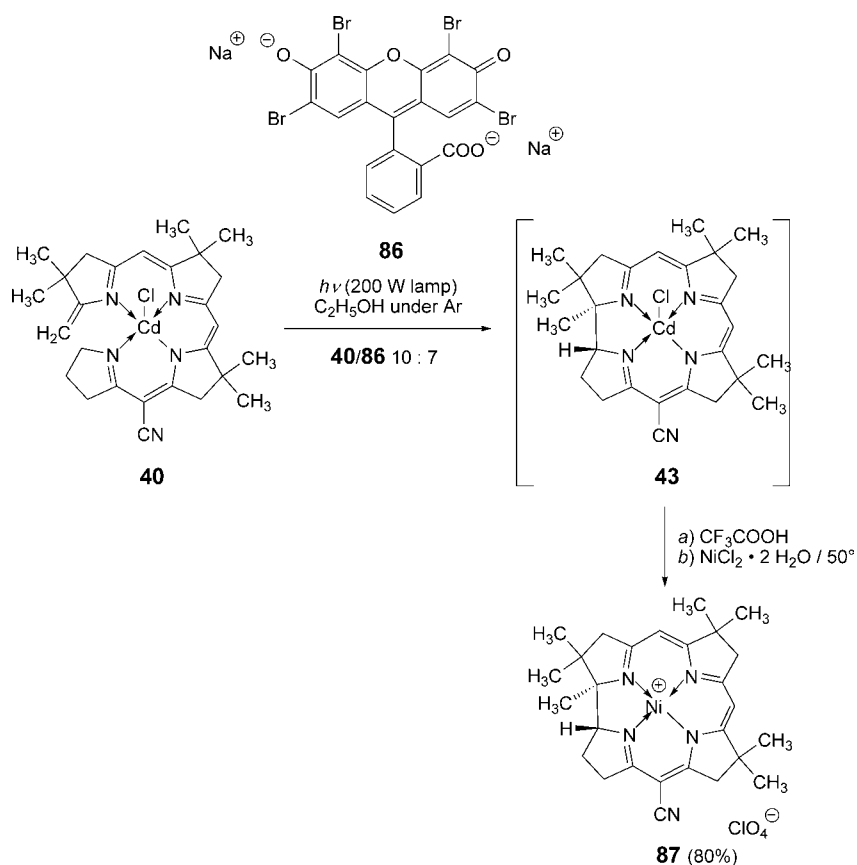


Fig. 32. Preparative photochemistry of  $Cd^{II}$ -secocorrinate **40** using eosin **86** as sensitizer, establishing the efficiency and the structural integrity of the sensitized cycloisomerization. The cyclization product **43** was characterized as  $Ni$  complex **87** [9].



To validate the transformation, a preparative experiment was performed with eosin as the sensitizer (Fig. 32). A solution of 0.74 equiv. of eosin and 1.0 equiv. of (chloro-Cd<sup>II</sup>)-secocorrinate **40** in EtOH was irradiated during 15 min with a W lamp, and the reaction product was isolated, purified, and characterized as the crystalline Ni<sup>II</sup>-corrin complex **38** (M = Ni). The product, obtained in 80% yield, was identified by direct comparison with authentic **38** (M = Ni). Again, the sensitizer accelerated the photochemical transformation without changing the structure of the product.

In other experiments with Rose Bengal, the amount of sensitizer added to a given concentration of reactant was increased from 0.03 equiv. to 1.4 equiv., and a plot typical for a sensitized reaction was observed (Fig. 33). Even relatively small amounts (3 mol-%) of Rose Bengal accelerated the photochemical transformation. This efficiency was remarkable in view of the low concentrations of substrate used in these experiments (secocorrinate concentration of  $1.40 \cdot 10^{-5}$  M).

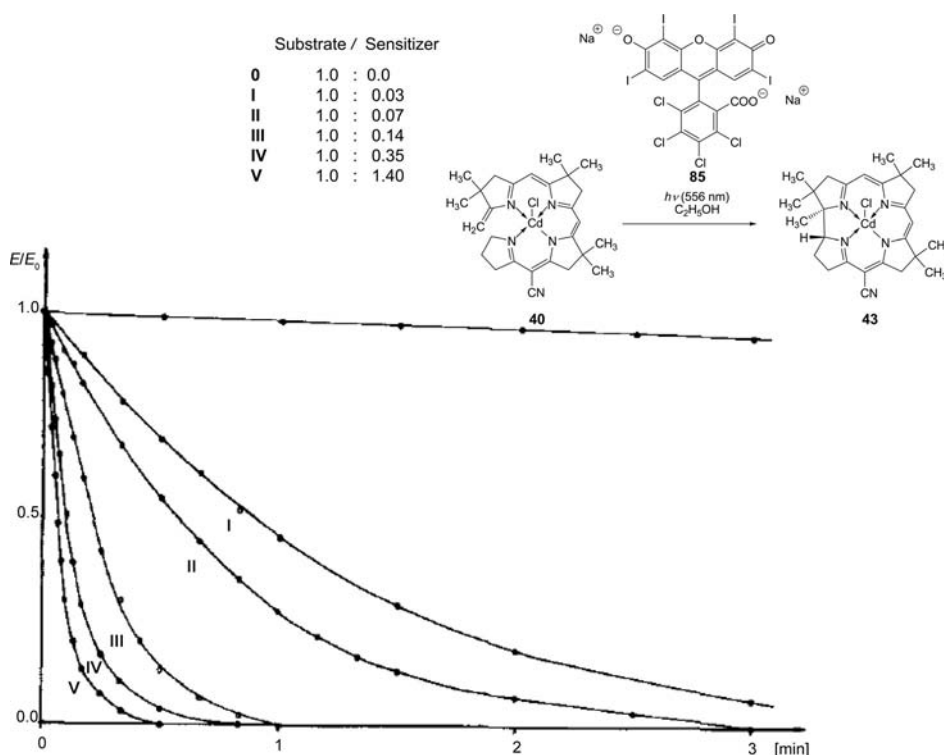


Fig. 33. Photochemical A  $\rightarrow$  D cyclization of Cd-A/D-secocorrinate **40** ( $1.40 \cdot 10^{-5}$  M) in the presence of increasing amounts of Rose Bengal (**85**; 0: 0 M; I:  $0.04 \cdot 10^{-5}$  M; II:  $0.098 \cdot 10^{-5}$  M; III:  $0.196 \cdot 10^{-5}$  M; IV:  $0.49 \cdot 10^{-5}$  M; V:  $1.96 \cdot 10^{-5}$  M) as sensitizer. Irradiation wavelength of 556 nm at the absorption maximum of **85** and at end absorption of **40**. Even at 3 mol-% sensitizer concentration (experiment I), a marked acceleration was observed [9].

Plotting the photochemical efficiency of the sensitized transformation (corrected for the variation of the irradiation intensity) as a function of the wavelength of irradiation gave an action spectrum clearly identifying Rose Bengal (**85**) as the chromophore responsible for the absorption of the photons that drive the reaction (Fig. 34). The coincidence between the absorption spectrum of the sensitizer **85** and the photochemical efficiency determined is convincing. The efficiency obtained at the absorption maximum is slightly too low; this is assumed to be due to the width at half maximum of 20 nm of the monochromator used for the irradiation. This value is dictated by the need for a sufficient photon intensity for the kinetic measurements. This experimental parameter automatically leads to the reduction of the efficiency near to, and at sharp, absorption maxima.

D.3. *Kinetic Characterization of the Sensitization of the A/D-Secocorrin → Corrin Cycloisomerization by the Reaction Product* [9]. Early in his kinetic studies on the mechanism of the A/D-secocorrin → corrin cycloisomerization, Niklaus Bühler [8], working with the Pd<sup>II</sup>-A/D-secocorrinate **20** (cf. Fig. 15), as well as with the (chloro-

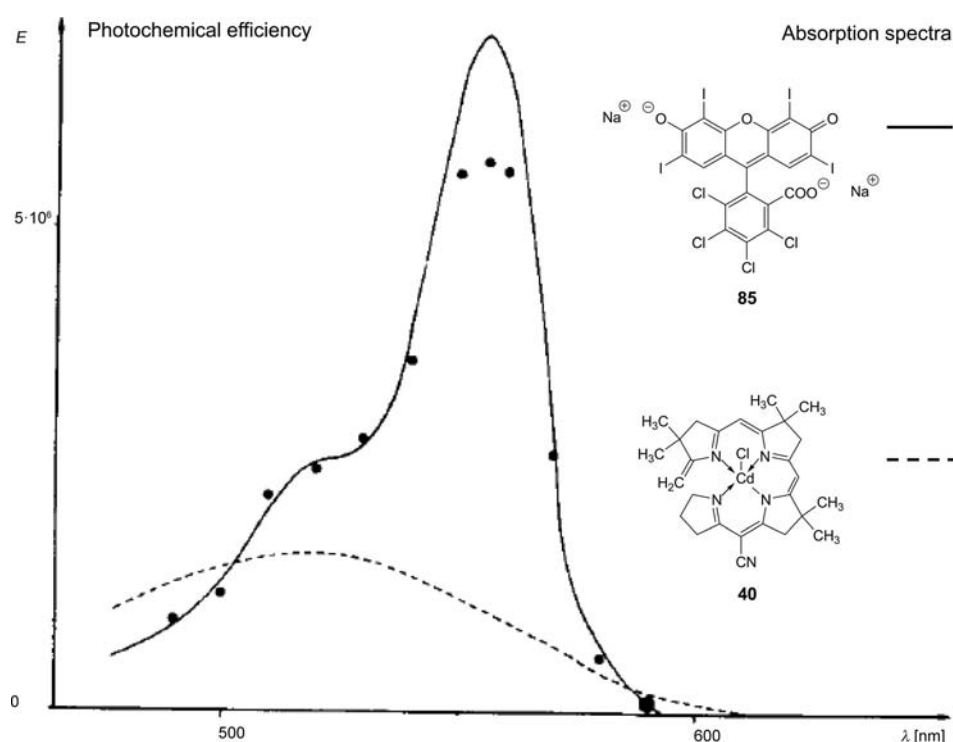


Fig. 34. The action spectrum of the photochemical A → D cyclization of Cd<sup>II</sup>-A/D-secocorrinate **40** ( $1.70 \cdot 10^{-5}$  M) in the presence of Rose Bengal (**85**,  $2.00 \cdot 10^{-5}$  M). The relative rate of the transformation at 590 nm was normalized to the absorption coefficient of **85** [9].

Zn)-*A/D*-secocorrinate **39** (cf. Fig. 16), had surprisingly observed that the photochemical reaction of the (chloro-Zn)-*A/D*-secocorrinate **39** showed – in marked contrast to the corresponding Pd<sup>II</sup> complex – an unexpected kinetic behavior. Plotting in such experiments conversion as a function of irradiation time, sigmoid curves typical of an autocatalytic process were observed (cf. [8], pp. 39–42). In follow-up studies by Reinhard Neier [9] in the chloro-Cd<sup>II</sup> series, the curve shown in Fig. 35 was obtained.

At the outset, the reaction proceeded very slowly by a process that might be either a correspondingly slow – but direct – photochemical transformation of the secocorrinate **40** to the corrinate **43** (as discussed above), or one sensitized by the complex **88** (see below, Sect. D.4.) traces of which might have been present in the medium. Once sufficient quantities of corrinate **43** are present, the product-sensitized process takes over. To confirm this assumption, the conversion **40** → **43** was studied as a function of

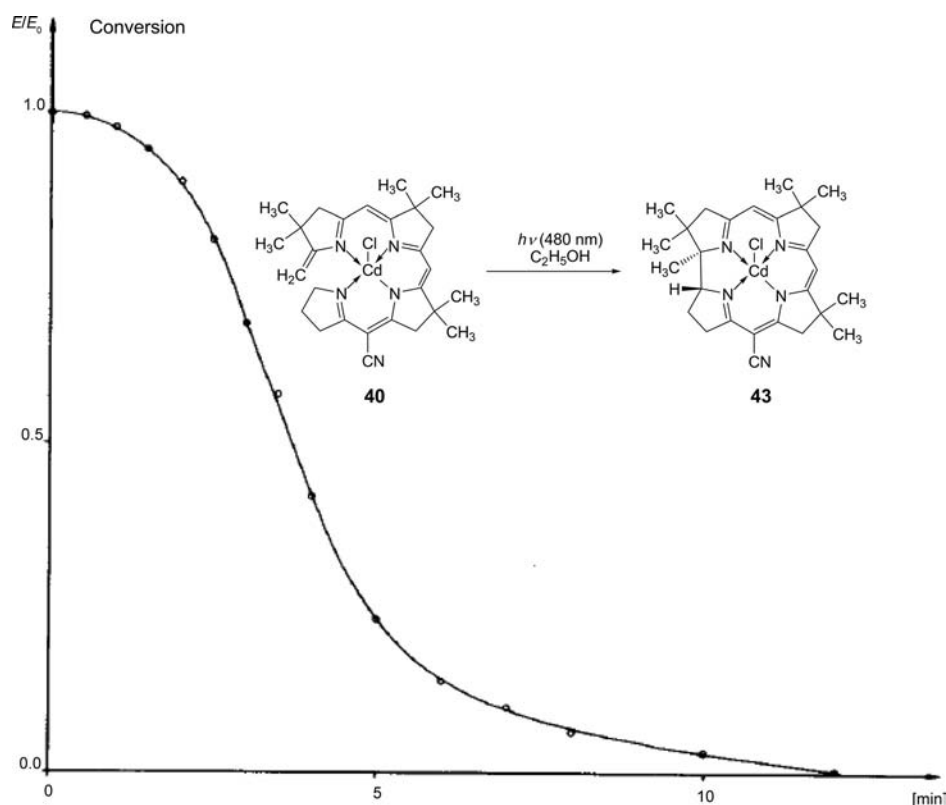


Fig. 35. The photochemical *A* → *D* cyclization of Cd<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrinate **40** ( $3.00 \cdot 10^{-5}$  M) in EtOH under strict exclusion of O<sub>2</sub>. Irradiated at 480 nm, corresponding to the absorption maximum of Cd-corrinate **43** [9]. The conversion vs. time is typical for an autocatalytic reaction [8][9].

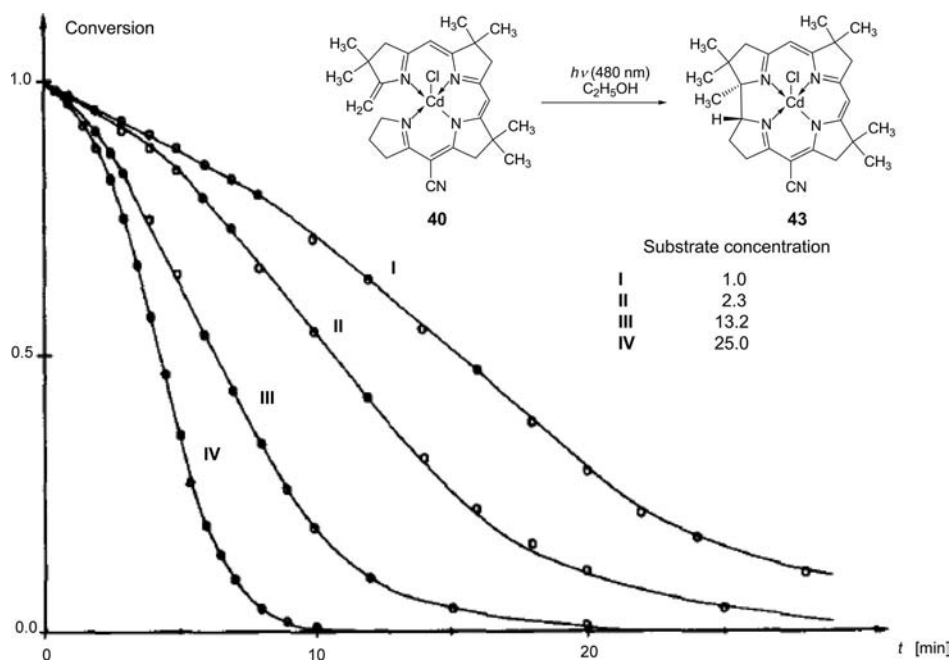


Fig. 36. The concentration dependence of the photochemical A → D cyclization of Cd<sup>II</sup>-A/D-secocorrinate **40** (I:  $0.60 \times 10^{-5}$  M; II:  $1.38 \times 10^{-5}$  M; III:  $7.92 \times 10^{-5}$  M; IV:  $15.0 \times 10^{-5}$  M) in EtOH. Irradiated at 480 nm, corresponding to the absorption maximum of corrinato **43** [9].

the initial substrate concentration (Fig. 36). Inset and efficiency of the product-sensitized process were shown to depend of this concentration. The effect of the sensitization by the reaction product can be clearly seen in the plots, as soon as roughly 25% of the substrate has been transformed to the product. The initial reaction rate also appears to be dependent on the substrate concentration, though less pronounced than the rate observed in the later part of the process (see also discussion below).

Analyzing and plotting the data as the inverse of the product concentration ( $1/[S]$ ) gives a linear plot, as expected for the transformation, except for the data referring to the start of the reaction, where product concentrations are correspondingly low (Fig. 37). Assuming a standard kinetic scheme for the product sensitization from the triplet state of the product **43**, the triplet lifetime,  $\tau_T$ , and the triplet quantum yield,  $\phi_T$ , can be deduced and were found to be  $1 \cdot 10^{-6}$  s and 7% [9], respectively.

Final confirmation of the product sensitization was obtained by measuring a full action spectrum of the rate of the reaction at 50% conversion (Fig. 38). For these experiments, the rates were followed using a high-pressure Xe lamp as light source, combined with diffraction grating monochromator with a half-width of 20 nm. The photochemical efficiency corrected for the irradiation variation was measured between 300 and 560 nm, following the essential absorption features of the secocorrinate

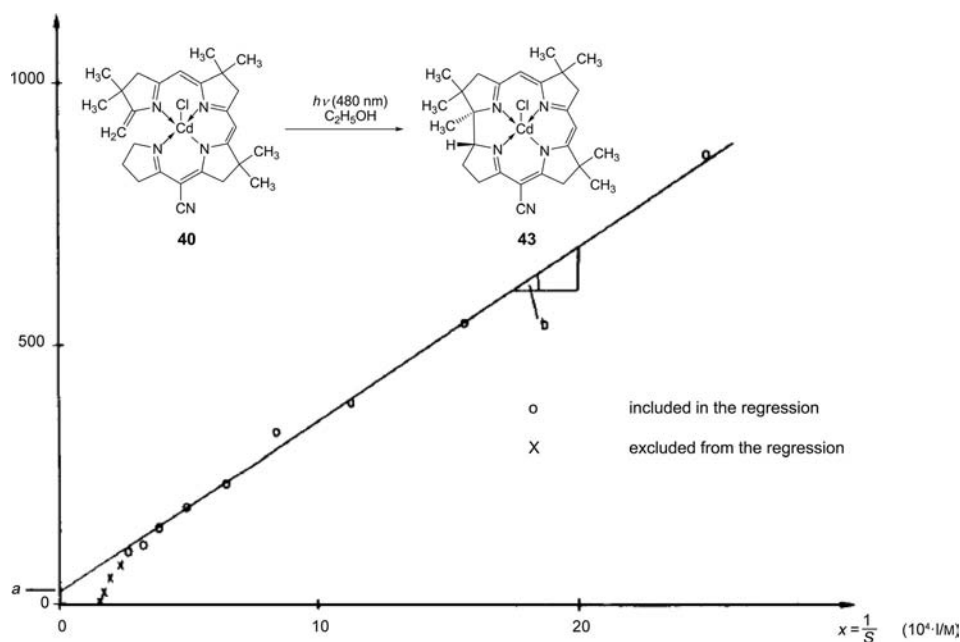


Fig. 37. Concentration dependence of the photochemical A → D cyclization of Cd<sup>II</sup>-A/D-secocorrinate **40** ( $5.69 \cdot 10^{-5}$  M) in EtOH. Irradiated at 480 nm. The high starting material **40**/product **43** ratios were excluded from the linear regression [9].

chromophore **40** and of the corrinate chromophore **43**. The photochemical efficiency was calibrated at 480 nm, *i.e.*, the wavelength that corresponds to the visible absorption maximum of the corrinate chromophore **43**. The action spectrum shown in Fig. 38 clearly identifies the corrinate chromophore of **43** as being responsible for the absorption of the photons that drive the photochemical transformation. The (chloro-Cd<sup>II</sup>)-corrinate **43** acts as efficient triplet sensitizer for its own formation. The interpretation implies that **40** for itself is photochemically much less efficient, or may be even completely unreactive. It must have a low, or very low, quantum yield of triplet formation, the reason being that the radiationless internal conversion of the excited singlet state of the secocorrinate **40** is fast. So fast, in fact, that the lifetime of the singlet state must be assumed to be too short to allow the system to undergo a constitutional transformation in this state. A much longer lifetime such as that of the corresponding triplet state is required for such a transformation to occur.

D.4. *Kinetic Characterization of the Sensitization by the 1-Cyano-A/D-secocorrin Complex **88** Lacking the Methylidene Group at Ring A* [9]. The studies discussed in Sect. D.2 and D.3 convincingly supported invoking product sensitization for the middle and later part of the photochemical transformation. However, the observations led to questions regarding the process or the processes operating at the start of the reaction. There are two plausible possibilities: either an unsensitized low-efficiency triplet

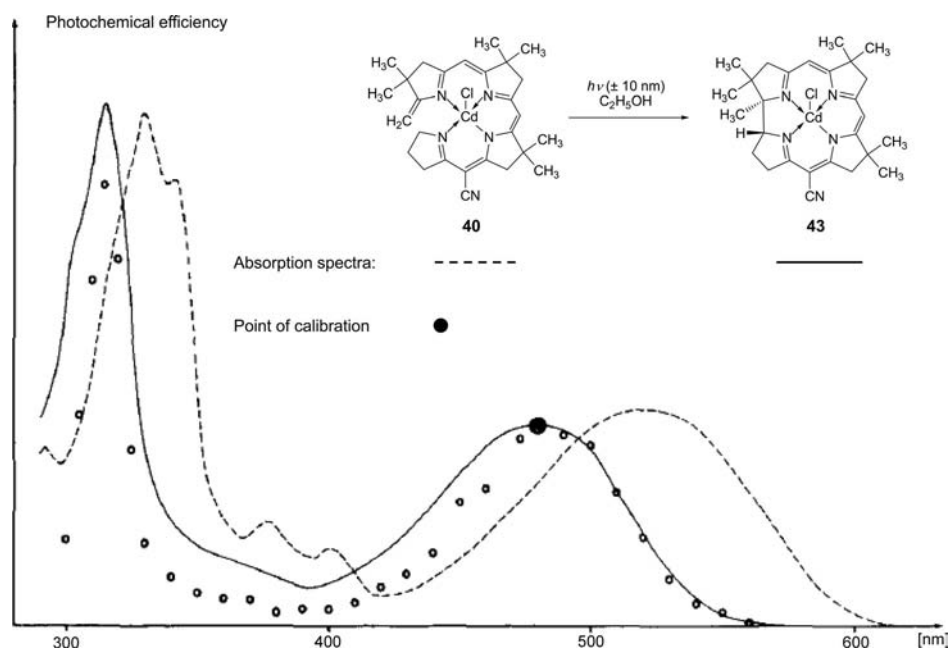


Fig. 38. Action spectrum of the photochemical A → D cyclization of Cd<sup>II</sup>-A/D-secocorrinate **40** ( $3.15 \cdot 10^{-5}$  M) to Cd<sup>II</sup>-corrinate **43**. For the wavelength with low absorption coefficients (ca. 400 nm) and/or low light intensity (below 340 nm), the concentration of the starting material was increased to  $4.54 \cdot 10^{-5}$  M. The relative rate of the transformation at 480 nm was normalized to the absorption coefficient of **43** [9].

reaction of the secocorrinate **40** takes place, or an impurity in the starting material functions as triplet sensitizer, inducing the formation of the product **43**, which then takes over as product-sensitized process. The candidate for such an impurity in **40** is the (chloro-Cd<sup>II</sup>)-1-cyano-A/D-secocorrinate **88** (Fig. 39), in which the methyldene group at ring A is protected as HCN adduct (see Sect. D.5). Such an adduct is the immediate preparative precursor of the Ni<sup>II</sup>-A/D-secocorrinate **19** (cf. Fig. 6), from which the chloro-Cd<sup>II</sup> complex **40** is prepared by decomplexation using CN<sup>-</sup> ions, followed by re-complexation with Cd<sup>II</sup> (cf. Fig. 16). Testing the rate of the conversion as a function of the amount of **88** present in the reaction medium clearly evidenced the capacity of this precursor to function as triplet sensitizer (Fig. 39). A kinetic analysis (cf. [9], pp. 64–67) provided for this sensitizer a triplet lifetime,  $\tau_T$ , of  $1.2 \cdot 10^{-5}$  s and a quantum yield,  $\phi_T$  of 1%. According to these data, the secocorrinate **88** forms its triplet less efficiently than the corrinate **43**, but this reduced efficiency is partly compensated by a much longer triplet lifetime. The properties are in accordance with the possibility that traces of the precursor **88** in the reaction medium may sensitize the reaction in the first phase of the photochemical transformation.

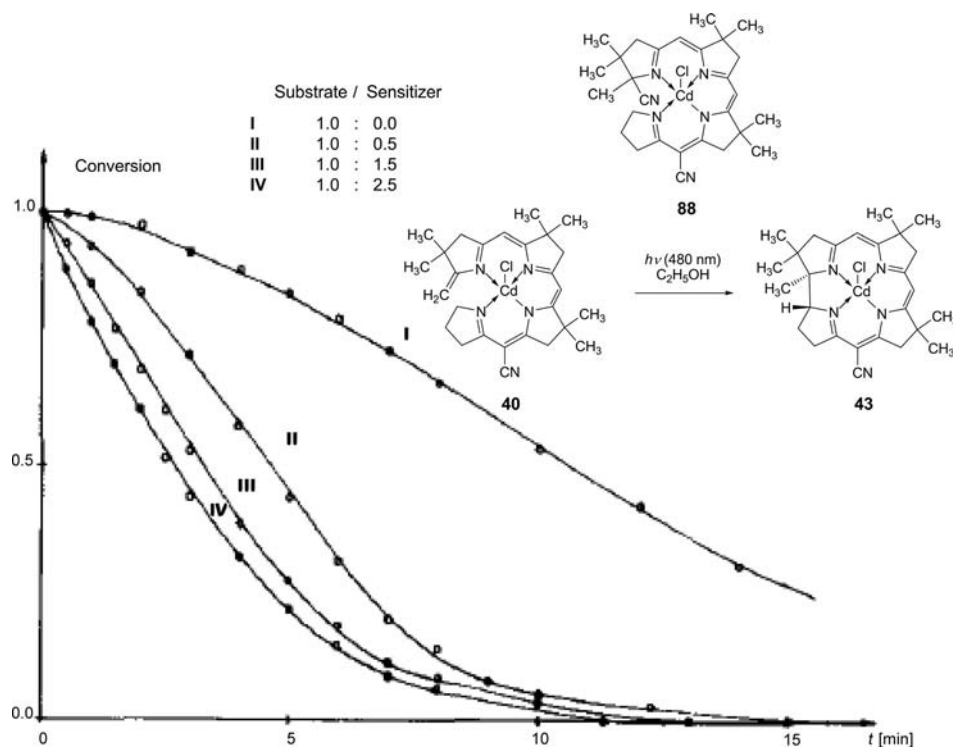


Fig. 39. The photochemical A → D cyclization of Cd<sup>II</sup>-A/D-secocorrinate **40** ( $1.30 \cdot 10^{-5}$  M) in the presence of increasing amounts of the 1-cyano-Cd<sup>II</sup>-A/D-secocorrinate **88** (I: 0 M; II:  $0.65 \cdot 10^{-5}$  M; III:  $1.95 \cdot 10^{-5}$  M; IV:  $3.25 \cdot 10^{-5}$  M) as sensitizer. Irradiated at 480 nm, corresponding to one of the absorption maxima of **88** [9].

Fig. 40 shows the action spectrum between 550 and 410 nm (maxima of the visible absorption of the two chromophores) of the sensitized reaction in a solution containing 88 mol-% of **88** relative to a  $1.3 \cdot 10^{-5}$  M solution of the secocorrinate **40**. The results convincingly revealed that the photochemical reaction is dependent on the photons absorbed by the precursor **88**. The slight differences between the photochemical efficiency and the absorption spectrum between 510 and 520 nm corresponds to the relatively large half-width (20 nm), which had to be used for the irradiation with the monochromator.

In a preparative experiment carried out to confirm the identity of the reaction (*cf.* [9], p. 151), the yield of cyclization product **43** (isolated and identified as the Ni<sup>II</sup> complex **38** (M=Ni)) was 79%. All these observations have been compatible with attributing to traces of the 'precursor complex' **88** the potential role of an 'initial' sensitizer in the photochemical conversion of Cd<sup>II</sup>-secocorrinate **40** to the corrinatate **43**.

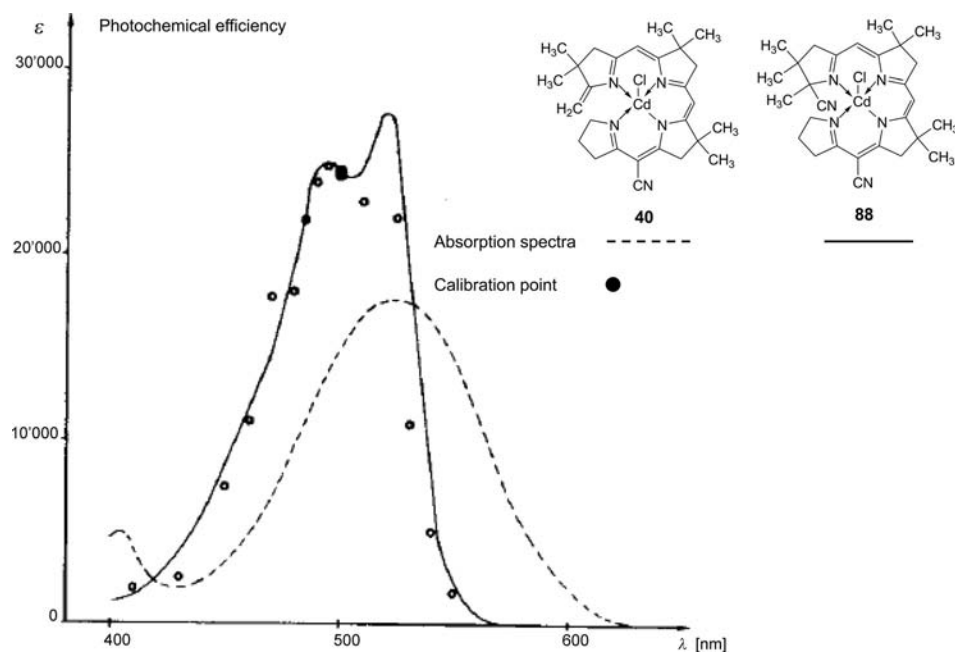


Fig. 40. Action spectrum of the photochemical A  $\rightarrow$  D cyclization of Cd<sup>II</sup>-A/D-secocorrinate **40** ( $1.30 \cdot 10^{-5}$  M) to Cd<sup>II</sup>-corrinate **43** sensitized by (chloro-Cd<sup>II</sup>)-1-cyano-A/D-secocorrinate **88** ( $1.15 \cdot 10^{-5}$  M, 88 mol-%). The relative rate of the transformation at 500 nm was normalized to the absorption coefficient of **88**. The difference between the absorption spectrum of **88** and the action spectrum is due to the width of the monochromatic irradiation [9].

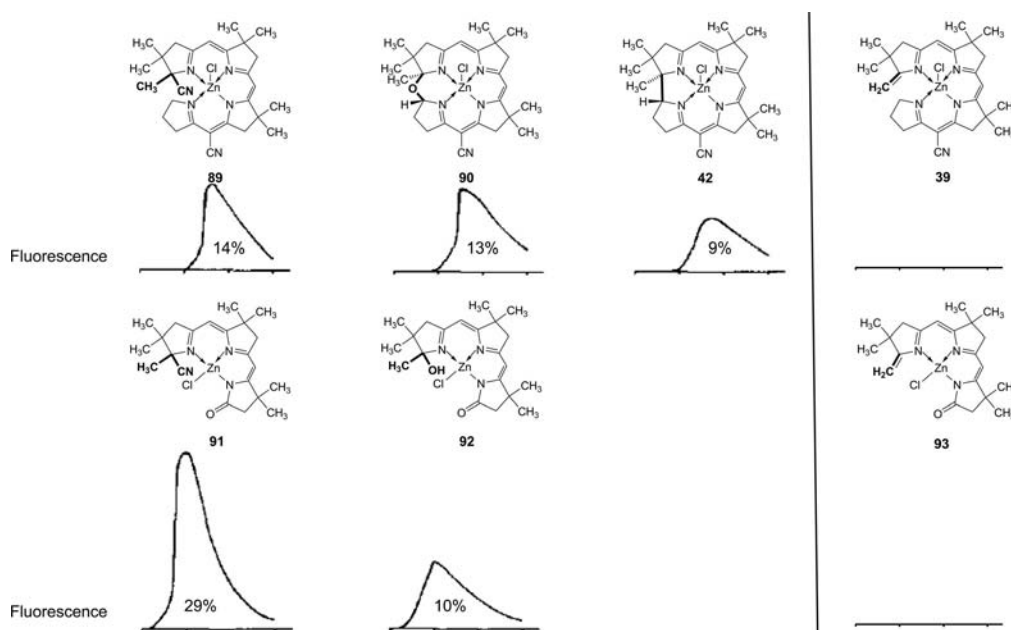
D.5. *Determination of the Lifetime and Quantum Yields, and Interpretation of the Kinetic and Photophysical Data.* As first mentioned in [65], there is a consistent empirical correlation between the *photoactivity* of the secocorrin complexes and the observed *fluorescence* of the corresponding ring-closed corrin complexes. All of the closed-shell metal complexes of the A/D-secocorrin containing the exocyclic methylidene group do *not* show fluorescence, whereas the corresponding complexes of the corresponding corrin and of the 1-cyano-A/D-secocorrin do. Non-fluorescence correlates with the presence of an exocyclic methylidene C=C bond in the chromophore system.

A singlet lifetime (=1/sum of all deactivation processes) has to be in the order of  $10^{-9}$  s in order to allow fluorescence to be observed. The photophysical data of the sensitizers **43** and **88** allow assessment of the rate constants for the singlet–triplet intersystem-crossing processes ( $k_{\text{ISC}}(\mathbf{43}) = 1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  and  $k_{\text{ISC}}(\mathbf{88}) = 7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ). The singlet  $\rightarrow$  triplet intersystem crossing can compete efficiently with fluorescence, if the singlet lifetime is in the order of  $10^{-9}$  s. When no fluorescence can be observed, the lifetime of the singlet state must be considerably lower than the limit of  $10^{-9}$  s as deduced from our kinetic studies.



To reinforce this correlation, we studied the fluorescence of a series of metal complexes of structurally related chromophore systems either containing or missing an exocyclic methylenide group (*Fig. 41*). An additional motivation for these studies were the results reported in the literature for much simpler systems, where the presence of a ‘free rotor’ – a term coined by *Howard Zimmerman* [89–93] – was associated with efficient photophysical deactivation processes [82d]<sup>33</sup>.

Both the (chloro- $\text{Cd}^{\text{II}}$ )-1-cyano-*A/D*-secocorrinate **88** and the corresponding chloro- $\text{Zn}^{\text{II}}$  complex **89** (*cf.* [9], p.122) showed a relatively intense fluorescence (*Fig. 41*). The correlation between the photophysical and photochemical properties, and the ligand structure were experimentally established for the chloro- $\text{Cd}^{\text{II}}$  complexes, but the correlation may hold for the  $\text{Zn}^{\text{II}}$  complexes as well. The two macrocycles, the  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -corrin complex **42** and the oxa-bridged  $\text{Zn}^{\text{II}}$  complex **90**, the latter obtained electrochemically by *Kräutler* [69][70], displayed fluorescence with a quantum yield,  $\phi$ ,



*Fig. 41. Corrected fluorescence spectra of corrinoid  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -complexes **89**, **90**, and **42**, and of the lower homolog **91** and **92**. In contrast to these five complexes, no emission could be detected for the (chloro- $\text{Zn}^{\text{II}}$ )-*A/D*-secocorrinate **39** and the lower homolog **93**, both containing an exocyclic methylenide group as a ‘free rotor’. The synthesis of the tricyclic homologs is described in [9], pp. 127–135) and that of  $\text{Zn}$  complex **93** in [70].*

<sup>33</sup>) In recent years, fluorescent molecular rotors have been used to monitor viscosity changes in cellular fluids [94–97].

of 9 and 13%, respectively. For comparison,  $\phi$  of the fluorescence of the Zn complex **89** is 14%. Under identical experimental conditions, no fluorescence could be detected for the Zn<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrin complex **39**. In view of the sensitivity of the instrument, a hypothetical fluorescence from the first excited singlet S<sub>1</sub> of the secocorrinate **39** may have a value  $\phi$  of at least 10<sup>2</sup>, probably 10<sup>3</sup> times smaller than the  $\phi$  value observed for the other complexes.

Extending the study to complexes of smaller ligands, Zn<sup>II</sup> complexes of an analogous series of ligands containing only three N-centers and a chromophore of reduced length were synthesized [9]. As in the case of the larger chromophores, the dichloro-Zn complex of the tricyclic ligand **93** containing a methyldene group did not show any fluorescence, at least not to the limit of detection. In contrast, the two dichloro-Zn complexes **91** and **92**, in which the methyldene group is masked by added HCN and H<sub>2</sub>O, respectively, exhibited intensive fluorescence with quantum yields of 10 and 29%, respectively. These observations corroborate the notion that the absence of fluorescence intimately depends on the presence of the exocyclic methyldene group. The rigidity of the chromophore imposed by macrocyclization seems to have only a marginal influence on the fluorescence quantum yield. It is the exocyclic methyldene group (formally a ‘free rotor’) that may massively reduce the lifetime of the singlet state S<sub>1</sub>.

The mechanistic scheme, which is in accordance with the kinetic studies and supported by the photophysical and photochemical behavior of the studied chromophores in the chloro-Cd<sup>II</sup> series, is depicted in *Fig. 42*. The structure change in the photochemical ring closure **40** → **43** takes off from the triplet state T<sub>1</sub> (*i.e.*, **40**) of the Cd<sup>II</sup>-secocorrinate which is efficiently transformed into the Cd<sup>II</sup>-corrinate ground-state S<sub>0</sub> (**43**) *via* a process that involves intersystem crossing, followed by – or concomitant with – the two steps deduced from the *Woodward–Hofmann* analysis for the initially envisaged cycloisomerization. The experimental quantum yield,  $\phi$ , for the overall process is 0.4 (*cf.* [9], pp. 55–60; deduced from sensitization experiments). As the intersystem-crossing efficiency from the first excited state S<sub>1</sub>(**40**) of the secocorrinate reactant to the triplet state T<sub>1</sub>(**40**) is negligible, the latter has to be populated by sensitization. To rationalize the lack of efficiency of the intersystem crossing S<sub>1</sub>(**40**) to T<sub>1</sub>(**40**), an extremely efficient radiationless deactivation of S<sub>1</sub>(**40**) of the secocorrinate chromophore had to be invoked. The fluorescence studies were compatible with the notion that the deactivation of S<sub>1</sub>(**40**) by internal conversion back to the ground state is fast enough to suppress the fluorescence of this chromophore, therefore, the triplet state T<sub>1</sub>(**40**) will not be reached directly from the excited singlet. On the other hand, the radiationless deactivation of the singlet state S<sub>1</sub>(**43**) of the product **43** is slower, fluorescence can be observed, and S<sub>1</sub>(**43**) is capable to reach T<sub>1</sub>(**43**). This empirical correlation follows and extends the logic proposed by *Gardiner* and *Thomson* in his luminescence studies [65]. Following this argument, the fluorescence studies replace the detailed characterization of the rates and the determination of the quantum yields of the different deactivation processes.

*Fig. 43* adds the photophysical data of the chloro-Cd<sup>II</sup> complex **88** to those of the complexes **40** and **43** given in *Fig. 42* (*cf.* [9], Sect. II). All three complexes possess similar lifetimes for the singlet S<sub>1</sub> and the triplet T<sub>1</sub> state: lifetimes for S<sub>1</sub> are in the ns range, roughly 10 · 10<sup>-9</sup> s, whereas the lifetimes for T<sub>1</sub> are in the μs range between 5 · 10<sup>-7</sup> and 1 · 10<sup>-5</sup> s. The secocorrinate **40** with the exocyclic methyldene group must

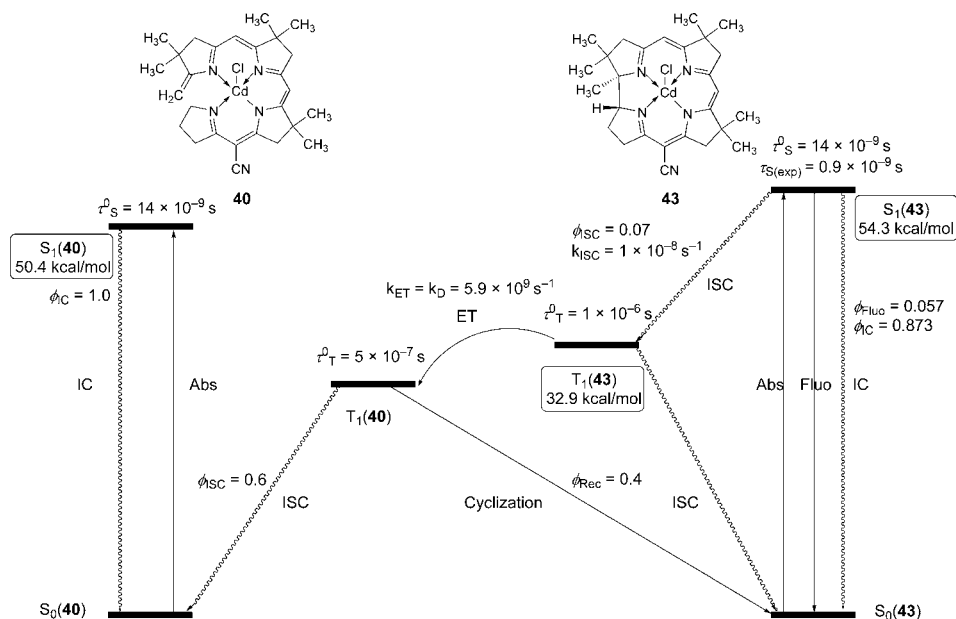


Fig. 42. The Jablonski diagram for (chloro-Cd<sup>II</sup>)-A/D-secocorrinate **40** and its cyclization product **43**. The intersystem crossing between  $S_1(40)$  to  $T_1(40)$  is omitted. Relative energies of singlet and triplet states are deduced from absorption spectra (see also [65]), lifetimes, and quantum yields from kinetic data. The  $T_1$  energy for **40** was estimated by assuming the same energy difference between  $S_1$  and  $T_1$  as that reported for **43** in [65]. As no fluorescence and no  $S_1$ -to- $T_1$  intersystem crossing has been observed for **40**, the quantum yield for the internal conversion,  $\phi_{IC}$ , has been set as 1.00. The quantum yield of the intersystem crossing from  $T_1$  to  $S_0$  in **40** was deduced by assuming that  $T_1$  can undergo only two competing processes: ring closure with  $\phi_{Rec}$  of 0.4 and ISC with  $\phi_{ISC}$  of 0.6. Abbreviations: Abs, Absorption; Fluo, Fluorescence; IC, internal conversion; ISC, intersystem crossing; and ET, energy transfer or triplet sensitization (cf. [9], p. 21).

have a rate for non-radiative internal conversion that is at least by a factor of 100 greater than the rate of the radiative decay. The two complexes without the exocyclic methyldene group, *i.e.*, **43** and **88**, still show an efficient internal conversion, quantum efficiencies are 87 and 71%, respectively. However, the rate for the thermal non-radiative deactivation in both systems is such that the competing processes, fluorescence and the singlet  $\rightarrow$  triplet transition, can be observed: the quantum yields for the fluorescence are 5.7 and 28%, respectively, and the quantum yields for the intersystem crossing 7 and 1%. As a consequence, the secocorrin complex **40** can reach its reactive  $T_1$  state only *via* triplet sensitization, *e.g.*, from the excited state of the product **43**, the triplet lifetime of which is long enough so that a diffusion-controlled energy transfer yields sufficient quantities of  $T_1(40)$ . With the quantum yield of 0.4, the overall process is still reasonably efficient.

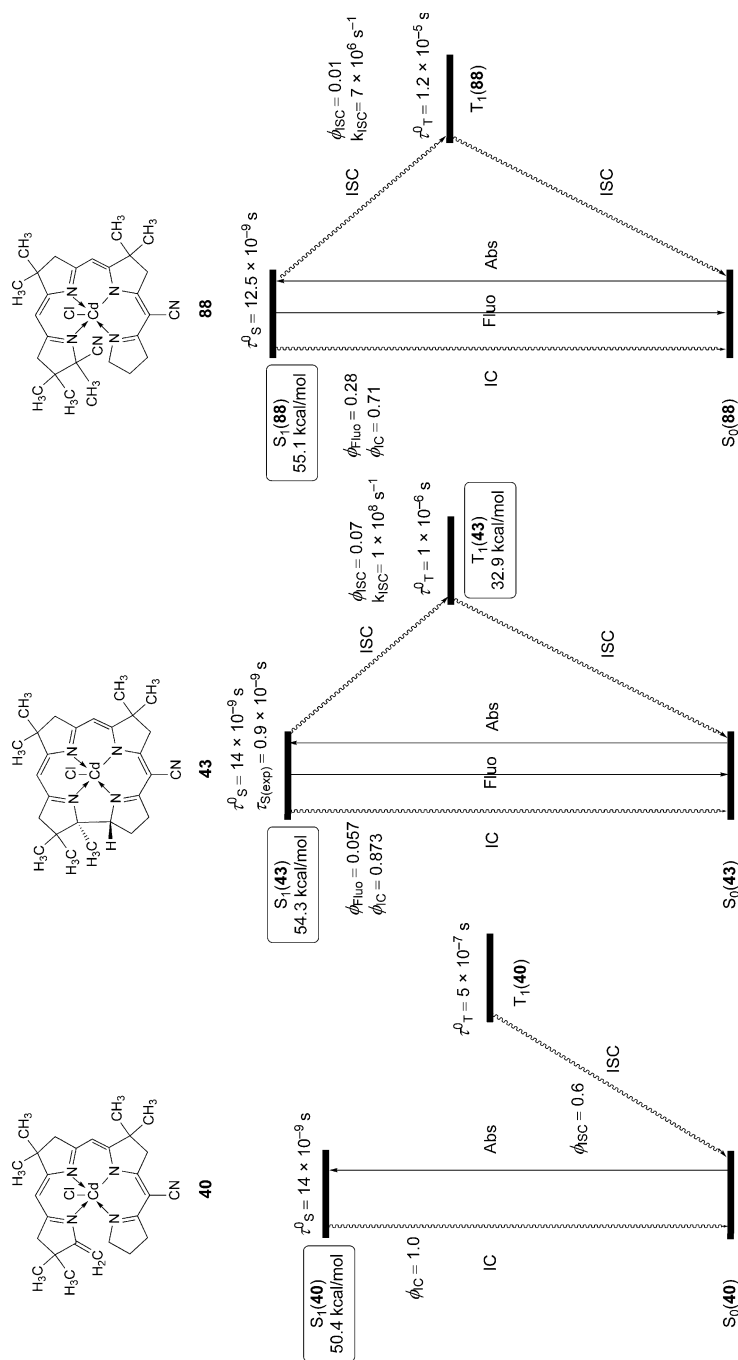


Fig. 43. Summary of photochemical and photophysical data of the chloro-Cd<sup>II</sup> complexes **40**, **43**, and **88** (see also caption of Fig. 42). The  $T_1$  energies for **40** and **88** were estimated by assuming the same  $S_1$ -to- $T_1$  energy difference as that reported in [65].

As discussed in *Sect. D.I.2*, the first step of the photochemical  $A \rightarrow D$  cycloisomerization, the *sigmatropic*  $1 \rightarrow 16$  *H-shift*, has to overcome a rate-determining thermal activation barrier. The chromophore must be photochemically activated so as to reach the energy surface of the excited state making the shift feasible. The involved energy barrier is assumed to occur on the surface of the  $T_1$  state leading to a biradical. Under the assumption that this biradical still is a triplet, an intersystem crossing has to occur before the exothermic *antarafacial*  $1 \rightarrow 15$  *electrocyclization* can take place. The triplet character of the reaction assigns to the postulated biradical the status of an intermediate. The high quantum yield for the overall process from  $T_1$  ( $\phi_T=0.4$ ) is an indication for the efficiency and the thermodynamic driving force for the second step in this cycloisomerization.

**D.6. Testing the ‘Free-Rotor’ Hypothesis with a Stereoselectively Monodeuterated (Chloro- $Cd^{II}$ )-secocorrin Complex** [9]. As repeatedly mentioned above, the thermal deactivation by internal conversion in the (chloro- $Cd$ )-*A/D*-secocorrinate **40** is extremely fast, a finding empirically correlating with an exocyclic methyldene group at ring *A* as a part of the chromophore system. If the mode of relaxation leading to the efficient internal conversion were due to the rotation around this methyldene  $C=C$  bond axis (‘free rotor’), it should be possible to observe such a process experimentally, provided a *D* label could be introduced diastereoselectively at the exocyclic methyldene  $C=C$  bond. Our attempts to accomplish this led to the three-step procedure outlined in *Figs. 44* and *45*. The results, as far they could be reached in this study, are compiled in *Fig. 46*.

Diastereoselective iodination of the  $Ni^{II}$ -secocorrin complex **19** to the *endo*-diastereoisomer **94** was accomplished with NIS at  $-90^\circ$ . Performing or quenching the reaction at higher temperatures gave mixtures of the two diastereoisomeric iodo compounds **94** and **95**; they were separable by careful crystallization. The two diastereoisomers could be reduced with  $Ph_3SnD$  in good yield to give a mixture of the two diastereoisomers in a ratio of 4:1 in favor of the *endo*-isomer **96**. The electrochemically reductive deuteration of the *endo*-iodo compound **94** led to the *endo*-isomer **96** (carried out by *Bernhard Kräutler* [69][70]). The *exo*-isomer **97** could be isolated (though in unsatisfactory yield) by reducing the *exo*-iodo compound **95** electrochemically in the presence of  $D_3CCOOD$ . The final exchange of the coordinating  $Ni$  by  $Cd$  ion was the experimentally most delicate task of all, because the stereoisomerization of the label had to be suppressed, and, at the same time, irradiation by daylight had to be avoided. Eventually, a procedure was elaborated, avoiding protic solvents and working in the dark, that allowed isolation of diastereoselectively deuterated (chloro- $Cd^{II}$ )-secocorrinate **98** with (*D*)*endo*/(*D*)*exo* ratios around 2:1 (*Fig. 45*).

Would diastereoisomerization at the methyldene group take place when the monodeuterated (chloro- $Cd^{II}$ )-*A/D*-secocorrinate **98** is irradiated with visible light in a *non-degassed* solution?

In a first experiment, a sample of **98** the  $^1H$ -NMR spectrum (recorded in the dark) of which showed *endo*-*D*-labelling with an (*D*)*endo*/(*D*)*exo* ratio of 1,9:1 (*Fig. 45, a* and *b*) was irradiated with visible light in *non-degassed*  $CDCl_3$  for 2 h. The treatment did not discernibly change the ratio between the two  $^1H$ -NMR signals assigned to the *exo*- and *endo*-*H*-atoms of the methyldene  $C=C$  bond. Had the solution been degassed

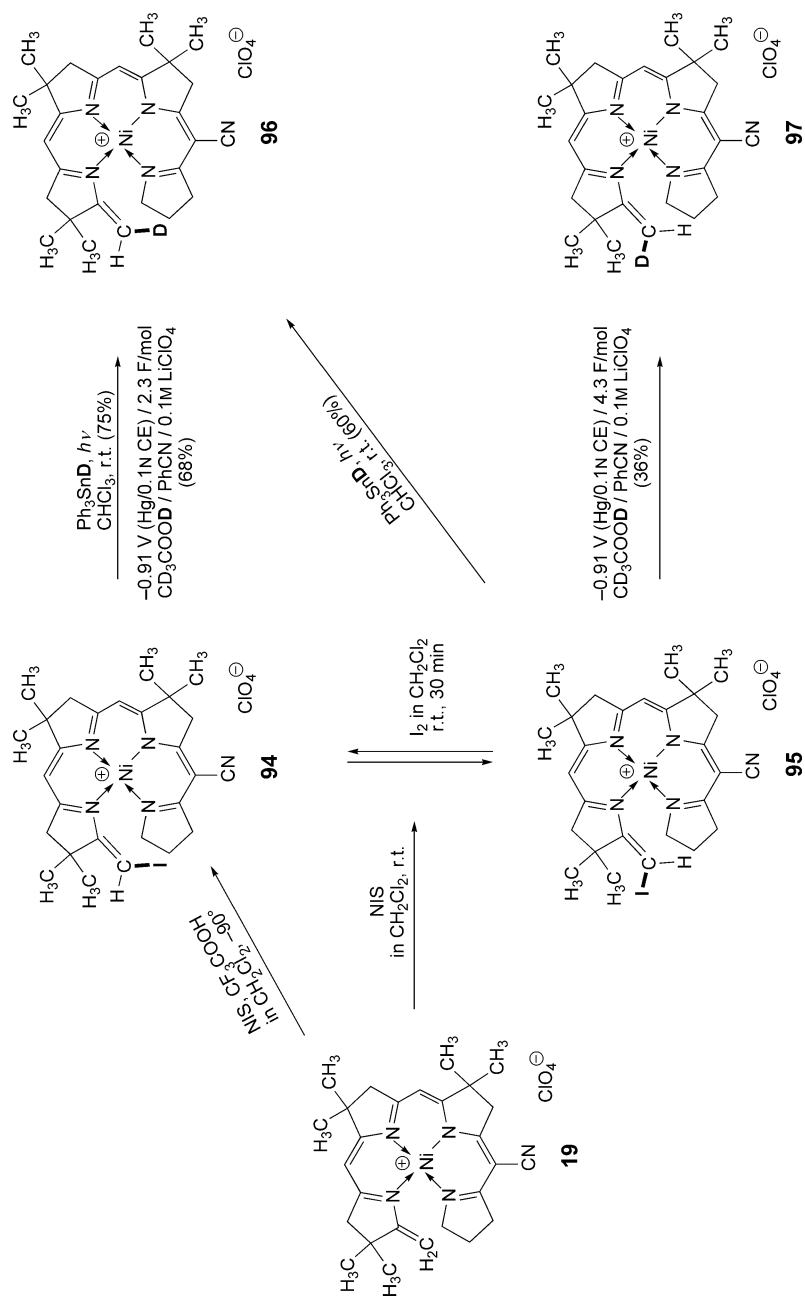


Fig. 44. Preparation of the diastereoisomeric monodeuterio Ni<sup>II</sup>-A/D-secocorrinates **96** and **97** from the diastereoisomeric Ni<sup>II</sup>-20-iodo-A/D-secocorrinates **94** and **95**, respectively, using either reduction with Ph<sub>3</sub>SnD or electrochemical reduction [9]

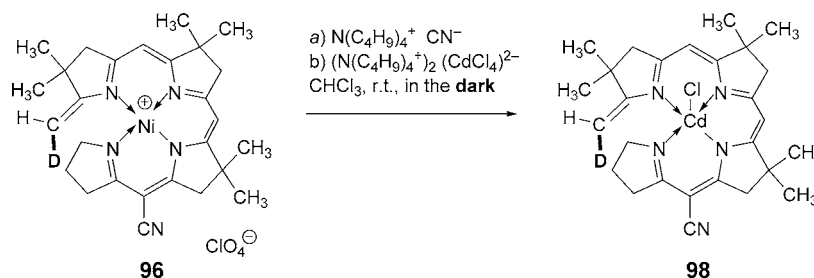


Fig. 45. Exchange of Ni by Cd in the monodeuterated endo-A/D-(D)secocorrin ligand of **97** in non-degassed solution in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as non-protic solvent in the dark [9]

in this treatment, it would have led to complete cyclization. The experiment was repeated, giving a similar result [9]. The non-radiative internal conversion of the singlet state of **98** does not seem to equilibrate the ratio between the two diastereoisomerically labelled components. Unfortunately, resolution and intensities of the NMR data, on which the conclusion is based, are less than satisfactory.

The pathway by which the deactivation of the singlet state occurs remains elusive; it may occur *via* a twisting or a pyramidalization of the methylidene structure.

**D.7. Comparison of the Photophysical Behavior of the Cd- and Zn-A/D-Secocorrinates with the Pd-Corrinate Based on the Results of the Thomson and Quinkert Groups.** Empirically, two classes of A/D-secocorrin metal complexes had been identified (Fig. 22). (Chloro-Cd)- and (chloro-Zn)-A/D-secocorrinates belong to the class of fast-cyclizing complexes, of which the photochemical  $A \rightarrow D$  cyclization is  $\text{O}_2$ -sensitive. The conclusions reported in Sect. D.5 refer exclusively to this type of complexes. The  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -A/D-secocorrinates belong to the class of complexes showing slow cyclization that is essentially  $\text{O}_2$ -unsensitive. Quinkert and Syldatk [64] determined the quantum yield of the cyclization of the  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -A/D-secocorrinate **20** in  $\text{CHCl}_3$  to be exceedingly low (0.008 at  $20^\circ$ , approaching zero at low temperatures), and they furthermore showed that, in contrast to the corresponding corrin complexes, no luminescence from A/D-secocorrin complexes with metal ions such as  $\text{Pd}^{\text{II}}$  and Zn could be observed. Gardiner and Thomson [65] at the University of East Anglia carried out a systematic study on the luminescence properties of the whole series of synthetic secocorrin and corrin complexes. Their studies revealed ‘a striking parallel between those closed ring metal corrins which display corrin luminescence and those secocorrins which undergo facile photocyclization’. The long-wavelength absorption of the  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -A/D-secocorrinate complex in MeOH/EtOH mixtures corresponds to  $S_1$  energy of 62.2 kcal/mol. The emission spectrum of an aerated solution at room temperature showed a broad emission at an energy of 59.7 kcal/mol. This emission could not be observed any more when the solutions were degassed. A  $T_1$  emission at 49.7 kcal/mol exhibited a pronounced vibrational fine structure, when the spectra was recorded at 77 K. A tentative interpretation of these results attributes the capacity of the Pd-secocorrinate to cyclize to the fact that this complex has an efficient intersystem crossing from the  $S_1$  to the  $T_1$  state due to the heavy-atom effect of Pd. However, Pd accelerates also the intersystem crossing deactivating the  $T_1$  state to the ground state. Despite of this, the

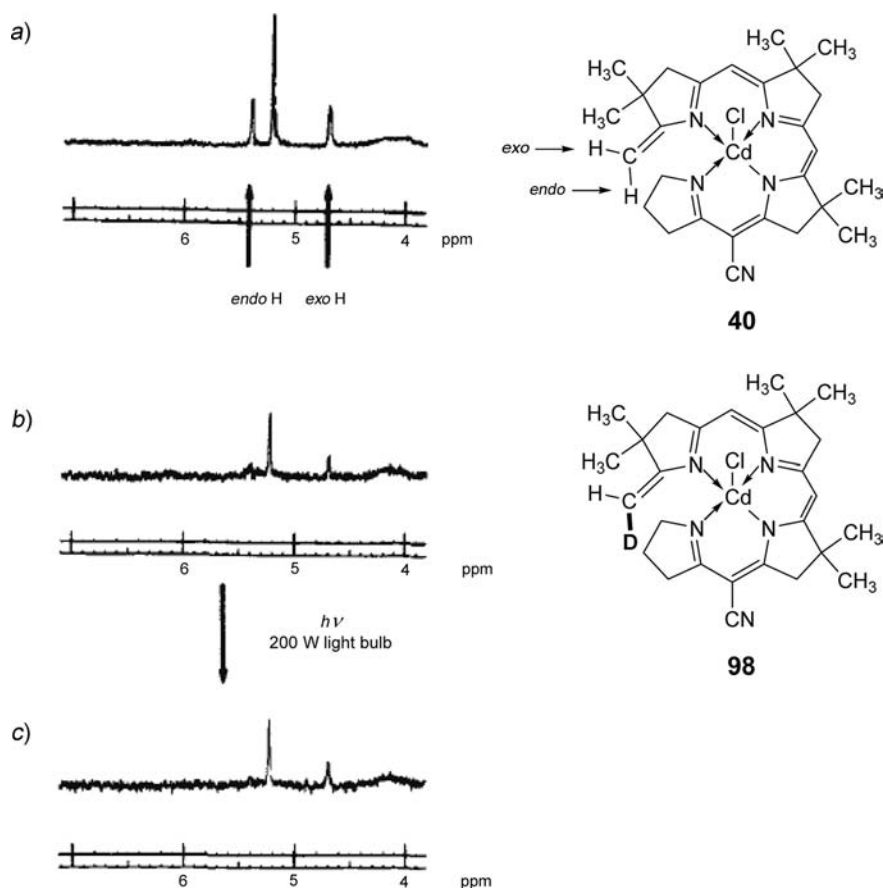


Fig. 46. Excerpts from the  $^1\text{H-NMR}$  spectra (between 4 and 7 ppm) of the protio- and the (chloro- $\text{Cd}^{\text{II}}$ )-monodeuterio-*A/D*-secocorrinate **40** and **98**, respectively, as observed in one of the two 'free-rotor experiments' (irradiation of **98** with visible light in non-degassed non-protic solution; cf. [9], p. 35). a) Spectrum of the protio-*A/D*-secocorrinate **40**; signals of *endo*- and the *exo*-H-atoms of the methylenic group [9]. b) Spectrum of the (mainly) *endo*-monodeuterated *A/D*-secocorrinate **98**, prepared in the dark by the method depicted in Fig. 44. (D)*endo*/(D)*exo* ca. 8:3. c) The spectrum of **98** after irradiation with a 200-W lightbulb in the absence of a sensitizer.

lifetime of the  $T_1$  state seems sufficient to allow the photocycloisomerization to occur. Even the presence of  $\text{O}_2$ , which quenches the  $T_1$  state *via* an energy transfer, does not totally suppress the photochemical reactivity. In view of the results reported in Sects. D.5 and D.6, the efficiency of the intersystem crossing must be at least comparable to the deactivation by the 'free-rotor effect'. Hence, even in the cases of the slow reacting complexes the different processes influencing the photochemical reaction have to be finely balanced to allow photocycloisomerization.



Another important conclusion reached by *Gardiner* and *Thomson* refers to the finding that  $\text{Co}^{\text{III}}$ -,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -, and  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -*A/D*-secocorrin complexes do not undergo the photochemical  $A \rightarrow D$  cycloisomerization, because ‘*the presence of low-lying metal d-states quenches both the emission of the corrin chromophore and the photochemical ring closure of secocorrin*’ [65].

The mechanistic studies on the  $A \rightarrow D$  cycloisomerization of *A/D*-secocorrin complexes reveal an extensive complexity associated with this extraordinary reaction. Depending on the nature of the central metal ion, different factors limit or even inhibit the transformation. The common feature of the transformation of all photochemically active secocorrinates is the compulsory passage through the  $T_1$  state of the starting material undergoing the crucial H-shift. The radiationless internal conversion of the excited singlet state of the secocorrinate **40** is too fast for allowing the system to undergo such a complex constitutional transformation in the singlet state. The difference between the open-shell and the closed-shell complexes lies in the efficiency of the intersystem crossing between the  $S_1$  and the  $T_1$  state. For the open-shell complexes containing a heavy atom of the second or the third row of the d elements, the balance between the different competing deactivation processes allows an inefficient population of the  $T_1$  state, which is independent of  $\text{O}_2$  in the solution. For the metal complexes of the first row of the d elements, the  $T_1$  state is quenched and, therefore, no reaction takes place. For the closed-shell metal complexes, the intersystem-crossing efficiency is lower. The internal conversion thermally deactivating the  $S_1$ -state due to the ‘free-rotor effect’ of the exocyclic methylenidene group competes with the crucial intersystem crossing and thereby quenches it. The  $T_1$  state for these metal complexes has to be populated by triplet sensitization. These photochemical transformations are  $\text{O}_2$ -sensitive. Despite the intricacies of the overall process, the efficiency of this indirect pathway is higher than for the direct pathway for the open-shell metal complexes. As a consequence of the mechanistic studies, the status of an intermediate can be attributed to the elusive biradical intermediate which had been at the center of the initial mechanistic hypothesis that eventually led to the photochemical variant of the synthesis of vitamin  $\text{B}_{12}$ .

#### Experimenteller Teil

Die Organisation entspricht der Reihenfolge der *Kap.* und *Figuren* im allg. Teil. Es gelten die im *Exper. Teil* des *Teils II* dieser Reihe [2] gemachten allgemeinen Angaben (inkl. Abkürzungen). Insbesondere gilt: UV/VIS-Spektren sind generell in EtOH, IR-Spektren in  $\text{CHCl}_3$ , und NMR-Spektren (sämtliche sind  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, meist 100 MHz) in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen, sofern nicht anders vermerkt. HV: Hochvakuum, WV: Wasserstrahlvakuum, RV: Rotationsverdampfer, DC: Dünnschichtchromatographie, Rf: Rückfluss. Über detaillierte Angaben zur Qualität und Herkunft von verwendeten Reagentien und Lsgm. vgl. [5], S. 48–50. Zur Entgasung von Reaktionslg. vgl. *Fussnote 34*.

**Chapt. B: Reaktionen in Fig. 5.** – *Herstellung des bicyclischen Lactams 4* [16][6]. **7** → **8**: 500 mg (3,29 mmol) Cyano-Addukt **5** (vgl. *Teil II* [2], dort Fig. 16). und 732 mg (3,29 mmol) fein pulverisiertes  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  wurden während 2 h unter  $\text{N}_2$  in 25 ml THF unter Rf erhitzt. Nach Filtration des Gemisches durch *Celite*, Waschen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Einengen i. RV löste man den farblosen Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und filtrierte durch 5 g Kieselgel mit AcOEt als Eluiermittel. Das Filtrat kristallisierte beim Absaugen des Lsgm. aus. Trocknen i. HV ergab 517 mg farbloses Rohprodukt, das man aus AcOEt/Cyclohexan kristallisierte. Die erste Kristallisation ergab 420 mg vom Schmp.  $124^\circ$ , aus der Mutterlauge kristalli-

sierten 70 mg mit Schmp. 122–123°. Beide Kristallfraktionen waren im DC einheitlich und ihre IR-Spektren waren mit jenem der Analysenprobe identisch: 490 mg **8** (89%). Zur Analyse und Charakterisierung gelangte in einem anderen Ansatz eine 2-mal aus AcOEt/Cyclohexan umkristallisierte und 2-mal i. HV (0,001 Torr) bei 103° sublimierte Probe vom Schmp. 125–126°.  $R_f$  (Kieselgel; AcOEt) 0,55. UV (EtOH): 269 (16800). IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 3400 $m$ , 3140 (br.), 2230 $w$ , 1500 $m$ , 1475 $s$  (Sch.), 1462 $s$ , 1440 $m$ , 1420 $w$ , 1392 $m$ , 1380 $m$ , 1373 $w$ , 1290 $w$ , 1165 $w$ , 1140 $s$ , 1120 $m$ , 1082 $m$ . <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,11 (s, 3 H); 1,37 (s, 3 H); 1,60 (s, 3 H); 2,56, 2,85/2,89/3,17 (beinahe zum  $s$  degeneriertes  $ABJ = 17$ , 2 H); 9,0 (br. s, 1 H). MS (200°): 169 (12), 168 (100), 153 (40, [ $M - CH_3$ ]<sup>+</sup>), 141 (34, [ $M - HCN$ ]<sup>+</sup>), 135 (11), 128 (14), 126 (30, [ $M - HCN - CH_3$ ]<sup>+</sup>), 111 (10), 100 (11), 99 (13), 94 (13), 85 (58, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>S), 67 (15), 58 (14, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S), 55 (11), 42 (15), 41 (37, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N), 39 (22), 27 (20, HCN). Anal. ber. für C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NOS (115,009): C 41,74, H 4,38, N 12,17, S 19,06; gef.: C 57,07, H 7,23, N 16,55, S 19,09.

**8** → **9**: 3,000g (17,8 mmol) **8** und 3,0009 (24,0 mmol) frisch sublimiertes Ene-Lactam **5** (vgl. Teil II [2], dort Fig. 5) wurden unter N<sub>2</sub> in 90 ml Benzol gelöst. Man kühlte auf 0° ab, gab 4,80 g (19,8 mmol) festes (PhC(O)O)<sub>2</sub> zu (portionenweise bei grösseren Ansätzen), und liess die homogene Lsg. während 24 Std. im Dunkeln bei RT. stehen. Nach Abdampfen des Benzols i. RV bei 40° löste man das Reaktionsprodukt in 90 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gab 15 g (109 mmol) pulverisiertes, H<sub>2</sub>O-freies K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu, und rührte 30 min zur Neutralisation der entstandenen Benzoesäure. Hierauf filtrierte man durch *Celite*, wusch mit ca. 150 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und engte i. RV ein. Die Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan ergab 4,356 g (84%) Kristalle vom Schmp. 128–132° (IR- und NMR-Spektren identisch mit denjenigen der Analysenprobe). Die Mutterlauge (1,878 g) chromatographierte man an 95g Kieselgel (Benzol/AcOEt 1:1). Aus 548 mg eluiertem Produkt wurden nochmals 305 mg Kristalle vom Schmp. 128–131° gewonnen (IR-Spektrum identisch mit jenem der Analysenprobe). Insgesamt 4,661 g (90%) an DC-einheitlichem, bicyclischem Sulfid **9**. Zur Analyse gelangte eine 3-mal aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan umkristallisierte und 3 d i. HV (0,001 Torr) bei RT getrocknete Probe vom Schmp. 134–136°.  $R_f$  (Kieselgel; AcOEt) 0,4. UV (EtOH): 255 (15300) mit Sch. bei ca. 225 (ca. 10000). IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 3410 $w$ , 3200 $w$ , 2240/2235 $w$  (Doppelbande), 1725 $s$ , 1655 $s$ , 1635 $m$  (Sch.), 1580 $s$ , 1463 $w$ , 1428 $w$ , 1390 $w$ , 1380 $m$ , 1370 $m$ , 1348 $m$ , 1295 $s$ , 1150 $w$ , 1115 $m$ , 1062 $m$ . <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,08 (s, 3 H); 1,33 (s, 3 H); 1,36 (s, 3 H); 1,50 (s, 3 H); 2,43 (s, 2 H); 2,63, 2,65 (2  $s$ , degeneriertes  $AB$ , 2 H); 5,33 (s, 1 H); 8,6 (br. s, 1 H). MS (105°): 292 (14), 291 (62,  $M^+$ ), 276 (23, [ $M - CH_3$ ]<sup>+</sup>), 259 (21), 258 (100, [ $M - SH$ ]<sup>+</sup>), etc. (vgl. [6], S. 52). Das scharfe Vinyl- $s$  bei 5,33 ppm und scharfe Me- $se$  im NMR-Spektrum schliessen ein Diastereoisomeren-Gemisch aus. Die Zuordnung der Konfiguration ist tentativ. Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>OS (291,14): C 81,84, H 7,27, N 14,42, S 11,00; gef.: C 61,37, H 7,32, N 14,36, S 10,85.

**9** → **10**: 5,247 g (18 mmol) **9** wurden in 130 ml Xylol gelöst, mit 13,1 ml (12,4 g, 75 mmol) (EtO)<sub>3</sub>P versetzt und unter N<sub>2</sub> während 22 Std. unter  $R_f$  erhitzt (Ölbadtemp. 170°). Nach dem Abkühlen entfernte man das Xylol i. RV und das überschüssige (EtO)<sub>3</sub>P über Nacht i. HV (0,01 mm) bei 50°. Das auskristallisierte Rohprodukt (5,230 g) wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan umkristallisiert: 3,819 g (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 126–127°; aus der Mutterlauge weitere 277 mg vom Schmp. 125–126°. Die IR-Spektren beider Kristallfraktionen waren identisch mit jenem der Analysenprobe. Ausbeute an DC-einheitlichem bicyclischem **10**: 4,096 g (88%). Zur Analyse gelangte eine 3-mal aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan umkristallisierte, 3 d i. HV (0,001 Torr) bei RT getrocknete Probe vom Schmp. 127–128°.  $R_f$  (neutr. Alox, Benzol/AcOEt 4:1) 0,55. UV (EtOH): 288 (18100) mit Plateau-Absorption bei 330–350 nm ( $\epsilon$  500). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3200 $w$  (br.), 2240/2230 $w$  (Doppelbande), 1740 $s$ , 1720 $s$ , 1645 $s$ , 1560 $s$ , 1428 $m$ , 1392 $w$ , 1377 $w$ , 1370 $w$ , 1355 $m$ , 1315 $s$ , 1290 $m$ , 1262 $w$ , 1132 $s$ . <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,05 (s, 3 H); 1,32 (s, 3 H); 1,35 (s, 6 H); 1,52 (s, 3 H); 2,40 (s, 2 H); 2,30, 2,58, 2,62, 2,90 ( $s$   $AB$ -System,  $J = 17$ , 2 H); 5,04 (s, 1 H); 10,8 (br. s). MS (120°): 260 (8), 259 (40,  $M^+$ ), 245 (17), 244 (100, [ $M - CH_3$ ]<sup>+</sup>), etc. (vgl. [6], S. 54). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O (259,17): C 69,47, H 8,16, N 16,20; gef.: C 69,37, H 8,16, N 16,16.

**10** → **4**: 1,00 g (3,86 mmol) **10** wurde unter N<sub>2</sub> mit 23 ml (11,6 mmol) einer 0,50 M Lsg. von <sup>t</sup>BuOK in <sup>t</sup>BuOH versetzt und während 90 Min. unter  $R_f$  erhitzt. Dann verdünnte man das abgekühlte Produkt mit 200 ml Benzol und schüttelte 4-mal mit 200 ml ges. wässr. NaCl-Lsg., trocknete (MgSO<sub>4</sub>) und engte i. RV (50°) ein. Das spontan auskristallisierte Rohprodukt kristallisierte man um aus warmem Benzol/Hexan: 772 mg (86%) Schmp. 156–158° (IR- und NMR-Spektren identisch mit denjenigen der Analysenprobe). Zweitkristallisiert: 78 mg, Schmp. 156–157° (IR-Spektrum identisch mit jenem der Analysenprobe). Gesamtausbeute an DC-einheitlichem **4**: 850 mg (95%). Zur Analyse gelangte eine 2-mal aus Benzol/

Hexan umkristallisierte und 3 Tage i. HV (0,001 Torr) bei RT getrocknete Probe, Schmp. 157–158°.  $R_f$  (neutr. Alox; Benzol/AcOEt 4:1) 0,6. UV (EtOH): 223 (8700), 252 (5900), 262 (6300) 273 (6100), 320 (14500), 340 (11400, Sch), 357 (8000, Sch), 375 (5100, Sch). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3200w (br.), 1740s (S), 1720s, 1650s, 1632s, 1597vs, 1528s, 1462w, 1446w, 1428m, 1390w, 1365w, 1355w, 1313s, 1290s, 1275m, 1149m, 1130m, 860w. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,19 (s, 3 H); 1,33 (s, 3 H); 2,40 (s, 2 H); 2,61 (s, 2 H); 4,53 (s, 1 H); 5,09 (d,  $J=3$ , 2 H); 10,5 (br. s, 1 H). MS (65°): 233 (11), 232 (67,  $M^+$ ), 218 (16), 217 (100,  $[M - CH_3]^+$ ), etc. (vgl. [6], S. 55). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (232,16): C 72,38, H 8,68, N 12,06; gef.: C 72,33, H 8,67, N 11,96.

Die UV-, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des auf diese Weise erhaltenen Materials waren identisch mit denjenigen des auf dem ursprünglichen Wege erhaltenen Materials (vgl. *Teil II* dieser Reihe [2]).

**8** → **11**: 23,3 g (138,5 mmol) **8** und 78 g (565 mmol) fein pulverisiertes, H<sub>2</sub>O-freies K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzte man mit 100 ml <sup>t</sup>BuOH und 50 ml Benzol. Eine Lsg. von 16,8 g (69,3 mmol) (PhC(O)O)<sub>2</sub> in 100 ml Benzol liess man innerhalb 1 Std. in den unter N<sub>2</sub> stehenden, mit Eiswasser gekühlten Reaktionskolben tropfen und rührte anschliessend bei RT über Nacht. Dann filtrierte man durch *Celite* und wusch gut nach mit Benzol. Einengen i. RV ergab 23,2 g Rohprodukt, das man in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> löste und aus Hexan kristallisierte: 18,76 g Erstkristallinat, Schmp. 120°; aus der Mutterlauge weitere 2,50 g vom Schmp. 119–120°. Ausbeute: 21,26 g (92%) **11**.  $R_f$  (Kieselgel; Benzol/AcOEt 4:1) 0,4. IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 2240w, 1585s, 1470w, 1452w, 1395w, 1380m, 1290m, 1150w, 1113m, 1100w, 1080w, 1068w, 1050s. Das IR-Spektrum des Erstkristallinats war identisch mit demjenigen einer von *Pius Wehrli* hergestellten, ([13], S. 110) beschriebenen Analysenprobe eines analogen Ansatzes. Daten dieser Probe: Schmp. 119–121°, UV: 223 nm (log  $\epsilon$  3,85). IR: vgl. oben. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,12 (s, 3 H); 1,37 (s, 6 H); 1,53 (s, 3 H); 2,78 (br. s, 4 H). MS: 334 (15,  $M^+$ ), 166 (92), 166 (100), etc., vgl. [13]. Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (334,13): C 57,45, H 6,63, N 16,75, S 19,17; gef.: C 57,20, H 6,63, N 16,81, S 19,33.

**Reaktionen in Fig. 6** [16]. – *Synthese des Ni<sup>II</sup>- und Pd<sup>II</sup>-A/D-Secocorrinats 19 und 20.* **4** + **11** → **12**: 5,783 g (24,8 mmol) **4** wurden unter Ar in 70 ml Benzol und 45 ml <sup>t</sup>BuOH gelöst und dieser Lsg. wurden 30,6 ml (24,8 mmol) einer 0,81M Lsg. von <sup>t</sup>BuOK in <sup>t</sup>BuOH zugegeben. Die Lsg. wurde mit 8,30 g (24,8 mmol) **11** versetzt, während 5,5 Std. bei RT gerührt (Verfärbung von gelb zu orange), mit 400 ml Benzol verdünnt, und dann 3-mal mit 250 ml Eiswasser (Umfärbung von orange zu gelb) sowie 2-mal mit ges. eisgekühlte NaCl-Lsg. geschüttelt. Die Benzol-Phase wurde getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und i. RV eingedampft. Das über Nacht i. HV getrocknete, gelbe Öl (12 g) chromatographierte man an 400 g basischem Alox (Akt. II, Säulendimensionen: 4,2 × 50 cm): CHCl<sub>3</sub> eluierte hellgelbes Material (DC/bas. Alox/CHCl<sub>3</sub>: gelber Fleck,  $R_f$  0,55), das beim Absaugen des Lsgm. i. RV durchkristallisierte (6,20 g), während ein dunkler gefärbtes Nebenprodukt (vgl. [13],  $R_f$  0,3) auf der Säule blieb. Umkristallisation des Hauptprodukts aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cyclohexan lieferte 4,39 g (45%) gelbe, DC-einheitliche Kristalle von **12**, Schmp. 157° mit folgenden Daten:  $R_f$  (bas. Alox; CHCl<sub>3</sub>/AcOEt 20:1) 0,55. UV (EtOH; rel. Int.): 275 (1,04), 294 (0,59, Sch.), 358 (1,01). IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 3220w (br.), 3060w, 2230vw, 1735s, 1720s, 1638s, 1570s, 1517s, 1320m, 1290s, 1150m, 1135s, 1067s. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,08 (s, 3 H); 1,23 (s, 3 H); 1,33 (s, 9 H); 1,48 (s, 3 H); 2,37 (s, 2 H); 2,62 (s, verbreitert, 4 H); 5,08 (s, 1 H); 6,17 (s, 1 H); 10,7 (br. s, 1 H); (+ Cyclohexan-Singulett bei 1,41 ppm).

Die spektroskopischen Daten von **12** stimmen im Wesentlichen mit denjenigen in [13] (dort S.111) beschriebenen, auf analoge Weise erhaltenen Probe überein. Daten jener Probe: Schmp. 165–167°, UV (EtOH; rel. Int.): 2,77 (4,28), 294 (4,04), 359 (4,27). IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 3240w (br.), 3060w, 2240w, 2230w (1570s, Doppelpik), 1735s, 1729s, 1635s, 1515s, 1290s, 1135s, 1065s. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,08 (s, 3 H); 1,24 (s, 3 H); 1,33 (s, 9 H); 1,51 (s, 3 H); 2,41 (s, 2 H); 2,65 (s, verbreitert, 4 H); 5,15 (s, 1 H); 6,31 (s, 1 H); ca. 11 (br. s, 1 H). MS: 398 (68,  $M^+$ ), etc., vgl. [13]. Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>OS (398,21): C 66,30, H 7,59, N 14,06, S 8,05; gef.: C 66,22, H 7,57, N 14,08, S 8,12.

In zwei analog durchgeführten Ansätzen wurden 40% kristallines Produkt vom Schmp. 156–158° erhalten. Die Chromatographie der aus diesen Ansätzen stammenden Mutterlauge und anschliessende Kristallisation sowie Wiederholung dieser beiden Operationen ergaben insgesamt weitere 11% des Produktes. Die Gesamtausbeute nach diesem Vorgehen betrug 51% (Identifizierung der einzelnen Kristallisate durch IR-Spektren).

**12** → **13**: 2,526 g (6,34 mmol) **12**, 3,14 g (12 mmol) Ph<sub>3</sub>P und 2,50 g (7,57 mmol) (Ph<sub>3</sub>P–BF<sub>3</sub>)-Addukt (Herstellung s. u.) wurden unter N<sub>2</sub> in 50 ml Benzol 3 Std. unter Rf erhitzt (ein Teil des Gemisches blieb

dabei in öligem Form ungelöst). Nach dem Abkühlen des nunmehr orangen Gemisches wurden 5 g (36 mmol)  $K_2CO_3$  und 15 ml  $H_2O$  zugegeben, 30 Min bei RT gerührt, die Benzol-Phase 3-mal mit  $H_2O$  gewaschen und über Nacht getrocknet ( $Na_2SO_4$ ). Zur Abtrennung des überschüssigen  $Ph_3P$  und des  $Ph_3PS$  schickte man die benzolische Lsg. (ca. 100 ml) durch eine Säule von 50 g Kieselgel ( $3 \times 14$  cm, mit Benzol aufgeschlämmt) und eluierte solange mit Benzol, bis diese beiden Verbindungen vollständig entfernt waren. Die dabei sehr langsam wandernde gelbe Zone des Produktes eluierte man anschliessend mit Benzol/ $AcOEt$  1:1; 2,86 g oranges Rohprodukt, nach Kristallisation aus  $Et_2O$ /Cyclohexan 1:10: 1,420 g gelbe Kristalle vom Schmp.  $170-172^\circ$ , aus der Mutterlauge wurden weitere 300 mg vom Schmp.  $170-170^\circ$  erhalten; 1,720 g (74%) **13**. IR ( $CHCl_3$ ): u.a.  $3200_w$  (br.),  $2230_{vw}$ ,  $1740s$ ,  $1720s$  (Sch.),  $1640s$ ,  $1620s$ ,  $1560m$ ,  $1500s$ ,  $1450m$ ,  $1327m$ ,  $1300s$ ,  $1130s$ . Das IR-Spektrum war identisch mit demjenigen einer in einem analogen Ansatz von Yamada nach einer leicht abgeänderten Vorschrift von Wehrli [13] (dort S. 113) hergestellten Probe, deren Daten die folgenden waren: Schmp.  $173-174^\circ$ . UV (EtOH; rel. Int.): 255 (4,50), 365 (4,29). IR in  $CHCl_3$ , vgl. oben.  $^1H$ -NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ): 1,12 (s, 3 H); 1,22 (s, 3 H); 1,34 (s, 9 H); 1,57 (s, 3 H); 2,40 (s, 2 H); 2,63 (s, 2 H); 3,03 (br. s, 2 H); 5,19 (s, 1 H); 5,68 (br. s, 1 H); 11,85 (br. s, 1 H). MS: 3,66 (78,  $M^+$ ), etc., vgl. [13] (S. 114). Anal. ber. für  $C_{22}H_{30}N_4O$  (366,24): C 72,10, H 8,25, N 15,29; gef.: C 71,92, H 8,31, N 15,22.

*Herstellung von ( $Ph_3P-BF_3$ )-Addukt.* 64,0 g (0,244 mol)  $Ph_3P$  löste man in 100 ml  $Et_2O$  (puriss., abs., über Na), gab eine Lsg. von 33,4 g (0,235 mol) frisch destilliertem  $BF_3 \cdot Et_2O$  in 100 ml rigoros  $H_2O$ -freiem  $Et_2O$  zu, nutschte den während den ersten 10 Min. gebildeten Niederschlag ab, wusch diesen gut mit  $H_2O$ -freiem  $Et_2O$ , und erhielt so nach dem Trocknen i. HV 4,6 g (6%)  $Ph_3P-BF_3 \cdot Et_2O$  als weisses Pulver.

Bei analog durchgeführten Ansätzen nach obiger Vorschrift wurde die wichtige Beobachtung gemacht (*L. Ellis*<sup>1)</sup>), dass Details in der Herstellungsweise des zur Entschwefelung von **12** verwendeten ( $Ph_3P-BF_3$ )-Addukts von Bedeutung sind. Es hatte sich nämlich gezeigt, dass man beim weiteren Einengen des Filtrates viel mehr weisses kristallines Material erhalten kann (im oben beschriebenen Ansatz: 49 g). Setzte man dieses Material als Reagens für die Entschwefelung von **12** ein, so sank die Ausbeute an **13** auf ca. 20%. Als Konkurrenzprodukt entstand ein Difluorborat-Komplex des tricyclischen Liganden, der wegen seines zu **13** ähnlichen DC-Verhaltens nur durch fraktionierte Kristallisation ( $Et_2O$ /Cyclohexan) von **13** getrennt werden konnte. Über die Charakterisierung dieses Komplexes vgl. [6] (S. 58), und über frühere Durchführungen der Reaktionsstufe **12**  $\rightarrow$  **13** vgl. [13] (S. 111–118).

**13**  $\rightarrow$  **14**: Eine Lsg. von 400 mg (1,09 mmol) **13** in 10 ml Benzol unter  $N_2$  wurde mit 464 mg (2 mmol) festem  $Ag_2O$  versetzt und 1 Std. bei RT gerührt. Man filtrierte durch *Celite*, wusch gut mit Benzol und engte i. RV ein. Die Kristallisation des Rohproduktes (619 mg) aus Benzol/Hexan lieferte 450 mg orange Kristalle **14**, aus der Mutterlauge gewann man weitere 57 mg (insgesamt 98%). Die UV- und IR-Spektren beider Kristallisate waren nahezu identisch mit denjenigen der nochmals umkristallisierten Probe, welche folgende Daten aufzeigte: UV (EtOH): 274 (23000, Sch.), 284 (32100), 307 (7000, Sch.), 322 (4700), 414 (14200, Sch.), 467 (13200, Sch.). IR ( $CCl_4$ ): u.a.  $2225_{vw}$ ,  $1710m$ ,  $1600m$ ,  $1535s$ ,  $1510s$ ,  $1487s$ ,  $1460w$ ,  $1425w$ ,  $1390w$ ,  $1384w$ ,  $1370m$ ,  $1350s$ ,  $1297m$ ,  $1273m$ ,  $1220s$ ,  $1197s$ ,  $1150m$ ,  $1125s$ . Verbrennungsanalyse, Mol-Gew., NMR- und MS-Daten wurden in einem analogen Ansatz an einer 2-mal aus Benzol/Hexan (1:20) umkristallisierten und 12 h i. HV (0,001 mm) bei RT sowie 12 Std. i. HV (0,001 mm) bei  $80^\circ$  getrockneten Probe bestimmt:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1,06 (s, 3 H); 1,29, 1,31 (2 s, 6 H); 1,37, 1,39 (2 s, 6 H); 1,44 (s, H); 1,82 (s, 3 H); 2,28 (s, 2 H); 2,70 (s, 2 H); 2,58, 3,10 (*AB*,  $J = 16$ , 2 H); 5,00 (s, 1 H); 5,10 (s, 1 H); abgebildet in [6] (Fig. 1, S. 63). MS ( $200^\circ$ ): u.a. 474 (25,  $M^+$ ,  $^{109}Ag$ ), 472 (25,  $M^+$ ,  $^{107}Ag$ ), etc.; vgl. Abb. in [6] (S. 62). Mol-Gew. ( $CH_2Cl_2$ ): ber. 473; gef. 486. Anal. ber. für  $C_{22}H_{29}AgN_4O + 0,12$  Hexan (482,47): C 56,42, H 6,39, Ag 22,30, N 11,58; gef.: C 56,43, H 6,38, Ag 22,28, N 11,61.

**14**  $\rightarrow$  **15**  $\rightarrow$  (**+** **6**)  $\rightarrow$  **16**: 1,00 g (2,11 mmol) **14** wurde unter  $N_2$  in 11 ml (1,1 mmol) einer 0,1M Lsg. von  $EtN(iPr)_2$  (zwecks Neutralisation von Spuren von  $HBF_4$  im *Meerwein*-Salz) in  $CH_2Cl_2$  gelöst, und die rote Lsg. mit 4 ml (4 mmol, 25% Überschuss bezüglich **14** und Base) einer 1M Lsg. von  $Et_3O^+ \cdot BF_4^-$  in  $CH_2Cl_2$  3 Std. im Dunkeln bei RT gerührt. Dem nun gelbbraunen Gemisch entnahm man eine IR-Probe: Amid-Bande von **14** bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  fehlt, jedoch starke Imidoester-Banden bei 1490 und 1550, sowie mittelstarke Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Nun gab man 865 mg (8 mmol, 100% Überschuss bzgl. Tetrafluorborat) festes, frisch sublimiertes **6** zu und rührte unter  $N_2$  im Dunkeln 68 Std. bei RT (Farbwechsel zu

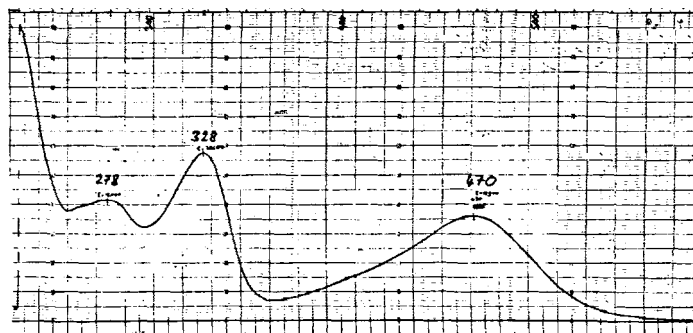
orange). Hierauf versetzte man mit 1,5 g (11 mmol) fein pulverisiertem, H<sub>2</sub>O-freiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1,5 g (26 mmol) NaCl, rührte 30 Min. bei RT, gab 10 ml H<sub>2</sub>O zu, rührte nochmals 10 Min., verdünnte mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, filtrierte durch Watte in einen Scheidetrichter und wusch mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gut nach. Nach 3-mal Schütteln der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lsg. gegen 30 ml ges. wässr. NaCl-Lsg. wurde die org. Phase durch getrocknete Watte filtriert und i. RV vollständig eingeeengt. Das UV/VIS-Spektrum dieses Rohproduktes (in EtOH) zeigte folgende charakteristische Absorptionsmaxima des freien Liganden von **16**: 310 (rel. Intensität 0,95), 420 (= 1,00); nach Zugabe von 1 Tropfen CF<sub>3</sub>COOH pro 3 ml Messlsg.: 500 (1,51) 544 (1,17). Nun wurde dieser orange Rückstand mit einer Lsg. von 3,66 g (10,0 mmol) Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 50 ml MeCN versetzt und 10 Min. unter N<sub>2</sub> bei RT gerührt. Der nach braun umgeschlagenen Lsg. gab man 645 mg (5 mmol) EtN(Pr)<sub>2</sub> zu und rührte weitere 10 Min. Zur Aufarbeitung wurde das MeCN i. RV abgesaugt, der Rückstand in ca. 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 3-mal mit 50 ml 0,1M wässr. HClO<sub>4</sub>-Lsg. geschüttelt. Filtration der org. Phase durch getrocknete Watte und Entfernen des Lsgm. i. RV ergab 1,96 g rotbraunes Rohprodukt. Die Lage der Absorptionsmaxima (270, 323 und 468 nm) im UV/VIS-Spektrum dieses Materials stimmte mit jener im Spektrum des kristallinen Ni<sup>II</sup>-Komplexes **16** überein (bei 270 nm intensiver, vermutlich infolge der Beimengung von **6**). Chromatographie an 150 g Kieselgel (3% KClO<sub>4</sub> enthaltend, Säule 27/520 mm, Substanz mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgetragen und rotbraune Hauptfraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 20:1 eluiert), Filtration durch G4-Nutsche, Absaugen der Lsgm. i. RV und Kristallisation des in einigen Tropfen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelösten Rückstands aus 70 ml AcOMe lieferte 845 mg DC-einheitliche, rotbraune Kristalle, IR- und UV/VIS-Spektren identisch mit denjenigen der Analysenprobe. Chromatographie der Mutterlauge an 50 g Kieselgel lieferte weitere 35 mg Kristalle: 880 mg (68%) **16**. Zur Charakterisierung war in einem analogen Ansatz eine 3-mal aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOMe umkristallisierte und 15 Tage i. HV (0,001 mm) bei 110° getrocknete Probe gelangt. R<sub>f</sub> (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1) 0,4. UV/VIS (EtOH): 270 (16000), 310 (13700/S), 323 (17100), 467 (15600); abgebildet in [6] (dort Fig. 2, S. 65). IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 2220m, 1630w, 1614w, 1588s, 1549m, 1515s, 1492s, 1460w, 1450w, 1420w, 1393w, 1388w, 1370m, 1310m, 1290m, 1162w, 1125s, 1090s (br.); abgebildet in [6], dort (Fig. 3, S. 65). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,23 (s, 3 H); 1,33 (s, 3 H); 1,39 (s, 3 H); 1,49, 1,52 (2 s, 9 H); 1,9–2,5 (m, überlagert von CH<sub>3</sub>-s bei 2,14, insgesamt 5 H); 2,7–3,5 (CH<sub>2</sub>-s bei 2,91, CH<sub>2</sub>-s bei 3,29, CH<sub>2</sub>-AB bei 2,93 und 3,19 (J = 18); m im Untergrund, insgesamt 8 H); 3,7–4,0 (m, 1 H); 4,3–4,6 (m, 1 H); 5,97 (s, 1 H); 6,09 (s, 1 H); AcOMe-s bei 2,07 und 3,67 ppm (je ca. 0,3 H); schwaches H<sub>2</sub>O-Signal bei 1,63; abgebildet in [6] (dort Fig. 4, S. 65). MS (400°): 512 (2, [M – HClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, <sup>58</sup>Ni), 470 (100, [M – HClO<sub>4</sub> – HCN – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, <sup>58</sup>Ni); weitere MS-Daten in [6] S. 66. C<sub>23</sub>H<sub>35</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>ClNi + 0,1 mol C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>35</sub>ClNiO<sub>4</sub> + 0,1 mol C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (559,58): C 54,72, H 5,78, N 13,52; gef.: C 54,91, H 5,86, N 13,32.

Der Komplex **16** ist weder Luft- noch Feuchtigkeitsempfindlich und kann bei RT ohne Veränderung aufbewahrt werden.

*Ring-D-Vorläufer 6*. Eine Herstellung ausgehend von α-Pyrrolidon unter Benutzung von NCCH<sub>2</sub>COO<sup>t</sup>Bu ist im *Teil II* dieser Reihe [2] (dort Fig. 22) beschrieben. Eine analoge 3-stufige Synthese mit NCCH<sub>2</sub>COOMe ist in [6] (S. 59–61) beschrieben mit Stufen-Ausbeuten von 70% (O-Alkylierung von α-Pyrrolidon mit *Meerwein*-Salz), 92% (Imidoester-Kondensation mit NCCH<sub>2</sub>COOEt), und 93% (partielle Hydrolyse mit NaOH, gefolgt von thermischer Decarboxylierung).

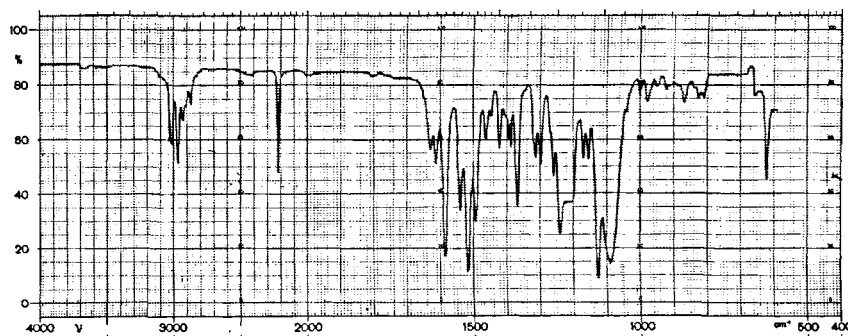
*Ni<sup>II</sup>-A/D-Secocorrinat Perchlorat 19: 16 → 19*: 500 mg (0,81 mmol) **16** wurden unter N<sub>2</sub> in 45 ml (7,2 mmol) einer 0,16M Lsg. von <sup>t</sup>BuOK in <sup>t</sup>BuOH gelöst und 14 Std. unter R<sub>f</sub> (Ölbad 90°) erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, schüttelte 3-mal mit 100 ml 0,1M wässr. HClO<sub>4</sub>-Lsg., filtrierte durch Watte, entfernte <sup>t</sup>BuOH i. RV und belies den Rückstand über Nacht i. HV. Das rotbraune Rohprodukt (533 mg) löste man in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, filtrierte unter N<sub>2</sub> durch eine G4-Nutsche, engte i. RV ein und kristallisierte aus 40 ml AcOMe: 447 mg (93%) dunkelrotbraune, DC-einheitliche Kristalle (im Licht grün emittierend). Die Mutterlauge (41 mg) chromatographierte man an 18 g Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 20:1): weitere 11 mg Kristalle (insgesamt 96%, ohne Berücksichtigung von Kristall-Lsgm.). Die IR-Spektren beider Kristallproben waren identisch mit demjenigen der Analysenprobe.

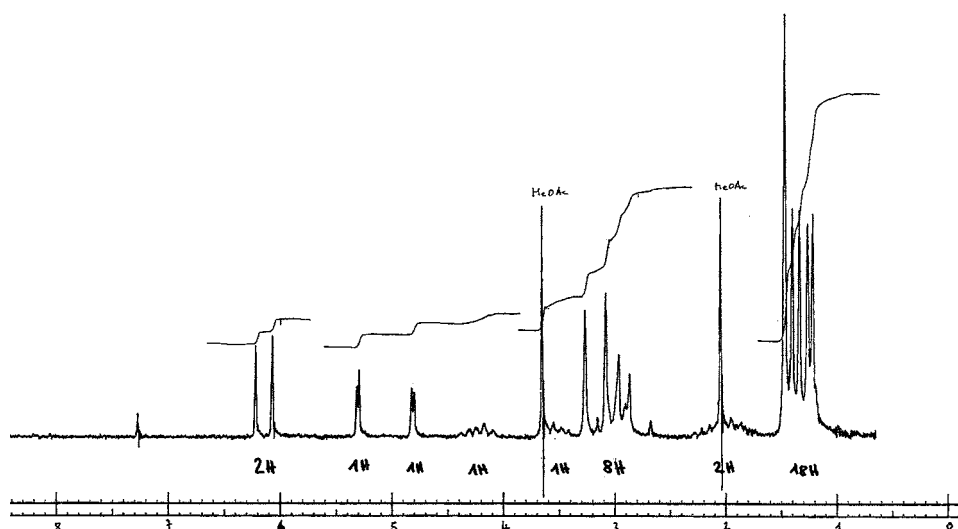
Zur Analyse war eine 2-mal aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOMe umkristallisierte und 2 Wochen i. HV (0,001 mm) bei RT 'getrocknete' Probe aus einem analogen Ansatz gelangt. DC: R<sub>f</sub> (Kieselgel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1) 0,5. UV/VIS (EtOH): 278 (15000), 328 (20600), 470 (12900); vgl. Fig. 47. IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 2220m, 1630w, 1612w, 1585s, 1540m, 1517s, 1493m, 1463w, 1448w, 1422w, 1395w, 1388w, 1369m, 1313w, 1298w, 1170w, 1155w, 1125s, 1090s (br.), 868w; vgl. Fig. 48. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Probe aus einem analogen Ansatz, 24 h i.

Fig. 47. UV/VIS-Spektrum von  $Ni^{II}$ -Secocorrinat **19** in EtOH

HV/0,001 Torr 'getrocknet'): 1,23 (s, 3 H); 1,28 (s, 3 H); 1,35 (s, 3 H); 1,41 (s, 3 H); 1,49 (s, 3 H); 1,7–2,3 (*m*,  $CH_2$ , überlagert von AcOMe-*s* bei 2,06); 2,6–3,3 (s,  $CH_2$  bei 3,09; *s*,  $CH_2$  bei 3,28, und *m* im Untergrund, insgesamt 8 H); 3,4–3,7 (*m*, überlagert von *s*, AcOMe bei 3,67, insgesamt 2,5 H); 4,0–4,5 (*m*, 1 H); 4,81 (*d*,  $J=2$ , 1 H); 5,31 (*d*,  $J=2$ , 1 H); 6,07 (s, 1 H); 6,22 (s, 1 H). Kristalle enthalten 0,5 mol AcOMe; vgl. Fig. 49. MS (400°): 485 (20,  $[M - HClO_4]^+$ ,  $^{58}Ni$ ), 470 (100,  $[M - HClO_4 - CH_3]^+$ ,  $^{58}Ni$ ); vgl. weitere MS-Daten in [6] (S. 69). Anal. ber. für  $C_{27}H_{34}ClN_5NiO_4$  (585,17): C 55,27, H 5,84, N 11,94; gef. C 55,26, H 5,84, N 11,90. Der *A/D*-Secocorrin Komplex **19** ist diamagnetisch (NMR!), lichtstabil und kann bei RT unter  $N_2$  aufbewahrt werden. Über seine Röntgen-Kristallstruktur vgl. [61][58].

**16** → **17**: 90 mg (0,146 mmol) **16** wurden unter  $N_2$  in 8 ml MeOH gelöst (löst sich langsam) und mit 78 mg (1,2 mmol; entspricht 0,15N Lsg. in MeOH) KCN versetzt. Sofort verdunkelte sich die anfangs orange Lsg., wechselte aber bald zu gelborange. Man rührte 10 Min. bei RT unter  $N_2$ , verdünnte mit 40 ml säurefreiem  $CH_2Cl_2$  (3-mal mit  $H_2O$  gewaschen) und schüttelte 3-mal mit  $H_2O$ . Die gelbe org. Phase filtrierte man durch (bei 100°) getrocknete Watte, entfernte das Lsgm. i. RV, und kristallisierte den Rückstand (83,2 mg), aus Aceton/Hexan 1:4. 65,7 mg (98%) orangenes **17**. Schmp. (unter Zers.) 227°. Zur Analyse wurde dieses Material nochmals aus Aceton/Hexan umkristallisiert und 16 Std. i. HV (0,001 mm) bei 55° getrocknet: Schmp. unverändert: 63 mg (94%). UV/VIS (EtOH): 246 (16200), 287 (14500, Sch.), 300 (3200, Sch.), 309 (23400), 323 (13900, Sch.), 420 (34700), 441 (31200, Sch.), 471 (16800, Sch.), 503 (4000, Sch.), abgebildet in [6] (dort Fig. 8., S. 70). UV/VIS nach Zugabe von 1 Tropfen  $CF_3COOH$  in 3 ml Messlsg: 256 (19400, Sch.), 262 (23100), 300 (14000), 310 (13000, Sch.), 328 (7000),

Fig. 48. IR-Spektrum von  $Ni^{II}$ -Secocorrinat **19** in  $CHCl_3$

Fig. 49.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Secocorrinat **19** in  $\text{CDCl}_3$ 

342 (7000), 475 (37000, Sch.), 497 (49500), 542 (37700), abgebildet in [6] (dort Fig. 9, S. 72). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 2205 $m$ , 1640 $w$ , 1610 $s$  (Sch.), 1600 $s$ , 1555 $w$ , 1488 $s$ , 1424 $w$ , 1385 $w$ , 1355 $m$ , 1315 $s$ , 1300 $s$ , 1290 $s$ , 1262 $w$ , 1147 $w$ , 1090 $w$ , 1080 $w$ , 977 $w$ , 950 $w$ , 850 $w$ , abgebildet in [6] (dort Fig. 10, S. 72).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Kristall-Lsgm. (Aceton) in  $\text{CHCl}_3$  mit  $\text{N}_2$  abgeblasen): 1,14 (s, 3 H); 1,28 (s, 3 H); 1,32 (s, 3 H); 1,37 (s, 3 H); 1,54 (s, 3 H); 2,24 (m, 2 H); 2,83 (s, 2 H); 2,95 (s, 2 H); 3,04 (t-Teil,  $J = 8, 2$  H); 3,16 (s, 2 H); 3,85 (t,  $J = 7, 2$  H); 5,79 (s, 1 H); 5,8 6 (s, 1 H); 11,30 (br. m, 1 H); abgebildet in [6] (dort Fig. 11, S. 72). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der nicht in  $\text{CHCl}_3$  mit  $\text{N}_2$  abgeblasenen Probe ist das Aceton-s bei 2,14 ppm (ca. 0,6 H) sichtbar. MS ( $320^\circ$ ): u.a. 456 (23,  $M^+$ ), 414 (100 [ $M - \text{HCN} - \text{CH}_3$ ] $^+$ ), weitere Daten in [6] (S. 71). Äquiv.Gew.: ber. 456,6 + 5,8 gef.  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , 462,4; gef. 482. Mol-Gew. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ$ ): ber.: 456, gef.: 475. Anal. ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_6 + 0,1$  mol  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (462,10): C 73,51, H 7,98, N 18,17; gef. C 73,53, H 8,06, N 18,26.  $\text{p}K^*(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 5,28$ , titriert mit 0,1N HCl.

In einem analog durchgeführten Ansatz entnahm man dem Gemisch nach 2 Min. eine UV/VIS-Probe: das Spektrum zeigte bereits vollständige Dekomplexierung an (charakteristische Absorptionsbandenstruktur des dekomplexierten Liganden). Die Leichtigkeit dieser Dekomplexierung steht in krassem Gegensatz zum inerten Verhalten des entsprechenden  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Corrin-Komplexes (vgl. Teil IV dieser Reihe [4]; Fig. 6), bei welchem nach 23 Std. Erhitzen auf  $65^\circ$  in einer 0,6N methanolischen KCN-Lsg. keinerlei Dekomplexierung beobachtet und das Edukt in 85% Ausbeute zurückgewonnen werden konnte.

**17**  $\rightarrow$  **18**: 40 mg (0,087 mmol) **17** wurden unter  $\text{N}_2$  in 3 ml EtOH gelöst, und 19,3 mg (0,086 mmol)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (Herstellung s.u.), gelöst in 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zugegeben. Dabei änderte sich die Farbe der Lsg. von gelb zu rot. Man rührte die Mischung 5 Min. bei RT ( $\text{N}_2$ ), versetzte dann mit 1 ml (0,1 mmol) einer 0,1N NaOH-Lsg., und rührte weitere 10 Min. unter  $\text{N}_2$ . Das UV/VIS-Spektrum einer Probe dieses Gemisches zeigte vollständige Komplexierung an, Lage und relative Intensität der Absorptionsmaxima (262, 317 und 470 nm) stimmten mit dem Spektrum des kristallisierten Reaktionsproduktes überein. Zur Aufarbeitung verdünnte man das Reaktionsgemisch mit 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , schüttelte 1-mal mit 0,1M wässr.  $\text{HClO}_4$ -Lsg. und 2-mal mit 0,1M wässr.  $\text{NaClO}_4$ -Lsg., filtrierte die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase durch getrocknete Watte und dampfte i. RV ein: 59,4 mg gelbes Rohprodukt, welches man an 10 g Kieselgel chromatographierte:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  20:1 eluierte 56 mg gelbes Material, das durch Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOMe}$  50,1 mg (87%) gelbe, DC einheitliche Kristalle von **18** als Perchlorat lieferte. Die IR- und UV-Spektren

waren nahezu identisch mit denjenigen der Analysenprobe. Zur Analyse war in einem analogen Ansatz eine 1-mal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOMe}$  umkristallisierte und 2 Wochen i. HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe gelangt. UV/VIS (EtOH): 262 (15900), 305 (16600, Sch.), 317 (22500), 350 (5500, Sch.), 368 (7000), 388 (6500, Sch.), 448 (15500, Sch.), 469 (19700); abgebildet in [6] (dort Fig. 12, S. 75). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 2220 $m$ , 1627 $w$ , 1609 $w$ , 1584 $s$ , 1546 $m$ , 1514 $s$ , 1490 $s$ , 1460 $w$ , 1450 $w$ , 1420 $w$ , 1390 $w$ , 1362 $s$ , 1310 $w$ , 1290 $m$ , 1265 $w$ , 1162 $w$ , 1127 $s$ , 1090 $s$  (br.); abgebildet in [6] (dort Fig. 13, S. 75).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Kristall-Lsgm. AcOMe in  $\text{CHCl}_3$  mit  $\text{N}_2$  abgeblasen): 1,27 (s, 3 H); 1,34 (s, 3 H); 1,43 (s, 3 H); 1, 53 (s, 9 H); 1,56 (s, 3 H); 1,9–2,6 (m, 2 H); 2,8–3,5 (s,  $\text{CH}_2$  bei 3,06; s,  $\text{CH}_2$  bei 3,30,  $\text{CH}_2\text{-AB}$  bei 3,08 und 3,32,  $J=18$ ; m im Untergrund, insgesamt 8 H); 3,8–4,2 (m, 1 H); 4,2–4,6 (m, 1 H); 6,07 (s, 1 H); 6, 20 (s, 1 H); schwaches  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal bei 1,62 ppm; vgl. Abb. in [6] (Fig. 14, S. 75); Im Spektrum der nicht in  $\text{CHCl}_3$  mit  $\text{N}_2$  abgeblasenen Probe sind die AcOMe-s bei 2,05 und 3,66 (je ca. 1,2 H) sichtbar. MS (400°): 560 (4,  $[\text{M} - \text{HClO}_4]^+$ ,  $^{106}\text{Pd}$ ), 518 (100,  $[\text{M} - \text{HClO}_4 - \text{HCN} - \text{CH}_3]^+$ ,  $^{106}\text{Pd}$ ), weitere Daten vgl. [6] (S. 76). Anal. ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{ClN}_6\text{O}_4\text{Pd} + 0,4 \text{ mol C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  (689,76): C 50,75, H 5,46, N 12,16; gef.: C 50,86, H 5,63, N 12,25.

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ : 5 g  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, filtriert und 200 ml Eisessig zugegeben. Lsg. im Eisschrank kristallisieren liess: 3,5 g Kristalle. Umkristallisation aus Benzol/AcOH: 2,5 g gelbe Kristalle. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1760 $w$ , 1710 $w$ , 1615 $s$ , 1565 $m$ , 1430 $s$ , 1355 $s$ .

Der Komplex **18** wird mit KCN ähnlich rasch dekomplexiert wie der  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplex **16**. Hingegen ist wiederum der  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Corrin-Komplex **38** (cf. Fig. 15) nicht mehr dekomplexierbar.

$\text{Pd}^{\text{II}}$ -A/D-Secocorrinat Perchlorat **20**: **18** → **20**: 105 mg (0,158 mmol) **18** wurden unter  $\text{N}_2$  in 10 ml (1,37 mmol) einer 0,137M Lsg. von 'BuOK in 'BuOH gelöst und 6 Std. im Dunkeln unter Rf (Ölbad 85°) erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , schüttelte 3-mal mit 0,1M wässr.  $\text{HClO}_4$ -Lsg., filtrierte durch getrocknete Watte, und engte i. RV ein. Das orangene Produkt (103 mg) löste man in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , filtrierte unter  $\text{N}_2$  durch G4-Nutsche, engte i. RV ein und kristallisierte das verbliebene Öl aus AcOMe: 90 mg orangene Kristalle (90%), deren UV/VIS-Spektrum identisch war mit jenem der Analysenprobe. Zur Analyse war in einem analogen Ansatz eine aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOMe}$  umkristallisierte und während 1 Std. i. HV (0,1 mm) bei RT getrocknete Probe gelangt. UV/VIS (EtOH): 261 (14800), 320 (24800), 329 (22200, Sch.), 364 (6300, Sch.), 384 (8100), 407 (8100), 468 (14800); vgl. Fig. 50. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 2220 $m$ , 1627 $w$ , 1610 $w$ , 1585 $s$ , 1540 $m$ , 1517 $s$ , 1492 $s$ , 1463 $w$ , 1446 $w$ , 1420 $w$ , 1395 $w$ , 1387 $w$ , 1365 $s$ , 1315 $w$ , 1300 $m$ , 1260 $m$ , 1170 $w$ , 1155 $w$ , 1130 $s$ , 1090 $s$  (br.), 870 $w$ ; vgl. Fig. 51.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Kristall-Lsgm. AcOMe aus  $\text{CHCl}_3$  mit  $\text{N}_2$  abgeblasen) 1,33 (s, 3 H); 1,44 (s, 3 H); 1,52, 1,53 (2 s, 9 H); 1,8–2,4 (m, 2 H); 2,8–3,4 (m, überlagert von s,  $\text{CH}_2$  bei 3,25 und s,  $\text{CH}_2$  bei 3,32, insgesamt 8 H); 3,8–4,2 (m, 1 H); 4,2–4,6 (m, 1 H); 4,84 (d,  $J=2$ , 1 H); 4,91 (d,  $J=2$ , 1 H); 6,13 (s, 1 H); 6,29 (s, 1 H); vgl. Fig. 52;  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal bei 1,66 ppm verschwindet nach Schütteln der Messlsg. mit  $\text{D}_2\text{O}$ . Spektrum der nicht mit  $\text{N}_2$  abgeblasenen Probe sind AcOMe-Signale bei 2,07 und 3,67 (je ca. 2,1 H) sowie das  $\text{H}_2\text{O}$ -s bei 1,64 (ca. 1 H) sichtbar. MS (400°): u.a. 533 (40,  $[\text{M} - \text{HClO}_4]^+$ ,  $^{106}\text{Pd}$ ), 518 (100,  $[\text{M} - \text{HClO}_4 - \text{CH}_3]^+$ ,  $^{106}\text{Pd}$ ), weitere Daten vgl. [6] (S. 79). Anal. ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{ClN}_5\text{O}_4\text{Pd} + 0,7 \text{ mol C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  (684,96): C 50,93, H 5,61, N 10,21; gef.: C 50,78, H 5,69, N 10,29.

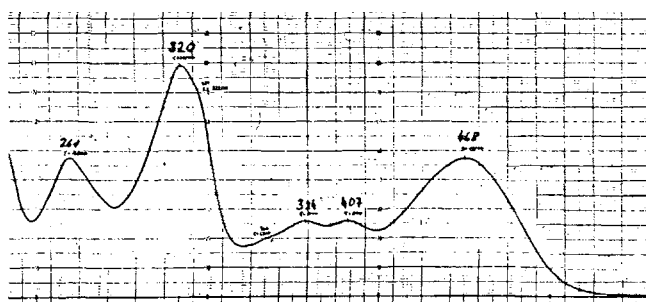
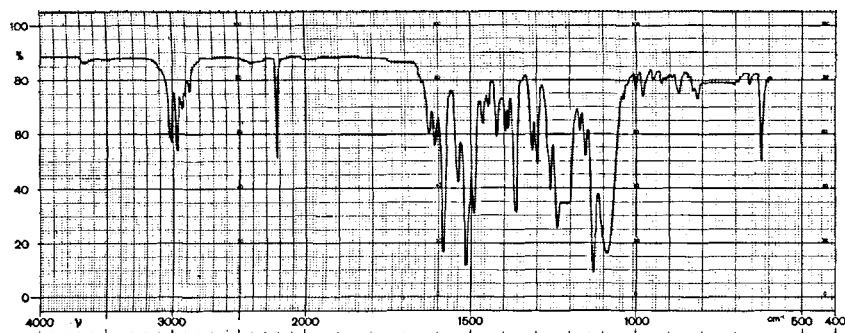
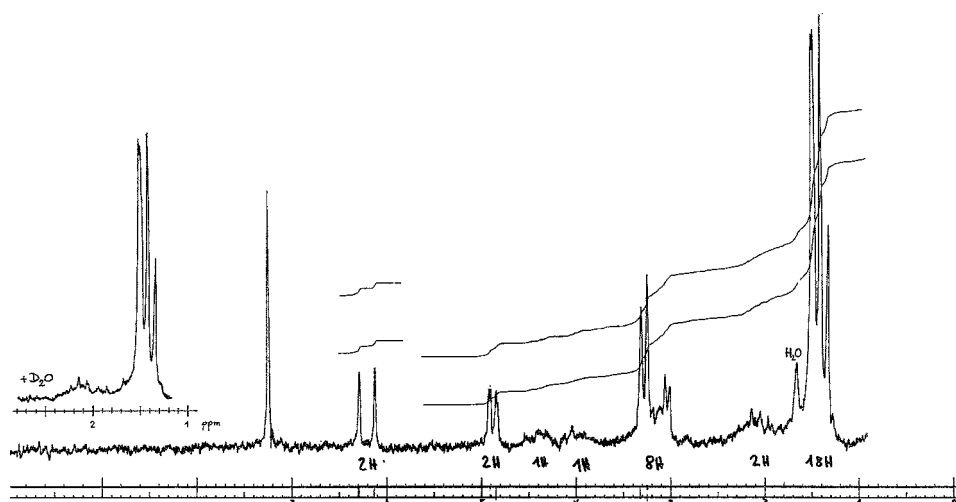


Fig. 50. UV/VIS-Spektrum von  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Secocorrinat **20** in EtOH



Fig. 51. IR-Spektrum von Pd<sup>II</sup>-Secocorrinat **20** in CHCl<sub>3</sub>Fig. 52. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Pd<sup>II</sup>-Secocorrinat **20** in CDCl<sub>3</sub>

**Lichtempfindlichkeit von 20 im kristallinen Zustand.** Die Aufarbeitung von **20** kann bei normalem Tageslicht erfolgen. Auf einer DC-Platte (Kieselgel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10 : 1) wurde jedoch bei Sonnenlicht Verfärbung der Flecken von orange nach gelb (d. h. Cyclisierung) beobachtet. Liess man Kristalle von **20** während 3 Tage (täglich ca. 6 h) im direkten Sonnenlicht stehen, so zeigte das UV/VIS-Spektrum in ethanolischer Lsg. vollständige Cyclisierung an. Kristallographische Untersuchungen von *M. Bartlett* im Laboratorium von *J. D. Dunitz* zeigten, dass bei der im festen Zustand ablaufenden Cycloisomerisierung zwar die makroskopische Kristallstruktur erhalten bleibt, die kristallographische Gitterstruktur jedoch zerstört wird (private Mitteilung).

**Reaktionen in Fig. 8 [7]. 5 → 21:** Zu einer Lsg. von 500 mg (4,0 mmol) **5** in 25 ml Et<sub>2</sub>O wurden 6,9 g (50 mmol) fein zerriebenes, H<sub>2</sub>O-freies K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gegeben und zu der fein verteilten Suspension unter weitgehendem Lichtausschluss, Ar und starkem Rühren innert 40 Min. eine Lsg. von 1,017 g (4,0 mmol) I<sub>2</sub> in 25 ml Et<sub>2</sub>O getropft. Nach vollendeter Zugabe wurde noch weitere 40 Min. gerührt und die farblose Suspension durch *Celite* filtriert. Einengen des klaren Filtrats i. RV lieferte ein blassgelbes, erstarrendes Öl (976 mg), und Kristallisation desselben aus Et<sub>2</sub>O/Hexan eine erste Fraktion (785 mg) von **21** (Schmp. 87–88°, DC-einheitlich, IR-Spektrum mit jenem der Analysenprobe identisch). Nach

Stehenlassen der eingeeengten Mutterlauge bei 4° gewann man weitere 89 mg (blassgelber) Kristalle, Schmp. 84–86°, welche ebenfalls DC-einheitlich waren und sowohl im NMR- als auch im IR-Spektrum mit dem Analysenmaterial übereinstimmten. Ausbeute: 874 mg (87%). Zur Analyse gelangte ein noch 2-mal aus Et<sub>2</sub>O/Hexan umkristallisiertes Erstkristallinat vom Schmp. 88–89°. *R<sub>f</sub>* (Kieselgel, Benzol/Et<sub>2</sub>O 1:1) 0,54 (zum Vergleich: *R<sub>f</sub>*(**5**) unter gleichen Bedingungen 0,35). UV (EtOH): 238 (14200). IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 3400<sub>m</sub>, 3093<sub>w</sub>, 1792<sub>vw</sub>, 1723<sub>s</sub>, 1740<sub>s</sub> (Sch.), 1652<sub>s</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,30 (s, 3 H); 2,50 (s, 2 H); 4,93 (s, 1 H); 7,62 (br. s, NH, 1 H). MS (40°): u.a. 251 (100, *M*<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>INO (250,98): C 33,49, H 4,01, I 50,55, N 5,58; gef.: C 33,54, H 4,05, I 50,85, N 5,52.

Die Verbindung **21** in kristallisierter Form färbte sich bei RT schon nach wenigen Tagen gelb, konnte jedoch bei 4° beliebig lange aufbewahrt werden. Gemäss IR- und NMR-Spektren liegt die Verbindung ausschliesslich als Enamid-Tautomer vor. Die Absorption im UV-Spektrum entspricht einer bathochromen Verschiebung um 13 nm gegenüber dem Edukt **5**. Das kristalline Material war stereochemisch einheitlich (scharfes Vinyl-Signal bei 4,93 ppm), vermutlich das thermodynamisch stabilere I/NH-*cis*-Isomere mit ungehindertem I-Substituenten. Diese Annahme ist durch NMR-spektroskopische Vergleiche mit Mono- und Dihalogen-Derivaten von **5** gestützt (vgl. hierzu [7] (dort S. 70)).

**4** → **22**: Zu einer Lsg. von 232 mg (1,0 mmol) **4** in 10 ml Benzol wurden 230 mg (1,02 mmol) NIS, gelöst in 4 ml <sup>t</sup>BuOH, gegeben und die Lsg. während 30 Min. bei RT unter Ar und Lichtausschluss stehen gelassen. Die nunmehr gelbe Lsg. verdünnte man mit 50 ml Benzol, extrahierte 3-mal mit je 50 ml Eiswasser, trocknete (MgSO<sub>4</sub>), engte i. RV vollständig ein und chromatographierte das dunkelgelbe Öl (354 mg) an 18 g neutralem Aluminium-oxid mit Benzol AcOEt 1:1. Aus der rasch wandernden, gelben Zone gewann man 318 mg erstarrendes Öl, nach dessen Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Hexan 272 mg gelbes **22** vom Schmp. 139–140° gab (DC (neutr. Alox; Benzol/AcOEt 5:1) einheitlich, IR-Spektrum mit denjenigen der Analysenprobe identisch). Chromatographie des Mutterlauge materials an 1 g neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Benzol/AcOEt 1:1 und Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Hexan lieferte weitere 18 mg DC-einheitliches Produkt vom Schmp. 137–138°, Ausbeute: 290 mg (81%). Zur Charakterisierung gelangte eine aus einem analogen Ansatz gewonnene, insgesamt 3-mal aus Et<sub>2</sub>O/Hexan umkristallisierte Probe vom Schmp. 140–141°. *R<sub>f</sub>* (neutr. Alox; Benzol/AcOEt 5:1) 0,75. UV (EtOH): 228 (8900), 264 (8800, Sch.), 237,5 (10300), 8284 (8400), 332 (12000, Sch.), 345 (13100), 362 (11200, Sch.), 383 (6000, Sch.), 8407 (1500). IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 3300–3100<sub>w</sub>, 3078<sub>w</sub>, 1738<sub>s</sub>, 1724<sub>s</sub> (Sch.), 1633<sub>s</sub>, 1610<sub>m</sub>, 1515<sub>s</sub>, 1510<sub>m</sub> (Sch.), 1315<sub>s</sub>, 1132<sub>s</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,23 (s, 3 H); 1,37 (s, 3 H); 2,43 (s, 2 H); 2,79 (s, 2 H); 5,14 (s, 1 H); 5,55 (s, 1 H); 11,45 ± 0,05 (br. NH, 1 H). MS: (40°): u.a. 358 (66, [*M*]<sup>+</sup>), 343 (100, [358 → 343]), weitere Daten in [7] (S. 72). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>IN<sub>2</sub>O (358,05): C 46,94, H 5,35, I 35,43, N 7,82; gef.: C 46,88, H 5,33, I 35,92, N 7,65.

Die Zuordnung der Konstitution und Konfiguration **22** der I-Verbindung beruht auf dem Vergleich von dessen UV- und NMR-Daten mit denjenigen der beiden isomeren Monobromide von **4**, deren Konstitution sichergestellt, und deren Konfiguration zwar nicht sichergestellt, jedoch sehr wahrscheinlich korrekt zugeordnet ist (vgl. *Teil II* dieser Reihe [2], dort Fig. 10, sowie [7], S. 72).

**21** + **8** → **9**: Zu einer Lsg. von 251 mg (1,0 mmol) **21** und 168 mg (1,0 mmol) **8** in 6 ml abs. Benzol gab man 2,18 ml einer 0,92M Lsg. von <sup>t</sup>BuOK in <sup>t</sup>BuOH (2,0 mmol Base) und rührte das Gemisch während 3 Std. bei RT unter N<sub>2</sub>. Hierauf goss man die farblose Suspension auf 50 ml kalte Phosphatpufferlsg. (pH 7), schüttelte mit 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wusch die org. Phase mit 50 ml kalter NaCl-Lsg., filtrierte durch einen Papierfilter, trocknete die Lsg. (MgSO<sub>4</sub>), engte i. RV vollständig ein und trocknete i. HV bei RT: 296 mg blassgelbes Öl, das nach Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Hexan 236 mg DC (Kieselgel; Benzol/AcOEt 1:1)-einheitliches, **9** vom Schmp. 131–132° ergab, welches im IR- und NMR-Spektrum mit der in *Fig. 5* angegebenen Methode dargestellten Verbindung übereinstimmte. Chromatographie des Mutterlauge materials an 3 g Kieselgel mit Benzol/AcOEt 2:1 (DC-Kontrolle) und Kristallisation der einheitlichen Fraktionen aus Et<sub>2</sub>O/Hexan ergab weitere 21 mg **9** vom gleichen Schmelzpunkt (gemäss IR und DC identisch mit Erstkristallinat). Ausbeute: 257 mg (88%). IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 3407<sub>w</sub>, 3200<sub>w</sub> (br.), 2235<sub>vw</sub>, 1726<sub>s</sub>, 1655<sub>s</sub>, 1635<sub>m</sub> (Sch.), 1578<sub>s</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,07 (s, 3 H); 1,32 (s, 3 H); 1,35 (s, 3 H); 1,49 (s, 3 H); 2,41 (s, 2 H); 2,61, 2,62 (2 quasi-s, als degeneriertes AB, 2 H); 5,30 (s, 1 H); 8,30 (br., NH). Einheitliches Diastereoisomer (einheitliches Vinyl-Signal).

**22** + **8** → **12**: Eine Lsg. von 179 mg (0,50 mmol) **22** und 84 mg (0,50 mmol) **8** in 6 ml abs. Benzol wurden mit 2,50 ml einer 0,44M Lsg. von <sup>t</sup>BuOK in <sup>t</sup>BuOH (1,1 mmol Base) versetzt und das gelbe

Gemisch während 6 Std. bei RT unter Ar und Lichtausschluss gerührt. Bereits nach wenigen Min. trübte sich die Lsg. und es bildete sich ein feiner Niederschlag. Man gab die gelbe Suspension auf 25 ml kalte Phosphatpufferlsg. (pH 7), extrahierte mit 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wusch 2-mal mit je 25 ml NaCl-Lsg., trocknete die org. Phase ( $\text{MgSO}_4$ ) und befreite vom Lsgm. i. RV. Das angefallene gelbe Öl (211 mg) wurde an 15 g neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Benzol/AcOEt 4:1 chromatographiert, wobei aus den DC (neutr. Alox; Benzol/AcOEt 4:1)-reinen Fraktionen der rasch wandernden gelben Zone 179 mg öliges Rohprodukt und nach dessen Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan 151 mg gelbe, kugelige Kristalle vom Schmp. 160–162° gewonnen wurden. Umkristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan ergab 139 mg (70%) **12**, Schmp. 163–165°, DC (neutr. Alox; Benzol/AcOEt 4:1)-einheitlich, nach IR- und NMR-Spektren mit einer nach der in Fig. 6 wiedergegebenen Methode hergestellten Probe von **12** identisch. Aus der Mutterlauge der Erstkristallisation konnte kein Sulfid **12** mehr gewonnen werden (über Nebenprodukte vgl. [7] (S. 75)). UV (EtOH): 275 (17500), 294 (9700, Sch.), 356 (17000). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 3200<sub>w</sub> (br.), 3060<sub>w</sub>, 2230<sub>vw</sub>, Doppelbande bei 1735<sub>s</sub>, 1722<sub>s</sub>, 1636<sub>s</sub>, 1568<sub>s</sub>, 1514<sub>s</sub>, 1290<sub>s</sub>, 1132<sub>s</sub>, 1065<sub>s</sub>. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,10 (s, 3 H); 1,25 (s, 3 H); 1,35 (s, 9 H); 1,52 (s, 3 H); 2,41 (s, 2 H); 2,66 (s, verbreitert, 4 H); 5,16 (s, 1 H); 6,28 (s, 1 H); 11,00 (br., NH, 1 H).

In Vorversuchen war der Einfluss der Basen-Menge auf den Reaktionsablauf untersucht worden. Dabei zeigte sich, dass bei einer Zugabe von exakt 2,0 statt 2,2 Äquiv. Base (bezogen auf freiwerdendes HI) bei vergleichbaren Konzentrationen der Kondensationspartner die Reaktion bedeutend langsamer und nicht vollständig abläuft (nur ca. 60–70% Umsatz nach 4 bzw. 12 Std.). Andererseits führten 3,0 Äquiv. Base zu zusätzlicher Abspaltung von Cyanid.

**Reaktionstufen in Fig. 10** [7]. **21** + **23** → **24**: Eine Lsg. von 101 mg (1,0 mmol) **23** und 251 mg (1,0 mmol) **21** in 8 ml abs. Benzol wurde mit 2,86 ml (2,0 mmol) einer 0,7M benzolischen Kalium-1,1-dimethylpropanolat-Lsg. versetzt. Es bildete sich augenblicklich eine weisse Gallerte. Man rührte das Gemisch während 15 Std. bei RT unter Ar und Lichtausschluss. Hierauf goss man die dickflüssige, blassrosa Suspension auf 25 ml eiskalte Phosphatpuffer-Lsg. (pH 7), extrahierte mit 50 ml kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wusch die org. Phase 2-mal mit je 25 ml kalter NaCl-Lsg., trocknete ( $\text{MgSO}_4$ ) und engte i. RV vollständig ein: 210 mg blassgelbes, grösstenteils kristallisierendes Öl, nach Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan: 148 mg gelbliche Kristalle vom Schmp. 132–133°. Diese wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Aktivkohle kurz aufgekocht, letztere durch Filtration durch *Celite* entfernt, und das Produkt erneut kristallisiert: 135 mg (60%) nunmehr farbloses **24**, Schmp. 134–135°, DC (neutr. Alox; AcOEt)-einheitlich, IR-Spektrum mit demjenigen der Analysenprobe übereinstimmend. Aus der Mutterlauge des Erstkristallisats konnte kein Sulfid mehr isoliert werden. Zur Analyse gelangte eine nochmals aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan umkristallisierte Probe vom Schmp. 135–136°.  $R_f$  (neutr. Alox, AcOEt) 0,58. UV (EtOH): 229 (11200, Sch.), 256 (14500). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 3402<sub>m</sub>, 3160<sub>w</sub> (br.), 3060<sub>w</sub>, 1723<sub>vs</sub>, 1750<sub>m</sub> (Sch.), 1790<sub>w</sub> (Sch.), 1654<sub>s</sub>, 1630<sub>m</sub>, 1592<sub>s</sub>. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,33 (s, 3 H); 1,66–2,27 (m, 2 H); 2,41 (s, 2 H); 2,44–2,87 (m, 2 H); 3,72–4,08 (m, 2 H); 5,34 (s, 1 H); 8,04 (br., NH, 1 H). MS (200°): 224 (8,  $M^+$ ), 177 (100), weitere Daten in [7] (S. 102). Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$  (224,10): C 58,90, H 7,19, N 12,49, S 14,29; gef.: C 59,15, H 7,18, N 14,27, S 14,05.

In Vorversuchen, die mit <sup>t</sup>BuOK in Benzol/<sup>t</sup>BuOH durchgeführt wurden, enthielten die Rohprodukte neben **24** stets grössere Mengen an **5** (ca. 30% bzgl. Edukt **21**) sowie andere Nebenprodukte. Mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$  als Base in Benzol bildete sich **24**, nur wenn man noch wenig <sup>t</sup>BuOH als Lösungsvermittler zugab. Auch unter diesen Bedingungen entstanden grössere Mengen an **5**. Für weitere Kommentare zur Reaktion vgl. [7] (S. 102).

**24** → **26**: 190 mg (0,85 mmol) **24** wurden unter Erwärmen in einem Gemisch von 6 ml abs. Xylol und 1 ml  $(\text{EtO})_3\text{P}$  gelöst und die Lsg. während 20 Std. unter Ar auf 130° gehalten. Das Xylol wurde i. RV (ca. 50°) grösstenteils abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 60°/2 Torr vollständig eingengt. Das verbliebene zähe Öl (189 mg) löste man in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , kochte die leicht getrübe Lsg. mit wenig Aktivkohle auf (5 Min.), filtrierte durch *Celite*, engte das nunmehr klare Filtrat wieder leicht ein, versetzte mit Hexan, und liess stehen: 140 mg **26** als farblose Kristalle vom Schmp. 125–126° (DC-einheitlich; neutr. Alox; AcOEt), IR-Spektrum identisch mit demjenigen der Analysenprobe). Durch Stehenlassen der eingengten Mutterlauge bei 4° gewann man weitere 10 mg (blassgelbe) Kristalle vom Schmp. 122–123° (DC-einheitlich, IR-Spektrum mit demjenigen der Analysenprobe übereinstimmend). Ausbeute: 150 mg **26** (92%). Zur Analyse gelangte eine noch 2-mal aus  $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan umkristallisierte

Probe vom Schmp. 125–126°.  $R_f$  (neutr. Alox; AcOEt) 0,77. UV (EtOH): 278 (7900), 338 (15700, Sch.), 348 (20100); mit 4 Tropfen  $\text{CF}_3\text{COOH}$  pro 100 ml Messlsg.: 306 (32800). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 3180 $w$  (br.), 1716 $s$ , 1736 $s$  (Sch.), 1695 $m$  (Sch.), 1653 $vs$ , 1602 $m$ , 1580 $s$ , 1527 $s$ , 1444 $s$ , 1359 $m$ , 1313 $s$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,31 ( $s$ , 3 H); 1,57–2,18 ( $m$ , 2 H); 2,36 ( $s$ , 2 H); 2,42–2,84 (*Triplettoides*  $m$ , 2 H); 3,66–4,05 (*t-oides*  $m$ , 2 H); 5,07 ( $s$ , 1 H); 10,31 (br., NH, 1 H). MS (30°): u.a. 192 (35,  $M^+$ ), 177 (100,  $[M - \text{CH}_3]^+$ ); weitere Daten in [7] (S. 104). Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$  (192,13): C 68,72, H 8,39, N 14,57; gef.: C 68,71, H 8,43, N 14,61.

Über einen weiteren Zugang zu **26** (ausgehend von  $\alpha$ -Thiopyrrolidon *via* 5-Bromo-3,3-dimethyl-4-oxopentansäure durch Sulfid-Kontraktion *via* alkylylative Kupplung); vgl. [7] (S. 55–64).

Über die Oxidation von **23** mit  $(\text{PhC}(\text{o})\text{O})_2$  zu **25** und erfolglose Versuche zur Kupplung von **23** mit **5** zum Sulfid **24**, vgl. [7] (S. 99, 100).

**Reaktionen in Fig. 11** [7]. *Synthese des (Chloro-Zn<sup>II</sup>)-1-oxo-A/D-secocorrinats 29*. **26** → **27**: 334 mg (1,50 mmol) fein zerriebenes  $\text{P}_2\text{S}_5$  wurden in 400 ml  $\text{H}_2\text{S}$  aufgeschlämmt, wobei der grösste Teil in Lsg. ging. Durch das vollständige Abdestillieren des Lsgm. i. RV bildete sich an der Gefässwand ein dünner, blassgelber Film von  $\text{P}_2\text{H}_5$ . Dieser wurde während 30 Min. i. HV getrocknet, anschliessend eine Lsg. von 192 mg (1,0 mmol) **26** in einem Gemisch von 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem Toluol und 10 ml  $\gamma$ -Picolin (über Na destilliert) zugegeben und das Gemisch unter Ar während 4 Std. bei starkem Rühren (Magnetrührer) auf Rückflusstemp. gehalten (Ölbadtemp. 130°). Es bildete sich anfänglich eine blassgelbe Trübung, welche später wieder verschwand. Nach dem Abkühlen auf RT transferierte man die gelbe Lsg. in einen Scheidetrichter, spülte den Reaktionskolben mit insgesamt 100 ml Benzol nach, schüttelte die dunkelgelbe org. Phase nacheinander mit 100 ml kalter ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. und 2-mal je 100 ml kalter  $\text{NaCl}$ -Lsg., filtrierte durch Watte und entfernte das Lsgm. i. RV (ca. 50°). Das verbliebene, dunkelrote Öl chromatographierte man an 15 g neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Benzol/AcOEt 2:1, und gewann aus einer rasch wandernden gelben Zone 165 mg gelbes Öl, dessen Kristallisation aus Hexan bei –20° 156 mg (75%) **27** als gelbe, klotzige Kristalle vom Schmp. 87–88° ergab. Zur Analyse gelangte eine nochmals aus Hexan umkristallisierte Probe vom gleichen Schmelzpunkt.  $R_f$  (neutr. Alox; Benzol/AcOEt 6:1) 0,80. UV (EtOH): 242 (10600, Sch.), 248 (11800), 328 (11200), 391 (15400, Sch.), 406 (24200); nach Zugabe von 3 Tropfen 1N HCl pro 100 ml Messlsg.: 250 (10600), 348 (40600), 406 (900). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 3150 $w$  (br.), 1658 $s$ , 1596 $m$ , 1581 $m$ , 1554 $m$ , 1450 $s$ , 1418 $m$ , 1387 $m$ , 1368 $w$ , 1313 $s$ , 1288 $m$ , 1141 $s$ , 1121 $m$ , 1027 $w$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,30 ( $s$ , 3 H); 1,74–2,12 (*quint.-oides*  $m$ , 2 H); 2,52–2,80 (*t-oides*  $m$ , 2 H); 2,88 ( $s$ , 2 H); 3,76–4,02 (*t-oides*  $m$ , 2 H); 5,10 ( $s$ , 1 H); 13,05 (stark verbreitertes NH-Signal, 1 H). MS (30°): 208 (100,  $M^+$ ), weitere Daten in [7] (S. 104). Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$  (208,10): C 63,42, H 7,74, N 13,45, S 15,39; gef. C 63,37, H 7,72, N 13,41, S 15,41.

Die verwendeten Schwefelungsbedingungen stellen eine leichte Variation der von *Schneider* [14] im Zuge der Arbeiten über die Synthese von Vitamin  $\text{B}_{12}$  entwickelten Methode dar. Als entscheidend für das Erreichen hoher Ausbeuten erwies sich eine gleichförmige Ausbildung des  $\text{P}_2\text{S}_5$ -Films auf der Kolbenwand, was einen recht hohen Lsgm.-Aufwand bedingte. Verschiedene Versuche, durch das Arbeiten mit konzentrierteren Lsg. und variierten Mengen von fein pulverisiertem  $\text{P}_2\text{S}_5$  eine für präp. Ansätze wünschbare Vereinfachung zu erreichen, ergaben deutlich geringere Ausbeuten an **27**.

**22** + **27** → **28**: 358 mg (1,0 mmol) **22** und 208 mg (1,0 mmol) **27** löste man in 10 ml MeCN, versetzte die hellgelbe Lsg. unter Ar mit 1,19 ml (8,0 mmol) 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (über Ka destilliert), rührte kurz und liess dann 1 Std. bei RT unter Ar und Lichtausschluss stehen. Hierauf kühlte man die dunkelbraune Reaktionslsg. auf 0°, verdünnte mit 100 ml kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , schüttelte 3-mal mit je 100 ml 3%ige, eiskalte  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg., filtrierte die org. Phase durch einen Papierfilter, fügte 30 ml Benzol zu, engte i. RV bei RT vollständig ein und trocknete den Rückstand während 30 Min. i. HV. Man löste das braungelbe Rohprodukt (461 mg) in wenig Benzol und chromatographierte bei 4° an 50 g neutralem desaktiviertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Et}_2\text{O}/\text{AcOEt}$  1:1 eluierte als Vorlauf 148 mg uneinheitliches Material, welches sich aufgrund des NMR-Spektrums im Wesentlichen aus entiodiertem, bicyclischem Lactam **4** und **27** zusammensetzte (29 bzw. 11% nach Dickschicht-Chromatographie kristallin isoliert, vgl. [7], S. 107). Nach einer kleinen Mischfraktion (6 mg) sammelte man die gelbe Hauptfraktion (DC an neutr. Alox;  $\text{Et}_2\text{O}/\text{AcOEt}$  1:1: langgezogener gelber Fleck,  $R_f$  ca. 0,6) von **28**. Nach Entfernen des zur Extraktion benötigten Lsgm. i. RV und 30 min Trocknen i. HV: 217 mg ( $\leq 49\%$ ) **28** in amorpher Form. Eine 3-mal mit  $\text{CHCl}_3$  i. RV bei RT abgesaugte Probe wurde spektroskopisch analysiert:  $R_f$  (neutr. Alox;

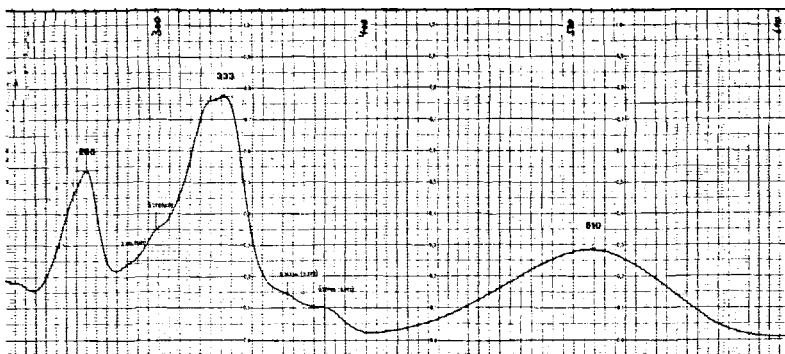
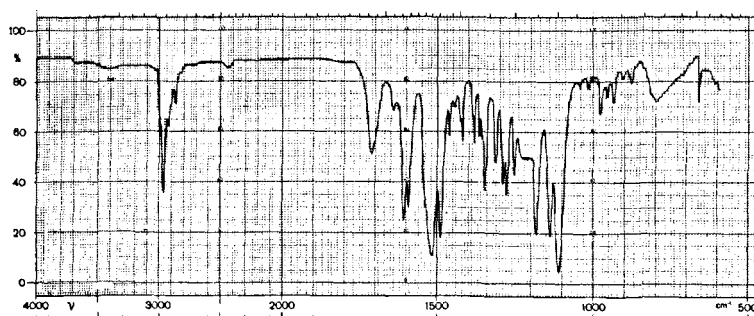
Et<sub>2</sub>O/AcOEt 1:1) *ca.* 0,6 (schwache Verunreinigung am Start). UV (EtOH; rel. Int.): 251 (0,82), 281 (0,63, Sch.), 370 (1,00). IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 3200*w* (br.), 1735*m*, 1722*m* (Doppelbande), 1638*s*, 1575*w*, 1512*s*. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,27 (*s*, 12 H); 1,35 (*s*, 3 H); 1,57–2,23 (*m*, 2 H); 2,40 (*s*, 2 H); 2,70 (br. *s*, 4 H); 2,90–3,40 (*t*-oides *m*, 2 H); 3,69–4,10 (*t*-oides *m*, 2 H); 5,17 (*s*, 1 H); 5,90 (*s*, 1 H); 6,47 (*s*, 1 H); 11,10 (br., NH, 1 H).

Das Sulfid **28** erwies sich in Lsg., z.B. in EtOH, als relativ unbeständig (in Feinsprit bei RT nach 2 Std. wurde die optische Dichte bei 370 nm um mehr als die Hälfte reduziert).

**28** → **29**: Die oben beschriebenen 217 mg von **28** wurden in 5 ml MeCN gelöst, 394 mg (1,50 mmol) festes Ph<sub>3</sub>P zugefügt und kurz gerührt. Die gelbe Lsg. versetzte man hierauf mit 8,9 ml (1,0 mmol) einer 0,112*M* Lsg. von Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in MeCN, liess unter Ar während 1 Std. bei 50° stehen, engte die tiefere Reaktionslg. i. RV bei RT auf *ca.* die Hälfte des Volumens ein, nahm in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf, schüttelte die Lsg. 3-mal mit je 50 ml ges. NaCl-Lsg., filtrierte durch Watte, fügte 30 ml Benzol zu, engte i. RV vollständig ein und chromatographierte den dunkelroten Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1 an 100 g Kieselgel. Nach einem Vorlauf, welcher u.a. Ph<sub>3</sub>P und Ph<sub>3</sub>PS enthielt (*R<sub>f</sub>* (neutr. Alox; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1) > 0,9), fing man zwei dunkelrote Fraktionen (I+II) auf, welche das gleiche UV-Spektrum (EtOH) aufwiesen, sich aber im DC mit *R<sub>f</sub>*(I) *ca.* 0,45 und *R<sub>f</sub>*(II) *ca.* 0,58 unterschieden. Beide Hauptfraktionen wurden getrennt wie folgt aufgearbeitet: Man engte i. RV bei RT vollständig ein, nahm in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf, schüttelte *ca.* 5 Min. gegen 50 ml ges. NaCl-Lsg., filtrierte durch Watte, engte nach Zufügen von 30 ml Benzol vollständig ein, und trocknete während 30 min i. HV. Aus Fraktion I erhielt man 52 mg, aus Fraktion II 136 mg dunkelroten Rückstand. Da beide Rohprodukte gleiches UV-Spektrum (EtOH) aufwiesen und im DC (neutr. Alox, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1) sich gleich verhielten (Doppelfleck, *R<sub>f</sub>*-Bereich 0,35–0,50), vereinigte man ihre benzolischen Lsg., saugte i. RV vollständig ab, nahm den Rückstand in *ca.* 20 ml EtOH auf und engte i. RV soweit ein, bis nur noch ein ölicher Film vorhanden war, der bei RT nach kurzer Zeit kristallisierte. Man fügte tropfenweise (<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>O zu, und liess bei 4° stehen: 152 mg dunkelroter, kristalliner **29**, nach DC (bas. Alox-ZnCl<sub>2</sub>; AcOEt/MeOH 5:1) einheitlich, IR-, UV- und NMR-Spektren mit denjenigen der Analysenprobe übereinstimmend. Durch Chromatographie des Rückstands der Mutterlauge wurden nochmals 11 mg Produkt gleicher Qualität gewonnen. Ausbeute: 147 mg **29** (nach Abzug von 10% EtOH Kristall-Lsgm., gemäss NMR): 29% bzgl. **22** und **27**. Zur Analyse gelangte eine noch 2-mal aus EtOH umkristallisierte und 40 Std. bei 0,005 Torr/RT getrocknete Probe. *R<sub>f</sub>* (bas. Alox + ZnCl<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 20:1) 0,3. UV/VIS (EtOH): 259 (22700, Sch.), 265 (26500), 286 (11800, Sch.), 299 (17200, Sch.), 326 (37500, Sch.), 333 (38200), 363 (7100, Sch.), 381 (4900), 510 (14000), vgl. Fig. 53; nach Zugabe von 6 Tropfen 1*N* HCl pro 100 ml Messlg.: 258 (24700), 298 (11900, Sch.), 328 (19800), 449 (23700, Sch.), 477 (29500), 504 (27800), 542 (14900/S). IR (CHCl<sub>3</sub>, Kristall-Lsgm. aus CHCl<sub>3</sub> i. RV abgesaugt): u.a. 3410*vw* (br.; H<sub>2</sub>O), 1712*m* (br.), 1642*w*, 1607*s*, 1592*s*, 1516*s*, 1489*s*, 1462*m*, 1445*w*, 1420*m*, 1383*m*, 1366*m*, 1347*m*, 1315*m*, 1289*m*, 1277*m*, 1253*m*, 1182*s*, 1137*s*, 1110*s*, vgl. Fig. 54. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Kristall-Lsgm. aus CHCl<sub>3</sub> i. RV abgesaugt): 1,27 (*s*, 3 H); 1,30 (*s*, 3 H); 1,37 (*s*, 3 H); 1,68–2,06 (*quint.*-oides *m*, 2 H, überlagert von H<sub>2</sub>O-Signal bei 1,78); 2,36 (*s*, 2 H); 2,72 (*s*, 2 H); 2,78 (*s*, 2 H); die beiden letzteren Signale überlagert von 2,62–2,88 (*m*, 2 H); 3,80–4,10 (*m*, 2 H); 5,30 (*s*, 1 H); 5,37 (*s*, 1 H); 5,40 (*s*, 1 H); vgl. Fig. 55; das NMR-Spektrum der nicht mit CHCl<sub>3</sub> abgesaugten Probe zeigt zudem die Signale von EtOH. MS (220°): u.a. 469 (13, [*M* – Cl]<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn), 468 (25, [*M* – HCl]<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn), 453 (100, [*M* – HCl – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn), weitere Daten in [7] (S. 110). Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>ClN<sub>4</sub>OZn + 1,2 mol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (559,41): C 58,58, H 7,21, Cl 6,31, N 9,98; gef.: C 58,50, H 7,19, Cl 6,69, N 9,91.

Die Zugabe von Säure zur UV-Probe in EtOH bewirkte eine rasche Dekomplexierung. Lage und Intensität der Absorptionsmaxima des protonierten metallfreien Ligand-Systems schienen pH-abhängig zu sein. Aus dem NMR-Spektrum (RT) ging hervor, dass es sich bei kristallisiertem **29** um eine einheitliche Verbindung handelte (Fig. 53–55) und nicht – wie z.B. beim entsprechenden Zn<sup>II</sup>-secocorrinat **39**, um ein Gemisch von zwei Cl-Diastereoisomeren (vgl. Fig. 16 und [6]). Je drei scharfe *Singulette* lassen sich zuordnen zu 3 Paar geminalen Me-Gruppen, 3 CH<sub>2</sub>-Gruppen und 3 Vinyl-H-Atomen. Die CH<sub>2</sub>-H-Atomen des unsubstituierten Ring *D* zeigen die üblichen *m*-oiden Signale.

Bei der in der Chromatographie an Kieselgel aufgetretenen Fraktionierung des Produkts mag es sich um Diastereoisomerie (Ligandhelix – axialer Ligand) oder um einen Ligand-Austausch gehandelt haben, dies abzuklären, blieb unversucht. Dem Absorptionsmittel war kein ZnCl<sub>2</sub> beigefügt worden. Die zur

Fig. 53. UV/VIS-Spektrum von (Chloro-Zn<sup>II</sup>)-1-oxosecocorrinat **29** in EtOHFig. 54. IR-Spektrum von (Chloro-Zn<sup>II</sup>)-1-oxosecocorrinat **29** in CHCl<sub>3</sub>Fig. 55. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (Chloro-Zn<sup>II</sup>)-1-oxosecocorrinat **29** in CDCl<sub>3</sub>

Präparierung der DC-Platten (Alox basisch, Merck, für DC) mit  $\text{ZnCl}_2$  wurde und eine ca. 2%ige Lsg. von  $\text{ZnCl}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  (ausfallendes  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  war abfiltriert worden) verwendet.

**Reaktionen in Fig. 12. Synthese des (Chloro-Zn<sup>II</sup>)-A/D-secocorrinats 35. 10 + 30 → 31:** 259 mg (1,0 mmol) **10** wurde mit 229 mg (1,19 mmol)  $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  in 4 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3,5 Std. unter Rf erhitzt, dann bei 0° 1,6 ml 1N  $\text{EtONa}$ -Lsg. zugegeben, eingedampft, den Rückstand mit Hexan digeriert ( $\text{NaBF}_4$  and  $\text{EtONa}$  sind darin unlöslich) und die Lsg. durch *Celite*/ $\text{MgSO}_4$  filtriert. Das nach Entfernen des Hexans verbliebene Öl wurde unter  $\text{N}_2$  in 2 ml abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und in mit einem Septum verschlossenen Kolben auf 0° gekühlt. Gleichzeitig wurden 258 mg (2,1 mmol) 3,4-Dihydro-3,3,3-trimethyl-2H-pyrrol (**30**) 1 Std. bei RT mit 2,5 ml (1,0 Äquiv.) 0,838M (<sup>1</sup>Pr)<sub>2</sub>NLi umgesetzt und darauf innerhalb 20 Min. zu der auf 0° gekühlten, oben beschriebenen Lsg. des Imidoesters von **10** in  $\text{Et}_2\text{O}$  gegeben, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete. Nach Zugabe von 4 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  rührte man 30 Min. bei RT und liess über Nacht bei –20° stehen. Man nahm unter  $\text{N}_2$  in eiskaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf, wusch mit wässr. Puffer (pH 7), filtrierte die org. Phase durch getrocknete Watte und entfernte das Lsgm. i. V. Der Rückstand (390 mg) wurde an 12 g basischem Alox (Akt. I) mit Benzol/ $\text{Et}_2\text{O}$  8:1 chromatographiert: 230 mg (65%) **31**, nach Lösen in Pentan und Kristallisation bei –20°: 179 mg (51%). Durch restliches Eluieren der Chromatographiesäule gewann man 77 mg (32%) von **10** zurück (offenbar aus nicht umgesetztem, bei der Aufarbeitung hydrolysiertem Imidoester). Zur Charakterisierung gelangte eine nochmals umkristallisierte Probe **31** (Schmp. 138–140°). UV/VIS: ( $\text{EtOH}$ ): 405/395 ( $\log \epsilon = 4,117$ ), 369 (4,223), 260 (4,320); in angesäuerter Lsg.: 451 (4,70), 304 (3,73), 275 (4,53). <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,03 (s, 3 H); 1,10 (s, 3 H); 1,22 (s, 3 H); 1,27, 1,47 (2 s, 2 × 3 H); 1,72 (t,  $J = 7, 2$  H); 2,52 (s, 4 H); 3,85 (t,  $J = 7, 2$  H); 4,77 (s, 1 H); 4,83 (br. s, 1 H); 12,5 (br. s, 1 H). MS: u.a. 353 (26,  $[M + H]^+$ ), 352 (100,  $M^+$ ), 337 (99,  $[M - \text{CH}_3]^+$ ), 310 (56,  $[M - \text{HCN} - \text{CH}_3]^+$ ), 243 (20).

*Herstellung des Ring-D-Vorläufers 30.* Da Heinz Gschwend eine von ihm während seines Harvard-Postdoktorats ausgearbeitete Vorschrift zur Herstellung von **30** zur Verfügung gestellt hatte, wurde der ursprünglich geplante, kurze Syntheseweg zu **30** ausgehend vom Ring-A-Vorläufer **8** via reduktive Entschwefelung und anschliessende Decyanidierung (alle vier Ringvorläufer aus einem gemeinsamen Ausgangsmaterial) nicht verfolgt, sondern die folgende, von Gschwend ausgearbeitete Reaktionssequenz verwendet.

4,4-Dimethyl-5-oxohexannitril (nach Campbell et al. [98], in 63% Ausbeute, durch basenkatalysierte Addition von Isopropyl-methyl-keton an Acrylonitril hergestellt) wurde mit 5,4 Äquiv. Ethylenglykol in Benzol/TsOH (19 Std. Rf am Wasserabscheider) in das entsprechende Acetal übergeführt (Ausb. 90%, Sdp. 131–132°/12 Torr), dessen CN-Gruppe selektiv zur Amid-Gruppe hydrolysiert, letztere durch Hoffmann'schen Abbau in eine Amino-Gruppe umgewandelt, die Acetal-Gruppe säurekatalysiert zur Carbonyl-Gruppe hydrolysiert, und das so erhaltene Amino-Keton durch Destillation in **30** übergeführt wurde.

Zur selektiven Hydrolyse der CN-Gruppe wurde eine Emulsion von 13,3 g (72 mmol) des Acetal-Nitrils mit möglichst wenig  $\text{EtOH}$  in 240 ml 3% wässr.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in eine klare Lsg. übergeführt, diese nach Zugabe von 2,4 ml 6N  $\text{NaOH}$  2 Std. bei 55–60° gerührt, dann auf pH 8 eingestellt, i. V. eingengt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Nach Umkristallisieren aus  $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan erhielt man 12,32 g des Acetal-amids (Ausb. 84%, Schmp. 58–60°; charakterisiert durch IR- und 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum). Zum Hoffmann'schen Abbau wurden 10,15 g (50 mmol) dieses Amids zu einer bei 0° gerührten Lsg. von 16 g (8 Äquiv.)  $\text{NaOH}$  und 3 ml (1,1 Äquiv.)  $\text{Br}_2$  in 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben, nach 15 Min. langsam auf 110° erhitzt und 1 Std. reagieren lassen. Nach Abkühlen im Eisbad wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und die Acetal-Gruppe des rohen Acetal-amins umgehend in 30 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ /120 ml 1N  $\text{HCl}$  bei RT hydrolysiert. Das nunmehr (protoniertes) 5-Aminopentan-2-on enthaltende Gemisch versetzte man mit 8 g (ca. 8 Äquiv.) festem  $\text{NaOH}$ , extrahierte mit  $\text{Et}_2\text{O}$ , trocknete ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), destillierte den  $\text{Et}_2\text{O}$  über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne ab, und destillierte anschliessend den Rückstand: 4,392 g (71% bez. auf Acetal-Amid) **30**, Sdp. 134°/760 Torr, mittelstarke Ketimin-Bande im IR-Spektrum in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 1650  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,08 (s, 3 H); 1,67 (t,  $J = 7, 2$  H); 1,82 (t,  $J = 1,7, 3$  H); 3,55 (m,  $J = 7; J = 1,7, 2$  H).

**31** → (**32**) + **8** → (**33**) → **34** (ohne Isolierung der Zwischenprodukte): Eine durch 2-maliges Ausfrieren/Evakuieren (–78°/0,01 Torr) entgaste Lsg. von 500 mg (1,42 mmol) **31** in 9,0 ml 0,5N <sup>t</sup>BuOK in <sup>t</sup>BuOH wurde im Dunkeln 30 Min. gerührt. Hierauf schüttelte man unter Ar mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Phosphat-Puffer, pH 8, bei 0°, wusch die org. Phase mit  $\text{H}_2\text{O}$ , filtrierte durch getrocknete Watte und dampfte i. V.

ein: 408 mg rohes Produkt (tricyclischer Ligand **32**, vgl. unten). Man löste es in 35 ml abs. Benzol, fügte 333 mg (1,49 mmol) NIS bei und rührte 10 min unter Ar (UV: 385 → 395 nm in Benzol, bzw. 410 → 450 nm in MeOH). Hierauf gab man 715 mg (4,25 mmol) **8** zu sowie 14 ml 0,5N <sup>t</sup>BuOK in <sup>t</sup>BuOH (durch Ausfrieren entgast) rührte 18 Std. unter Ar, und verfolgte die Kupplungsreaktion im UV/VIS-Spektrum: 395 nm (iodiertes **32**) → 380 nm (**33**; vgl. unten) in Benzol, bzw. 450 → 430 nm in MeOH. Zur Aufarbeitung von **33** verdünnte man mit Phosphat-Puffer, pH 8, schüttelte mit Benzol, wusch die org. Phasen mit H<sub>2</sub>O, filtrierte sie durch getrocknete Watte und entfernte das Lsgm. i. RV. Den Rückstand trocknete man ca. 2 Std. i. HV, löste in 40 ml Benzol, und erhitzte unter Rf und destillierte zur vollständigen azeotropen Entfernung von Feuchtigkeit einen Teil des Lsgm. ab. Die abgekühlte Lsg. wurde mit 1,85 g (7,0 mmol) Ph<sub>3</sub>P versetzt, erneut azeotrop Benzol abdestilliert, bei 50° langsam 0,32 ml (4,05 mmol) CF<sub>3</sub>COOH (dest.) zugefügt und die Lsg. 1 Std. unter Rf erhitzt. Man verfolgte die Sulfid-Kontraktion mittels DC (Alox basisch, Benzol/AcOEt 9:1) und UV/VIS-Spektrum (nach Komplexierung mit Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6 DMF/EtN(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> in der Messzelle: λ<sub>max</sub> 00 nm, Absorptionsbande von **35**). Hierauf verdünnte man das Gemisch mit wässr. Phosphat-Puffer (pH 8), schüttelte mit Benzol aus, wusch die org. Phasen zuerst mit Pufferlsg. und dann mit H<sub>2</sub>O, filtrierte durch getrocknete Watte und engte i. RV ein. Der Rückstand wurde mit an 150 g basischem Alox chromatographiert (aufgetragen mit möglichst wenig Benzol); Benzol/AcOEt 9:1 eluierte eine blassgelbe Vorfraction, gefolgt von der (orange) Produktfraktion; AcOEt allein eluierte dann noch ein gelbes Öl, das nicht näher untersucht wurde (obwohl es in manchen Ansätzen 30–50% des gesamten Materials ausmachte). Der *A/D*-Secocorin Ligand **34** kristallisierte beim Trocknen durch (150 mg, 23%, DC-einheitlich), nach Kristallisation aus Benzol/Hexan: 97,5 mg hellgelbe Kristalle, Schmp. 218–220°. Zur Charakterisierung von **34** gelangte eine 3-mal aus Benzol/Hexan umkristallisierte Probe vom Schmp. 219–220°. UV/VIS (MeOH + 2 % EtN(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>): 435 (4,276), 298 (4,401); Sch. bei 524 (3,72), 494 (4,08), 465 (3,30), 327 (3,97); λ<sub>min</sub> 349 (3,54); Sattel bei 512 (3,83), 482 (4,11), 453 (4,23), 323 (4,02). IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 1638s, 1618s, 1608s (s), 1584m, 1566s, 1490s, 1450s, 1305s. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,06–1,25 ('s-Haufen', ca. 8 CH<sub>3</sub>); 1,4–2,0 (*m* überlagert von *s* bei 1,63, insgesamt ca. 5,5 H (CH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>C)); 2,64, 2,97, 3,20 (3*m*, ca. 5 H, allyl. CH<sub>2</sub>); 3,56–4,00 (*m*, H<sub>2</sub>C); 4,86, 4,98, 5,07 (Vinyl-*s*, insgesamt ca. 1,7 H); 5,68, 5,72 (ca. 0,6 H); 6,28 (ca. 0,6 H); Gemisch von *cis/trans*-Diastereoisomeren. MS: u.a. 459 (81, *M*<sup>+</sup>), 444 (100, [*M* – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 432 (17, [*M* – HCN]<sup>+</sup>), 417 (64 [*M* – CH<sub>3</sub> – HCN]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>29</sub>H<sub>41</sub>N<sub>5</sub> + 0,1 mol C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (467,14): C 75,77, H 8,97, N 14,98; gef.: C 75,78, H 9,06, N 14,48.

*Charakterisierung der Zwischenprodukte 32 und 33. 31 → 32:* 100 mg **31** wurden wie oben beschrieben mit <sup>t</sup>BuOK umgesetzt, das thermisch labile und vor allem in basischer Lsg. oxidationsempfindliche, beim Trocknen durch-kristallisierende Rohprodukt (Ausb. 90%, Schmp. 142–145°, laut <sup>1</sup>H-NMR mit ca. 5% *endo*-Tautomer verunreinigt) bei RT in der minimalen Menge Hexan gelöst, filtriert, und bei –20° kristallisiert: 36 mg (41%) hellgelbe (mit wenig kaltem Hexan gewaschene und i. HV getrocknete) Kristalle. Zur Charakterisierung gelangte eine nochmals umkristallisierte Probe vom Schmp. 142–144°. UV/VIS (MeOH + 2 % EtN(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>): ca. 450 (4,07, Sch.), 421 (4,26, Sch.), 408 (4,272), 324 (3,47, Sch.), 302 (3,92, Sch.), 288 (4,228), 279 (4,292), 272 (4,24, Sch.); λ<sub>min</sub> 317 (3,43), 286 (4,22). IR (CCl<sub>4</sub>): u.a. 1648s, 1639s, 1618/1613s, 1570m, 1518s. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 1,16, 1,21, 1,30 (3 *s*, je 6 H); 1,76 (*t*, *J* = 7,2 H); 2,57 (*s*, 4 H); 3,89 (*t*, *J* = 7,2 H); 4,39 (*s*, 1 H); 4,83 (br. *s*, 1 H); 4,86 (*s*, 1 H); 5,03 (*s*, 1 H). MS: u.a. 325 (63, *M*<sup>+</sup>), 310 (100, [*M* – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 295 (8 [*M* – 2 CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

**32 → 33:** Zu einer mit Ar gespülten Lsg. von 325 mg (1,0 mmol) **32** in 5 ml <sup>t</sup>BuOH (frisch dest.) gab man zuerst 2,0 ml 0,52N <sup>t</sup>BuOK in <sup>t</sup>BuOH und dann sofort eine Lsg. von 254 mg (1,0 mmol) I<sub>2</sub> in 10 ml Benzol, wobei die Farbe des Iods sofort verschwand. Nach 10 Min. Rühren wurde eine Lsg. von 168 mg (1,0 mmol) **8** in 2 ml 0,52N <sup>t</sup>BuOK/<sup>t</sup>BuOH und 7 ml <sup>t</sup>BuOH zugegeben, 1 Std. unter Ar gerührt, dann mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt und 2-mal mit Phosphat-Puffer (pH 8) ausgeschüttelt. Die org. Phase wurde durch Watte filtriert, eingedampft und der Rückstand mit Benzol/AcOMe 9:1 an basischem Alox chromatographiert: 171 mg (35%) **33**, sowie weitere 12,5 mg (insgesamt 38%) nach erneuter Chromatographie einer verunreinigten Fraktion als gelbbrauner, amorpher, DC-einheitlicher Festkörper, der sich selbst unter Ar bei 0° innerhalb von 6–10 Tagen zersetzte. Zur Charakterisierung gelangte die Produktfraktion (31%) aus einem gleichen Ansatz: *R*<sub>f</sub> (bas. Alox; Benzol/AcOMe 9:1) 0,08. UV/VIS (MeOH): ca. 430 (br./; rel. Int. 1,0), 324 (0,62, Sch.), 295 (1,13); λ<sub>min</sub> 348 (0,40). IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 2230w,



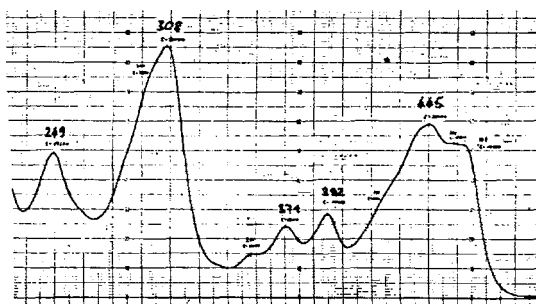
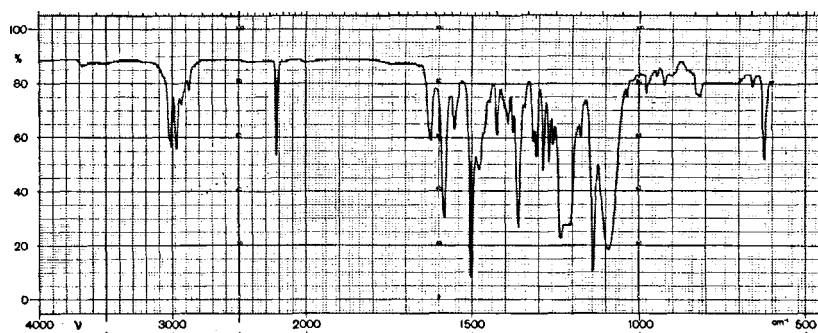
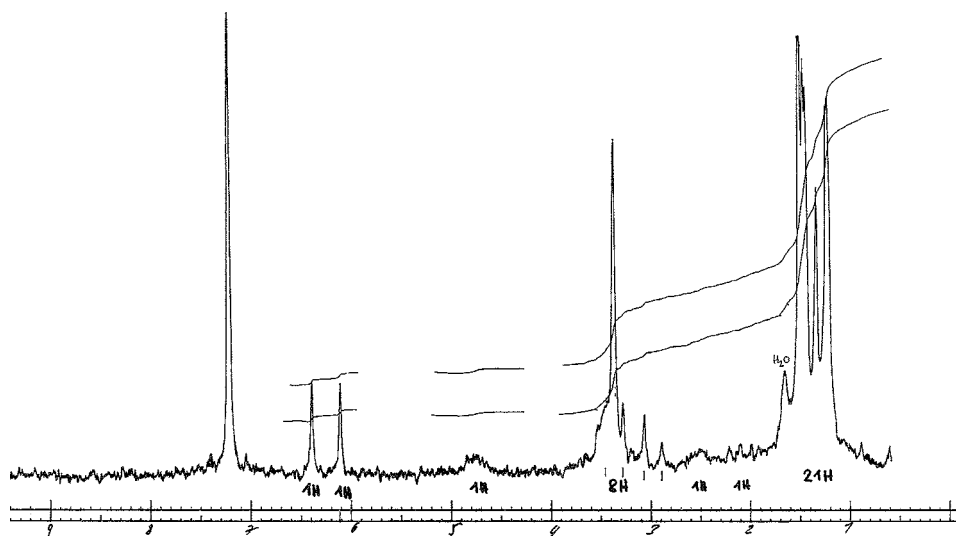
1730m, 1620s, 1565s, 905s. MS: u.a. 491 (49,  $M^+$ ), 476 (66,  $[M - \text{CH}_3]^+$ ), 324 (100,  $[M - \text{Ring A} - \text{Sulfur}]^+$ ). In später durchgeführten Ansätzen (vgl. oben) wurde  $\text{I}_2$  durch NIS ersetzt.

**34** → **35** (für **36** s. Fig. 24): Eine Lsg. von 50 mg (0,11 mmol) **34** in 15 ml MeOH/Benzol 2:1 wurde mit 1,0 ml EtN(Pr)<sub>2</sub> und 350 mg (ca. 5 Äquiv.)  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ DMF}$  im Dunkeln 10 Min. gerührt. Zur Aufarbeitung verdünnte man mit ges. wässr. NaCl-Lsg., extrahierte mit Benzol, wusch die org. Phasen mit ges. NaCl, filtrierte durch getrocknete Watte und entfernte das Lsgm. i. RV. Das Rohprodukt löste man in möglichst wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (durch basisches Alox filtriert), verdünnte mit der 3-fachen Menge AcOMe und gab unter leichtem Erwärmen gerade so viel Hexan (ca. 10-fache Menge) zu, dass ein Niederschlag auszufallen begann; nach dessen Wiederauflösung mit ein paar Tropfen AcOMe kühlte man die Lsg. zur Kristallisation auf  $-20^\circ$ : 39,5 mg tiefroter **35**, Schmp. 222–224°. Das Material der Mutterlaugen wurde durch DC gereinigt ( $\text{SiO}_2 + 1\% \text{ ZnCl}_2$ , Schichtdicke 1,0 mm; 3-mal mit Benzol/Aceton 4:1 entwickelt). Das Eluat der Hauptzone wurde mit ges. NaCl-Lsg. geschüttelt und wie oben kristallisiert: 9 mg, Schmp. 220–223° (insgesamt 80%). Die Nebenproduktzone eluierte man mit MeOH/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1, wusch mit ges. NaCl-Lsg., und kristallisierte den Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan: DC-einheitlich, vom Hauptprodukt unterscheidbar. Zur Charakterisierung des Hauptprodukts **35** (ein Chloro-Zn<sup>II</sup>-Komplex) wurde eine Probe 4-mal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /AcOMe wie oben beschrieben umkristallisiert: Schmp. 224–226°. UV/VIS (MeOH): 500 (log  $\epsilon$  4,179), 365 (3,59, Sch.), 318 (4,605), 265 (4,398);  $\lambda_{\text{min}}$  393 (2,85), 283 (3,89). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 1613m, 1572s, 1560s, 1544s, 1520s, 1492s, 1461m, 1342s, 1127s. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,02, 1,17 (2 s, 6 H); 1,25, 1,30 (2 s, je 3 H); 1,32, 1,35, 1,58 (3s, je 3 H); 1,6–2,0 (m, 2 H); 2,56, 2,88 (AB,  $J=16$ , überlagert von s bei 2,66, insgesamt 6 H); 3,8–4,4 (m, 2 H); 5,14 (s, 2 H); 5,28 (br. s, 1 H) (Angaben über Signale von 2 Me-Gruppen fehlen). MS: u.a. 521 (8,  $[M - \text{HCl}]^+$ ), 506 (26,  $[M - \text{HCl} - \text{CH}_3]^+$ ), 494 (21,  $[M - \text{HCl} - \text{HCN}]^+$ ), 479 (100,  $[M - \text{HCl} - \text{CH}_3 - \text{HCN}]^+$ ), 464 (10,  $[M - \text{HCl} - \text{HCN} - 2 \text{ CH}_3]^+$ ), 449 (16,  $[M - \text{HCl} - \text{HCN} - 3 \text{ CH}_3]^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{ClN}_5\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$  (575,237): C 60,31, H 7,33, N 12,13; gef.: C 60,54, H 7,10, N 11,95.

Daten des Nebenprodukts: UV/VIS (MeOH): 484 (rel. Int. 1), 348 (1,12, Sch.), 317,5 (2,71), 263 (1,69);  $\lambda_{\text{min}}$  383 (0,25), 286 (0,91). MS: u.a. 494 ( $[M - \text{HCl} - \text{HCN}]^+$ ), 479 ( $[M - \text{HCl} - \text{HCN} - \text{CH}_3]^+$ ).

**Chapt. C: Reaktionen in Fig. 15.** – (A/D-Secocorrin → Corrin)-Cycloisomerisierung des Pd<sup>II</sup>-Komplexes **20** [6][16]. **20** → **38**: 20 mg (0,0291 mmol; 0,7 mol AcOMe Kristall-Lsgm. berücksichtigt) **20** wurden in einem unter  $\text{N}_2$  stehendem, mit Alufolie verdunkelten-Reagenzglas (Inhalt 10 ml, Durchmesser 15 mm) in 7 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst ( $c = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ), die orange Lsg. 3-mal i. HV (0,001 mm) und fl.  $\text{N}_2$  entgast (vgl. Fussnote 34), und das nunmehr luft- $\text{O}_2$ -freie, i. V. stehende Reaktionsgefäß 4 Std. ins direkte Sonnenlicht (Temp. ca.  $25^\circ$ ) gestellt. Die Farbe der Lsg. änderte sich dabei nach gelb. Nun wurde das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i. RV vollständig abgesaugt und das gelbe Rohprodukt, das im DC (Kieselgel;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /MeOH 10:1) einen gelben Fleck zeigte (gleicher  $R_f$ -Wert wie das Edukt), aus AcOMe kristallisiert. Das erste Kristalliat lieferte 17,8 mg gelbe Kristalle (Zers. Temp. 315–325°) und aus der Mutterlauge gewann man noch weitere 0,6 mg. Die UV/VIS-Spektren beider Kristallisate waren identisch. Ausbeute an **38**: 18,4 mg (90%; Kristall-Lsgm. berücksichtigt, Kristalle enthielten nach NMR-Spektrum ca. 9 mol AcOMe) Zur Analyse wurde das 1-mal aus AcOMe kristallisierte Material 2 Tage i. HV (0,001 mm) bei RT getrocknet. UV/VIS (EtOH): 249 (17300), 300 (26800), 308 (30100), 352 (5200, Sch.), 371 (8600), 392 (10100), 429 (11600, Sch.), 445 (20700), 458 (18500, Sch.), 464 (18200, Sch.); vgl. Fig. 56. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 2220m, 1623m, 1583s, 1552w, 1502s, 1480m, 1463w (Sch.), 1445w, 1425w, 1392w, 1378w, 1360s, 1340w, 1316m, 1307m, 1285m, 1270m, 1257m, 1175w, 1138s, 1090s (br.), vgl. Fig. 57. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; Kristall-Lsgm. aus  $\text{CHCl}_3$  mit  $\text{N}_2$  abgeblasen): 1,25, 1,26 (2 s,  $2 \times 3 \text{ H}$ ); 1,36, 1,47, 1,50, 1, 53, 1,54 (5 s,  $5 \times 2 \text{ H}$ ); 1,8–2,8 (m, 2 H); 2,8–3,8 (m, überlagert von AB bei 2,98, 3,37,  $J=18$ , und s bei 3,40, insgesamt 8 H); 4,6–4,9 (m, 1 H); 6,12 (s, 1 H); 6,40 (s, 1 H);  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal bei 1,66 (ca. 2 H); vgl. Fig. 58. Das NMR-Spektrum einer nicht mit  $\text{N}_2$  abgeblasenen Probe zeigte zusätzlich die AcOMe-s bei 2,06 und 3,66 ppm (ca. 2,7 H). MS (400°): u.a. 53 (23,  $[M - \text{HClO}_4]^+$ , <sup>106</sup>Pd), 518 (100  $[M - \text{HClO}_4 - \text{CH}_3]^+$ , <sup>106</sup>Pd). Anal. ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{ClN}_5\text{O}_4\text{Pd} + 0,9 \text{ mol C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  (699,77): C 50,88, H 5,66, N 9,99; gef.: C 50,76, H 5,69, N 9,98. Weitere Daten vgl. [6] (S. 86).

Im oben beschriebenen Experiment wurde als Lichtquelle die Sonne verwendet und die Reaktionslsg. rigoros entgast. Spätere Versuche zeigten, dass beim Pd-Komplex (im Unterschied zu Zn, Cd etc.) die Entgasung unnötig ist (vgl. Fig. 18). Für präp. Ansätze reichte auch das Licht einer normalen 200-W-Glühlampe (W) aus. Für anal. Zwecke (UV/VIS, vgl. Fig. 18) wurde für die Verfolgung

Fig. 56. UV/VIS-Spektrum von Pd<sup>II</sup>-Corrinat **38** in EtOHFig. 57. IR-Spektrum von Pd<sup>II</sup>-Corrinat **38** in CHCl<sub>3</sub>Fig. 58. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Pd<sup>II</sup>-Corrinat **38** in CDCl<sub>3</sub>

des Ablaufs der Cycloisomerisierung Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe verwendet. Spektroskopische Ausbeuten lagen immer über 95%.

*Versuche einer thermischen (A → D)-Cycloisomerisierung des Pd<sup>II</sup>-A/D-Secocorrinats 20:* 0,670 mg **20** wurden in einem Schmelzpunktröhrchen, i. HV zugeschmolzen, auf 241° erhitzt, bis die Kristalle gerade schmolzen (bei 230° Dunkelfärbung der Kristalle). Nach dem Erkalten zerbrach man das Röhrchen in einem 20-ml-Messkolben und löste den Rückstand in 20 ml EtOH. Das UV/VIS-Spektrum zeigte unverändertes **20** an (Chromophorausbeute ca. 70%). 1,0 mg von **20** wurde in einem Sublimationsrohr i. HV (0,01 mm Hg) zugeschmolzen (Sublimationsrohr vorher mit Ar gespült) und 30 Min. im Dunkeln in einem Ölbad auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der schwarze, amorph erstarrte Rückstand IR- und UV/VIS-spektroskopisch untersucht. Die Spektren zeigten nur Zersetzungsprodukte an, weder Edukt **20**, noch Corrincomplex **38** konnten nachgewiesen werden

*Versuche zum photochemischen (A → D)-Ringschluss des Ni<sup>II</sup>-A/D-Secocorrinats 19:* a) 1,2 mg ( $2,04 \cdot 10^{-3}$  mmol) **19** wurden in einem Pyrex-Reagenzglas (Inhalt 10 ml) unter N<sub>2</sub> in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst ( $c = 7 \cdot 10^{-4}$  mol/l). Die gelbe Lsg. entgaste man 3-mal i. HV (0,001 mm) im fl. N<sub>2</sub><sup>34</sup>). Das nun luft-O<sub>2</sub>-freie, i. V. stehende Reagenzglas wurde 5 Std. bei RT ins direkte Sonnenlicht gestellt. Das UV/VIS-Spektrum der bestrahlten, keinen Farbwechsel aufweisenden Lsg. zeigte die Absorptionsbanden des unveränderten, nichtcyclisierten Ausgangsmaterials **19** an (unter solchen Bedingungen ist der Pd-Komplex innert 10 Min. vollständig cyclisiert). Weitere 90 Min. bestrahlte man das gelöste Material unter N<sub>2</sub> mit einer Hg-Hochdrucklampe (70 W, mit Pyrex-Kühlmantel) bei einem Abstand von 10 cm von der Lichtquelle. Wiederum stimmten die IR- und UV/VIS-Spektren mit jenen **19** überein. Eine Cyclisierung hätte an einer deutlichen hypsochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima um ca. 25 nm im UV/VIS-Spektrum erkannt werden müssen.

b) 1,2 mg ( $2,04 \cdot 10^{-3}$  mmol) **19** wurden in einem Pyrex-Reagenzglas (Inhalt 10 ml) unter N<sub>2</sub> in 3 ml Triethylglykoll (frisch dest. über LiAlH<sub>4</sub>) gelöst und die Lsg. wie oben beschrieben entgast. Das evakuierte Reaktionsgefäss wurde mit N<sub>2</sub> gefüllt und 2 Std. bei 150° mit einer Hg-Hochdrucklampe (70 W; Abstand zur Lichtquelle: 10 cm) bestrahlt. Das UV/VIS-Spektrum der bestrahlten Lsg. zeigte unverändertes **19** an. c) 3 ml einer  $3 \times 10^{-5}$  M Lsg. von **19** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 min mit Ar gespült) wurden 30 Min. mit einer Xe-Lampe (1600 W; Abstand ca. 20 cm) bestrahlt. Das UV/VIS-Spektrum zeigte unverändertes Ausgangsmaterial (Pd-Komplex **20**, unter analogen Bedingungen mit dieser sehr starken Lichtquelle bestrahlt, war nach spätestens 2 Min. vollständig cyclisiert (UV/VIS).

*Versuch einer thermischen (A → D)-Cycloisomerisierung des Ni<sup>II</sup>-A/D-Secocorrinats 19:* 1,2 mg **19** wurden i. HV (0,001 mm) 3 Std. auf 200° erhitzt. Die IR- und UV/VIS-Spektren von Lsg. des schwarzen, geschmolzenen Materials zeigten im Wesentlichen unverändertes Edukt **19** an.

*Herstellung des Pd<sup>II</sup>-Corrinats 38 (als Vergleichssubstanz) aus 37 durch (A → B)-Ringschluss:* **37** → **38**: Diese Stufe, ebenso die Herstellung von **37**, ist im Teil IV dieser Reihe [4], dort unter Reaktionen in Fig. 6, beschrieben.

**Reaktionen in Fig. 16.** – Herstellung und (A/D-Secocorrin → Corrin)-Cycloisomerisierungen der A/D-Secocorrin-Komplexe von Zn<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup> und Mg<sup>II</sup> [6].

*Chloro-Zn<sup>II</sup>-A/D-secocorrinat 39: 19 → 39:* 100 mg (0,170 mmol) **19** wurden unter N<sub>2</sub> in 10 ml MeOH gelöst und mit 90 mg (1,38 mmol) fein pulverisiertem KCN versetzt. Sofort verdunkelte sich die anfangs rotbraune Lsg., wechselte aber innerhalb 1 Min. nach orangerot. Nach 20 Min. Rühren bei RT war die Dekomplexierung gemäss UV/VIS-Kontrolle vollständig. Nun gab man 335 mg (0,90 mmol) festes Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O zu (nicht alles gelöst), wobei die Farbe sofort nach rot umschlug. Eine UV/VIS-Kontrolle nach 30 Min. Rühren bei RT zeigte vollständige Komplexierung an. Nach weiteren 15 Min. schüttelte man das Gemisch mit ges., eisgekühlter, wässr. NaCl-Lsg. und 150 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, schüttelte

<sup>34</sup>) Der im Zusammenhang mit diesen Arbeiten mehrfach durchgeführte Entgasungsprozess bestand in folgenden Schritten: 1. Reaktionskolben mit geschlossenem, leicht gefettetem Schliffhahn an der Vakuum-Linie anschliessen. 2. Reaktionslsg. mit fl. N<sub>2</sub> ausfrieren. 3. Bei gleicher Temp. Schliffhahn öffnen und Reaktionskolben 10 min i. HV (0,001 mm) evakuieren. 4. Schliffhahn schliessen und Reaktionskolben auf RT erwärmen lassen. 5. Dieses Prozedere 2-mal wiederholen.

hierauf die org. Phase noch weitere 3-mal mit 100 ml ges., wässr. NaCl-Lsg., trocknete die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase durch Filtration durch getrocknete Watte, und saugte das Lsgm. i. RV ab: 85 mg (94%) rotviolett Rohprodukt, dessen UV/VIS-Spektrum im Wesentlichen identisch war mit jenem des kristallinen  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexes **39**. Hierauf wurde das Rohprodukt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, die Lsg. unter  $\text{N}_2$  durch eine *G4*-Nutsche filtriert, i. RV eingengt, der feste Rückstand in sehr wenig AcOMe gelöst, tropfenweise Hexan zugegeben, bis die Kristallisation bei RT begann, und über Nacht bei  $0^\circ$  belassen: 76 mg (84%) violett-schwarze Kristalle, deren IR- und UV/VIS-Spektren mit denen der Analysenprobe von **39** identisch waren. Bei letzterer handelte es sich um eine in einem analogen Ansatz gewonnene, 2-mal aus EtOH/ $(^i\text{Pr})_2\text{O}$  umkristallisierte, und 3 Tage i. HV (0,100 Torr) bei RT getrocknete Probe. UV/VIS (EtOH): 268 (24500), 278 (17700, Sch.), 294 (14300), 315 (27000, Sch.), 328 (37600), 340 (29600, Sch.), 378 (6800), 403 (4200, Sch.), 514 (13600); vgl. Fig. 17, sowie [6], dort Fig. 31 (S. 98). IR ( $\text{CHCl}_3$ , Probe aus AcOMe/Hexan kristallisiert): u.a. 2200*m*, 1645*w*, 1622*m*, 1610*m*, 1588*s*, 1575*s*, 1540*s*, 1510*s*, 1475*s*, 1465*m* (Sch.), 1422*w*, 1402*w*, 1390*w*, 1385*w*, 1375*w*, 1365*m*, 1350*s*, 1315*s*, 1300*s*, 1158*m*, 1138*s*, 1122*s*, AcOMe-Bande bei 1735  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Aufnahme-Temp.  $-40^\circ$ , Kristall-Lsgm. aus  $\text{CHCl}_3$  i. RV entfernt): 1,25, 1,30, 1,36 (3*s*, 8 H); 1,7–2,2 (*m*, 2 H); 2,7–3,2 (*m*, 8 H); 3,6–4,0 (br. *m*, 1 H); 4,0–4,4 (br. *m*, 1 H); 4,60 (*s*, 1 H); 5,37 (*s*, 1 H); 4,80, 5,28, 5,52, 5,62 (4 *s*  $\text{CH}_2=$ , je 0,5 H, insgesamt 2 H); abgebildet in [6], dort Fig. 33a, (S. 100).  $^1\text{H-NMR}$  (aufgenommen bei RT): 1,27, 1,34 (2 *s*, 18 H); 1,7–2,1 (*m*, 2 H); 2,77 (*s*, 4 H); 2,8–3,1 (*m*, 4 H); 3,5–4,05 (br. *m*, 1 H); 4,05–4,4 (br. *m*, 1 H); 4,5–4,9 (*m*, 1,5 H); 5,2–5,7 (*m*, überlagert von *s* bei 5,36, insgesamt 2,5 H); abgebildet in [6], dort Fig. 33c (S. 100). Im NMR-Spektrum bei RT der nicht i. RV abgesaugten Probe ist zusätzlich das  $(^i\text{Pr})_2\text{O}$ -*d* bei 1,14 ppm (*ca.* 1,2 H) sichtbar. MS (250°): u.a. 527 (0,3,  $M^+$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ), 491 (18,  $M^+$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ), 476 (100,  $[M - \text{HCl} - \text{CH}_3]^+$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{ClN}_5\text{Zn} + 0,1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$  (537,39): C 61,42, H 6,61, Cl 6,57, N 12,97; gef.: C 61,32, H 6,74, Cl 6,62, N 12,92. Weitere Daten vgl. [6] (S. 99).

Die Aufnahme eines MS mit hoher Empfindlichkeit zeigte folgende Isotopensequenz des  $M^+$ -Piks ( $^{64,66,67,68}\text{Zn}$ ,  $^{35,37}\text{Cl}$ ,  $^{12,13}\text{C}$ ):

<i>m/z</i>	527	528	529	530	531	532	533
ber. [%]	100	30	89	35	59	20	14
gef. [%]	100	45	95	45	58	36	30

Die Temp-Abhängigkeit des NMR-Spektrums von **39** wies auf das Vorliegen von zwei Diastereoisomeren (diastereotope Cl-Liganden am Zn) hin. Im Tieftemp.-NMR-Spektrum erscheinen die H-Atome der exocyclischen Methyliden-Gruppe am Ring *A* als 4 scharfe Signale bei 4,80, 5,28, 5,52 und 5,62 ppm (je 0,5 H); nicht jedoch im Raumtemp.-Spektrum. Zur Zuordnung der Vinyl-H-atome vgl. [8].

Trotz verschiedenen Kristallisationsversuchen (z.B. AcOMe/Hexan, EtOH,  $(^i\text{Pr})_2\text{O}$ ) gelang es nicht, zwecks Röntgen-Strukturanalyse Kristalle von **39** zu züchten, die nicht verzwillingt gewesen wären.

(Chloro- $\text{Cd}^{\text{II}}$ )-*A/D*-secocorrinat **40: 19** → **40**: Eine Lsg. von 130 mg (0,221 mmol) **19** in 13 ml MeOH unter  $\text{N}_2$  wurde mit 117 mg (1,8 mmol) pulverisiertem KCN versetzt, 20 Min. bei RT gerührt, und hierzu wurden 350 mg (1,12 mmol)  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  gegeben (ging nur unvollständig in Lsg., sofortiger Farbumschlag nach rot). Man rührte das Gemisch 40 Min. bei RT, verdünnte mit 100 ml Benzol, schüttelte 3-mal mit 100 ml ges., eisgekühlte, wässr. NaCl-Lsg., filtriert die org. Phase durch getrocknete Watte, und entfernte das Benzol i. RV: 133 mg rotviolett Rohprodukt, UV/VIS-Spektrum im Wesentlichen identisch mit jenem des kristallisierten  $\text{Cd}^{\text{II}}$ -Komplexes **40**. Man löste den festen Rückstand in wenig Benzol, filtrierte unter  $\text{N}_2$  durch eine *G4*-Nutsche unter  $\text{N}_2$ , entfernte das Lsgm. i. RV, und kristallisierte aus wenig EtOH und  $(^i\text{Pr})_2\text{O}$ : 89 mg (70%) dunkelviolette Kristalle, IR- und UV/VIS-Spektrum identisch mit denjenigen der Analysenprobe. Zur Analyse war in einem analogen Ansatz eine 2-mal aus EtOH/ $(^i\text{Pr})_2\text{O}$  umkristallisierte und 3 Tage i. HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe gelangt. UV/VIS (EtOH): 268 (20400), 278 (17400, Sch.), 292 (13100), 316 (27500, Sch.), 330 (40300), 342 (34200), 378 (7700), 402

(5000), 525 (16800), 565 (8800, Sch.), vgl. Fig. 59. IR ( $\text{CHCl}_3$ ) u.a. 2200 $m$ , 1648 $w$ , 1620 $m$ , 1597 $m$ , 1578 $s$ , 1538 $s$ , 1502 $s$ , 1480 $s$ , 1465 $m$  (Sch.), 1422 $m$ , 1410 $w$ , 1390 $m$ , 1376 $w$ , 1367 $m$ , 1944 $s$ , 1313 $m$ , 1300 $s$ , 1160 $m$ , 1120 $s$ , vgl. Fig. 60.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Kristall-Lsgm. aus  $\text{CHCl}_3$  i. RV abgesaugt): 1,25, 1,30 (2 s, 18 H); 1,7–2,1 ( $m$ , 2 H); 2,4–3,2 ( $s$ ,  $\text{CH}_2$  bei 2,73,  $m$ , insgesamt 8 H); 3,6–4,5 (br.  $d$ -oides  $m$ , 2 H); 4,73 (verbreitertes  $s$ , 1 H); 5,24 ( $s$ , 2 H); 5,42 ( $d$ ,  $J=2$ , 1 H); vgl. Fig. 61. Im NMR-Spektrum der nicht i. RV abgesaugten Probe ist zusätzlich das Diisopropyl- $m$  bei 3,7 ppm (ca. 0,3 H) sichtbar und die Methyl- $s$  sind besser aufgelöst: 1,23 ( $s$ , 3 H); 1,25 ( $s$ , 3 H); 1,29 ( $s$ , 6 H). MS ( $300^\circ$ ): u.a. 577 (24,  $M^+$ ,  $^{114}\text{Cd}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ), 542 (100,  $[M-\text{Cl}]^+$ ,  $^{114}\text{Cd}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{CdClN}_5 + 0,15 \text{ mol C}_6\text{H}_{14}\text{O}$  (592,47): C 56,63, H 6,15, N 11,84, Cl 5,99; gef.: C 56,74, H 6,12, N 12,03, Cl 5,97. Weitere Daten vgl. [6], S 194.

Isotopensequenz des  $M^+$ -Piks ( $^{106}, 108, 110, 111, 112, 113, 114, 116 \text{ Cd}, ^{35,37}\text{Cl}, ^{12,13}\text{C}$ ):

$m/z$	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582
ber. [%]	3	1	3	1	31	40	76	60	100	36	44	12	6	2
gef. [%]	4	2	5	2	31	38	73	61	100	38	46	14	8	3

Das Massenspektrum von **40** zeigt ein im Vergleich zu jenem von **39** intensiveres  $M^+$ -Ion-Pik ( $m/z$  577/24). Dies ist ein entsprechend deutlicherer Beleg für das Vorliegen eines pentakoordinierten  $\text{Cl-Cd}^{\text{II}}$ -Komplexes mit kovalent an Cd gebundenem Cl-Liganden. Gemäss NMR-Spektrum lag **40** in Lsg. bei RT als einheitliches Diastereoisomer vor; die vier Vinyl-H-Atome erscheinen als scharfe Signale, wobei jene

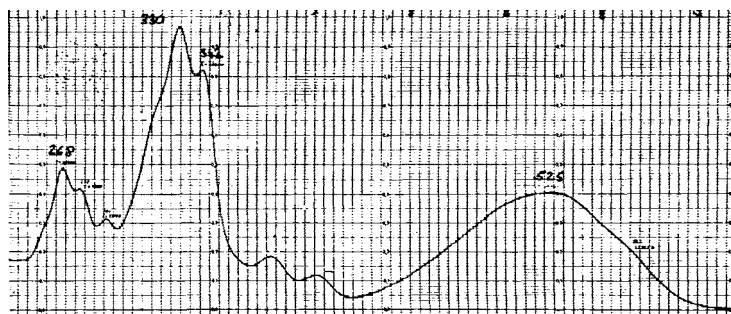


Fig. 59. UV/VIS-Spektrum des (Chloro- $\text{Cd}^{\text{II}}$ )-A/D-secocorrinats **40** in EtOH

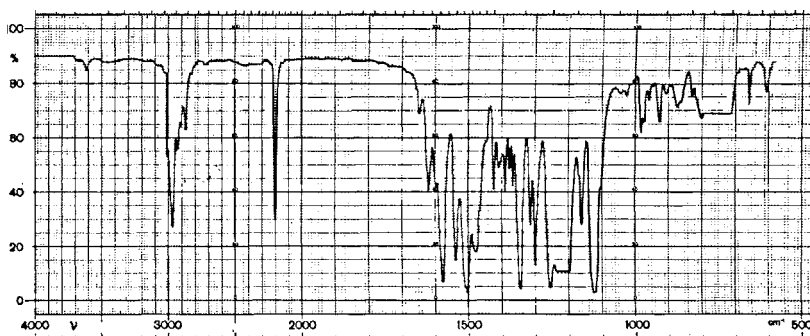


Fig. 60. IR-Spektrum des (Chloro- $\text{Cd}^{\text{II}}$ )-A/D-secocorrinats **40** in  $\text{CHCl}_3$

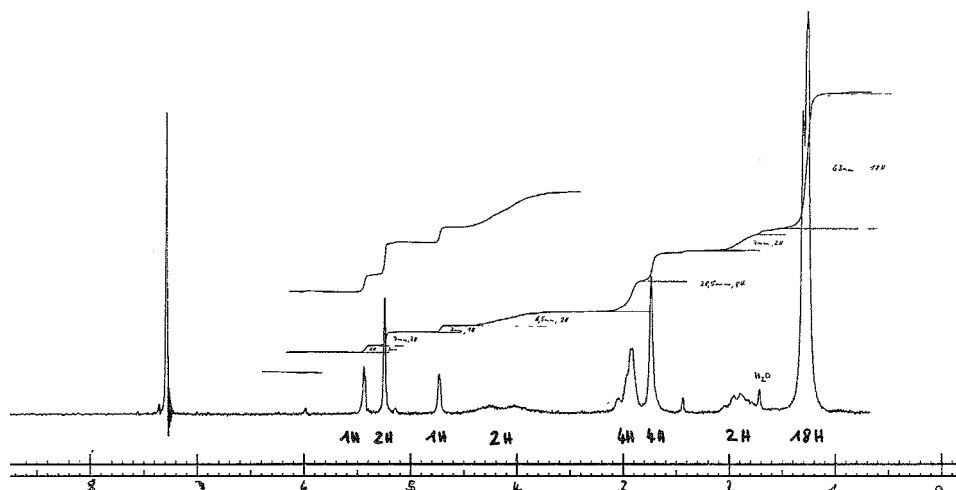


Fig. 61.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des (Chloro- $\text{Cd}^{\text{II}}$ )-A/D-secocorrinats **40** in  $\text{CDCl}_3$

der *meso*-H-Atome an C(5) und C(10) im *s* bei 5,24 ppm zusammenfallen. Die Methylen-H-Atome der exocyclischen Methylen-Gruppe am Ring A erscheinen als ein *d* bei 5,42 ppm ( $J=2$  Hz) und ein verbreitertes *s* bei 4,73 ppm. Das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse von **40** durch Bartlett und Dunitz [62] ist in Fig. 19 wiedergegeben.

**Chloro-Mg<sup>II</sup>-secocorrinat 41: 19** → **41**: Eine Lsg. von 110 mg (0,187 mmol) **19** in 11 ml MeOH unter  $\text{N}_2$  wurde mit 100 mg (1,54 mmol) KCN versetzt, die Lsg. 20 Min. bei RT gerührt, 275 mg (1,06 mmol)  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wurden zugegeben (Farbumschlag nach rot), das Gemisch wurde 30 Min. gerührt, mit Benzol verdünnt und dann 3-mal mit 100 ml ges., eisgekühlte, wässr. NaCl-Lsg. geschüttelt. Nach gleichem weiterem Vorgehen wie oben beschrieben beim Cd-Komplex erhielt man 88 mg (96%) rotviolett Rohprodukt, dessen UV/VIS-Spektrum im Wesentlichen identisch war mit jenem des kristallinen Komplexes **41**. Den festen Rückstand löste man in AcOMe, filtrierte unter  $\text{N}_2$  durch eine G4-Nutsche, entfernte das Lsgm. i. RV und kristallisierte aus sehr wenig AcOMe und Hexan: 68 mg (74%) dunkelrote Kristalle, IR- und UV/VIS-Spektren waren identisch mit denjenigen der Analysenprobe von **41**. Zur Analyse war in einem analogen Ansatz eine 1-mal aus AcOMe/Hexan umkristallisierte und 4 Tage i. HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe gelangt. UV/VIS (EtOH): 267 (23600), 278 (16700, Schr.), 293 (13500, Sch.), 318 (33400, Sch.), 330 (45800), 342 (34200), 376 (7200), 400 (4600), 522 (16000), 574 (7000/S); vgl. Fig. 17, sowie Fig. 37 in [6] (S. 106). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 2200*m*, 1646*w*, 1623*m*, 1608*m*, 1585*s*, 1574*s*, 1535*s*, 1512*s*, 1477*s*, 1465*m* (S), 1422*w*, 1402*w*, 1390*w*, 1375*w*, 1365*m*, 1350*s*, 1315*s*, 1300*s*, 1158*m*, 1135*s*, 1120*s*, AcOMe-Bande bei 1735  $\text{cm}^{-1}$ , abgebildet in [6], dort Fig. 38 (S. 106).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT): 1,19, 1,25 (2 *s*, 18 H); 1,7–2,0 (*m*, 2 H); 2,69 (*s*, 4 H); 2,8–3,1 (*m*, 4 H); 3,8–4,2 (*m*, 2 H); 4,61 (*s*, verbreitert, 1 H); 4,7–5,3 (sehr flaches *m*, 1 H); 5,30 (*s*, 1 H); 5,36 (*s*, verbreitert, 1 H); AcOMe-*s* bei 2,01 und 3,63 (je ca. 0,5 H; beim Spektrum der 'abgesaugten Probe' nicht vorhanden), abgebildet in [6], dort Fig. 39a (S. 106). Das Tieftemp.-NMR-Spektrum ( $-50^\circ$ ) von **41** zeigte im Unterschied zum entsprechenden Spektrum von **39** noch keine scharfen Signale für alle vier Vinyl-H-Atome. Die Abbildungen, der bei  $-20^\circ$ ,  $-50^\circ$ ,  $+25^\circ$  und  $+65^\circ$  aufgenommenen NMR-Spektren von **41**, finden sich in [6], dort Fig. 39b (S. 108). MS ( $250^\circ$ ): u.a. 487 (15,  $M^+$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ), 436 (100,  $[M - \text{HCl} - \text{CH}_3]^+$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{ClMgN}_5 + 0,1 \text{ mol C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  (494,64): C 66,13, H 7,03, Cl 7,14, N 14,10; gef.: C 66,14, H 6,91, Cl 6,75, N 14,10. Weitere Daten in [6] (S. 107).

*Photochemische (A → D)-Cycloisomerisierung der A/D-Secocorrin-Komplexe 39, 40 und 41 [6]. (Chloro-Zn<sup>II</sup>)-15-cyano-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrinat 42: 39 → 42: 45 mg (0,083 mmol, 0,1 mol (iPr)<sub>2</sub>O, Kristall-Lsgm. berücksichtigt) 39 wurden in ein unter Ar stehendes, mit Alufolie verdunkeltes Reagenzglas (Inhalt 75 ml, Durchmesser 33 mm) gegeben und in 50 ml Benzol gelöst (c = 1,7 · 10<sup>-3</sup> mol/l). Die rotviolette Lsg. (UV/VIS-Absorptionsmaxima bei 334 (opt. Dichte 0,98) und 527 (0,37) nm, in Benzol) wurde 1 Std. mit Ar (Kapillare) gespült. Unter ständigem Ar-Strom bestrahlte man die luft-O<sub>2</sub>-freie, mit einem Magnetrührer versehene Lsg. mit zwei 200-W W-Glühlampen (Abstand der beiden Lampen vom Reaktionsraum ca. 10 cm, Temp. ca. 30°). Nach 1 Std. Bestrahlung wechselte die Farbe der nun grünlich fluoreszierenden Lsg. allmählich nach orange. Nach insgesamt 2 Std. zeigte die orange Lsg. im UV/VIS-Spektrum vollständige Cyclisierung an (UV/VIS-Absorptionsmaxima bei 323 (1,19) und 494 (0,47), in Benzol: Spektrum von 42). Man entfernte das Benzol i. RV: 48 mg oranges Rohprodukt. Dieses wurde wiederum in Benzol gelöst, die Lsg. unter N<sub>2</sub> durch eine G4-Nutsche filtriert, i. RV eingengt und der Rückstand aus AcOMe/Hexan kristallisiert: 42,5 mg orange Kristalle, IR- und UV/VIS-Spektren waren identisch mit jenen der Analysenprobe. Ausbeute unter Berücksichtigung der Kristall-Lsgm. (nach NMR ca. 0,5 mol AcOMe und 0,2 mol H<sub>2</sub>O): 89,5 %. Zur Analyse war eine in einem analogen Ansatz 1-mal aus AcOMe umkristallisierte und 2 Wochen i. HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe von 42 gelangt. Das NMR-Spektrum dieser Analysenprobe zeigt AcOMe-s bei 2,05 und 3,75 (je ca. 1,5 H); sowie das H<sub>2</sub>O-s bei 1,70 (ca. 0,4 H). UV/VIS (EtOH): 261 (29800), 307 (31800, Sch.), 317 (44800), 363 (4200), 382 (2800, Sch.), 482 (17000), 507 (13100, Sch.); vgl. Fig. 62. IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 2200m, 1625w, 1608w, 1588s, 1570m (Sch.), 1508s, 1470m, 1422w, 1392m, 1370m, 1350s, 1312m, 1300s, 1280s, 1165w, 1152w, 1135s, 1125s (S), 1100w, 1043w, AcOMe-Bande bei 1737 cm<sup>-1</sup>; vgl. Fig. 63. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; Probe aus analogem Ansatz; Lsgm. abgesaugt): 0,75, 1,11, 1,14, 1,24, 1,30, 1,33, 1,37 (7s, 21 H); 1,7–2,3 (m, 2 H); 2,5–3,3 (m, scharfe Signale bei 2,72, 2,77, 2,81, 2,88, 2,97 (insgesamt 8 H); 3,8–4,9 (2m, 1 H); 5,33, 5,35, 5,38 (3s, 2 H); H<sub>2</sub>O-Signal bei 1,61 ppm (0,5 H); Me-s bei 0,75 ppm entspricht ca. 1 H, C(19)H-m bei 3,8 (ca. 0,66 H) und 4,9 (ca. 0,33 H); entspricht einem ca. (2 : 1)-Diastereoisomereengemisch (Cl-Ligand); vgl. Fig. 64. MS (250°): 531 (8, M<sup>+</sup>, <sup>66</sup>Zn, <sup>37</sup>Cl), 529 (11,5 [M]<sup>+</sup>, <sup>66</sup>Zn, <sup>35</sup>Cl; <sup>64</sup>Zn, <sup>37</sup>Cl), 527 (11,5 [M]<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn, <sup>35</sup>Cl), 491 (100, [M – HCl]<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn), weitere MS-Daten in [6] (S. 111). Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>ClN<sub>5</sub>Zn + 0,5 mol AcOMe + 0,2 mol H<sub>2</sub>O (581,83): C 60,04, H 6,61, Cl 6,22, N 12,29; gef.: C 60,19, H 6,63, Cl 6,17, N 12,34.*

Die hier aufgeführten spektroskopischen Daten (UV/VIS, IR und NMR) stimmen mit denen des Chloro-Zn<sup>II</sup>-corrinats überein, das früher durch (A → B)-Corrin-Ringschluss *via* Sulfid-Kontraktion erhalten worden war (vgl. *Teil V* dieser Reihe [5], dort Fig. 2). Da die Identifizierung zweier Diastereoisomeren-Gemische nicht unproblematisch ist, wurde eine Probe des durch (A → D)-Cycloisomerisierung 39 → 42 gewonnenen Chloro-Zn<sup>II</sup>-corrinats acidolytisch (CF<sub>3</sub>COOH) zum metallfreien Corrinium-hydrobromid dekomplexiert und als solches mit dem durch (A → B)-Cyclisierung erhaltenen Corrinium-hydrobromid (vgl. Fig. 5 im *Teil V* dieser Reihe [5]) zusätzlich identifiziert. Die Beschreibung dieser Identifizierung findet sich in [6] (S. 112, 113).

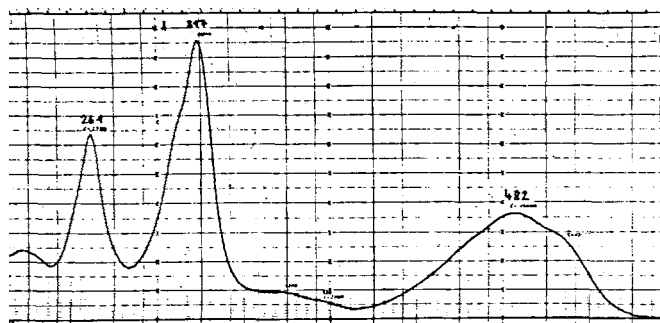
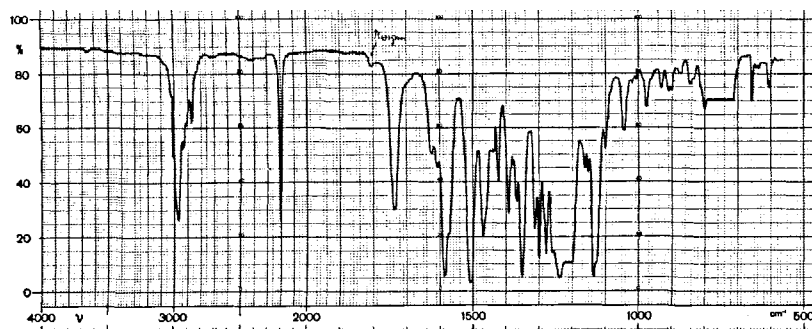
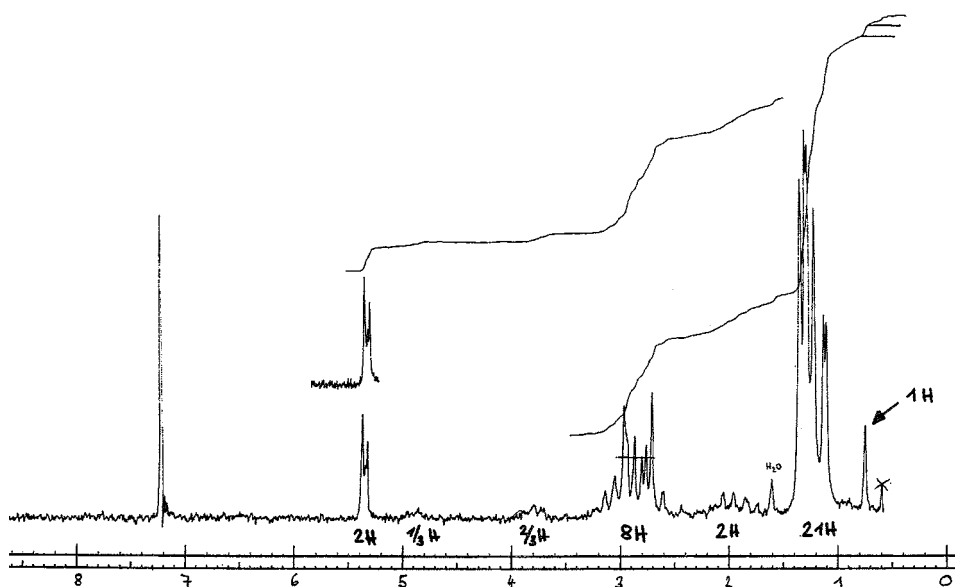


Fig. 62. UV/VIS-Spektrum von Chloro-Zn<sup>II</sup>-corrinat 42 in EtOH

Fig. 63. IR-Spektrum von Chloro-Zn<sup>II</sup>-corrinat **42** in CHCl<sub>3</sub>Fig. 64. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Chloro-Zn<sup>II</sup>-corrinat **42** in CDCl<sub>3</sub>

Orientierende Versuche zeigten, dass nur sorgfältige Befreiung der Reaktionslg. von Luft-O<sub>2</sub> (mit Ar gespült oder i. HV und fl. N<sub>2</sub> entgast<sup>34</sup>). Die lichtinduzierte Cycloisomerisierung **39** → **42** ermöglichen. Unter Bedingungen, unter denen der photochemische Ringschluss in einer rigoros entgasten Reaktionslg. innert 10 Min. nahezu quantitativ verlaufen kann (Hg-Hochdrucklampe, Benzol, RT), war die Ringschlussreaktion in einer nicht-entgasten Reaktionslg. völlig unterbunden (UV/VIS).

In einem orientierenden Versuch konnte gezeigt werden, dass die lichtinduzierte (A → D)-Cycloisomerisierung auch an einem tetrakoordinierten, kationischen Zn<sup>II</sup>-A/D-secocorrinat (Vorbehandlung von **39** mit AgBF<sub>4</sub> in Benzol) erfolgreich ist; vgl. [6] (S. 113).

(Chloro-Cd<sup>II</sup>)-15-cyano-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrinat **43**. **40** → **43**: Die lichtinduzierte (A → D)-Cycloisomerisierung von **40** wurde ganz analog wie diejenige von **39** durchgeführt (vgl. oben). Ausgehend von 41.5 mg (0,0701 mmol, 0,15 mol (iPr)<sub>2</sub>O als Kristall-Lsgm. berücksichtigt) **40** wurden



nach Kristallisation des orangenen Rohprodukts aus EtOH/ (<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>O 35,5 mg orange Kristalle erhalten, aus der Mutterlauge weitere 2,5 mg. Die IR- und UV/VIS-Spektren beider Kristallisate identisch mit denjenigen der Analysenprobe. 38 mg entsprächen 91,5% **42** (ohne Berücksichtigung der Kristall-Lsgm.).

Zur Analyse gelangte eine 1-mal aus EtOH umkristallisierte und 3 Tage i. HV (0,01 mm) bei RT getrocknete Probe. UV/VIS (EtOH): 261 (25200), 305 (26600/S), 318 (41000), 380 (1900, Sch.), 483 (16900), 507 (13600, Sch.), vgl. Fig. 65. IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 2200*m*, 16221*w*, 1600*m* (Sch.), 1585*s*, 1565*m*, 1502*s*, 1463*m*, 1422*w*, 1390*m*, 1378*w*, 1367*w*, 1348*s*, 1310*m*, 1300*s*, 1285*m*, 1280*s*, 1260*m*, 1152*m*, 1137*s*, 1122*m*, 1100*w*, EtOH-Bande des Kristall-Lsgm. oberhalb 3100 cm<sup>-1</sup> nicht sichtbar, vgl. Fig. 66. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Kristall-Lsgm. aus CHCl<sub>3</sub> i. RV abgesaugt): 1,10, 1,18, 1,28, 1,30, 1,33, 1,35, 1,38 (7*s*, 21 H); 1,8–2,3 (*m*, 2 H); 2,4–3,3 (*m*, scharfe Signale bei 2,67, 2,75, 2,78, 2,82, 2,93, 2,97, insgesamt 8 H); 3,6–3,9 (*triplettoides m*, 1 H); 5,29 (*s*, 1 H); 5,32 (*s*, 1 H); vgl. Fig. 67. Im NMR-Spektrum der nicht i. RV abgesaugten Probe sind Signale von EtOH (insgesamt ca. 2 H) überlagert. MS: (250°): u.a. 577 (44, M<sup>+</sup>, <sup>114</sup>Cd, <sup>35</sup>Cl), 542 (51, [M – Cl]<sup>+</sup>, <sup>114</sup>Cd), 526 (100, [M – HCl – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, <sup>114</sup>Cd); weitere Daten, insbesondere Isotopensequenz des M<sup>+</sup>-Peaks, vgl. [6] (S 115). Im NMR-Spektrum erscheinen die Vinyl-H-Atome an C(5) und C(10) als 2 scharfe *s* bei 5,29 und 5,32, der C(19)H im Ring D erscheint (im Gegensatz zum entsprechenden Zn- und Mg-corrinat) als nur ein *m* bei 3,7 ppm, und zwischen 1,0 und 1,4 ppm finden sich 7 *m*. Auf Grund dieser Daten handelte es sich nicht um ein Diastereoisomeren-Gemisch. Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>CdClN<sub>5</sub> + 0,5 mol EtOH (600,17): C 56,11, H 6,22, Cl 5,91, N 11,68; gef.: C 56,19, H 6,20, N 11,59, Cl 5,76. UV/VIS-, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindung stimmten mit denjenigen des (Chloro-Cd<sup>II</sup>)-15-cyano-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrinats überein, das durch Komplexierung des auf dem Wege der (A → B)-Cyclisierung synthetisierten metallfreien Corrinium-bromids (vgl. Teil V dieser Reihe [5]) erhalten wurde.

(Chloro-Mg<sup>II</sup>)-15-cyano-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrinat **44**: **41** → **44**: 63 mg (0,127 mmol, 0,1 mol AcOMe Kristall-Lsgm. berücksichtigt) **41** in 50 ml Benzol (frisch durch bas. Alox durchw.) gelöst (*c* = 2,5 · 10<sup>-3</sup> mol/l), 3-mal i. HV (0,001 mm) und fl. N<sub>2</sub> entgast<sup>3d</sup>), 3 Std. gleich bestrahlt und aufgearbeitet wie beim Zn-Komplex, **39** → **42** (vgl. oben). Man erhielt 66 mg orange-farbenes Rohprodukt, nach Kristallisation aus AcOMe/Hexan: 61 mg (96%, Kristall-Lsgm., ca. 0,2 mol AcOMe, berücksichtigt) orange Kristalle, deren IR- und UV/VIS-Spektren identisch waren mit denjenigen der Analysenprobe. Zur Analyse gelangte eine 1-mal aus AcOMe/Hexan umkristallisierte und 14 Tage i. HV (0,001 mm) bei RT getrocknete Probe. UV/VIS (EtOH): 258 (31000), 302 (34500, Sch.), 314 (47700), 355 (4100), 378 (2600, Sch.), 474 (18100), 498 (13900, Sch.); vgl. Fig. 17, sowie [6], dort Fig. 46 (S. 119). IR (CHCl<sub>3</sub>) u.a. 2200*m*, 1625*w*, 1605*w*, 1585*s*, 1570*s* (Sch.), 1505*s*, 1468*m*, 1420*w*, 1390*m*, 1378*w*, 1365*w*, 1350*s*, 1312*m*, 1300*s*, 1278*s*, 1163*w*, 1152*s*, 1132*s*, 1125*s* (S), 1100*w*, AcOMe-Bande bei 1735 cm<sup>-1</sup>, abgebildet in [6], dort Fig. 47 (S. 119). <sup>1</sup>H-NMR (CHCl<sub>3</sub>, Kristall-Lsgm. aus CHCl<sub>3</sub> i. RV abgesaugt): 0,69, 1,09, 1,12, 1,20, 1,28, 1,33 (6*s*, 21 H); 1,7–2,3 (*m*, 2 H); 2,5–3,4 (*m*, scharfe Signale bei 2,70, 2,80, 2,86, 2,95, 2,98, insgesamt 8 H); 3,80–4,95 (2*m*, 1 H); 5,32, 5,41 (2 *s*, 2 H); H<sub>2</sub>O-Signal bei 1,68 (ca. 1 H); abgebildet in [6], dort

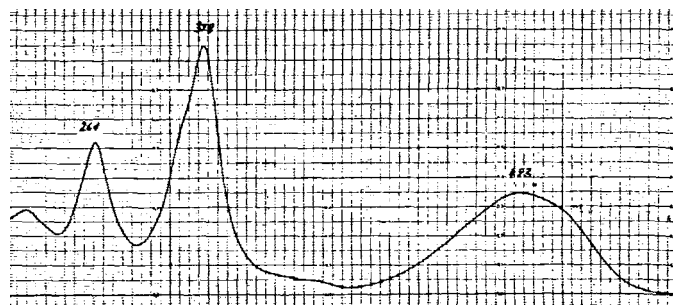


Fig. 65. UV/VIS-Spektrum von Chloro-Cd<sup>II</sup>-corrinat **43** in EtOH

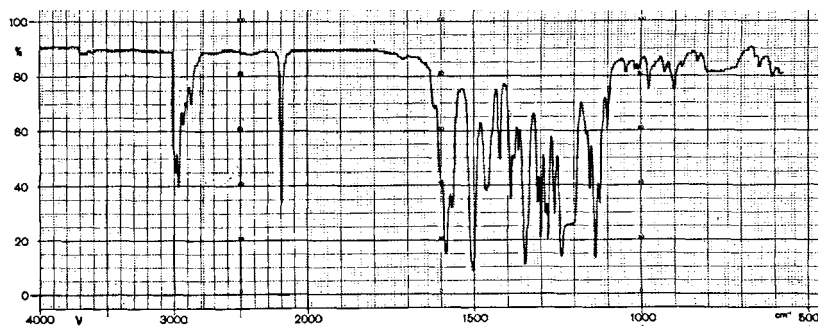
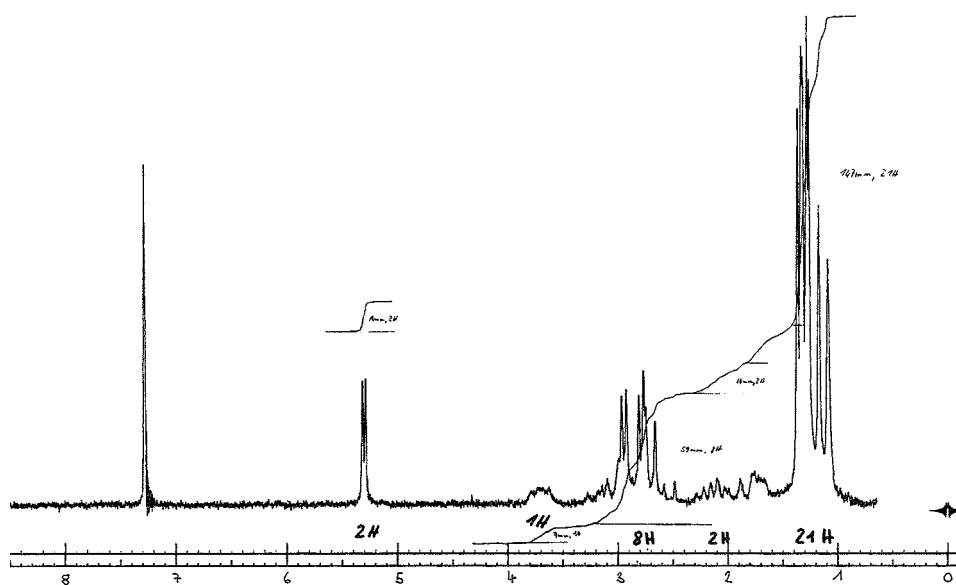
Fig. 66. IR-Spektrum von Chloro-Cd<sup>II</sup>-corrinat **43** in CHCl<sub>3</sub>Fig. 67. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Chloro-Cd<sup>II</sup>-corrinat **43** in CDCl<sub>3</sub>

Fig. 48 (S. 119). MS (300°): 487 (27,  $M^+$ , <sup>24</sup>Mg, <sup>35</sup>Cl), 451 (61,  $[M - \text{HCl}]^+$ , <sup>24</sup>Mg), 436 (100,  $[M - \text{HCl} - \text{CH}_3]^+$ , <sup>24</sup>Mg), weitere Daten vgl. [6], S. 120. Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>ClMgN<sub>5</sub> (487,24): C 66,40, H 7,02, Cl 7,26, N 14,34; gef.: C 65,83, H 7,07, Cl 6,90, N 14,23.

Im NMR-Spektrum entspricht Me-Signal bei 0,69 ppm (ca. 0,6 H), ca. 0,2 CH<sub>3</sub> und die Methin-H-Atom-*m* bei 3,8 (ca. 0,8 H) und 4,95 (ca. 0,2 H) entsprechen einem ca. (1:4)-Diastereomerenmischung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chloro-Mg-corrinaten. Im Spektrum der nicht i. RV abgesaugten Probe sind die AcOMe-s bei 2,01 und 3,63 (je ca. 0,6 H) erkennbar.

10 mg **44** wurden in 2 ml MeCN und einigen Tropfen CF<sub>3</sub>COOH in den metallfreien Liganden übergeführt und dieser als Hydrobromid aus AcOEt/EtOH/Hexan kristallisiert: 6,3 mg Kristalle, UV/VIS- und IR-Spektren identisch mit denjenigen des im Teil V dieser Reihe [5] beschriebenen Corrinium-bromids übereinstimmen

**Reaktionen in Fig. 20** [6]. – Metallfreier A/D-Secocorrin-Ligand **46**: **19** → (**45**) → **46**: 200 mg (0,34 mmol) **19** wurden unter N<sub>2</sub> in 20 ml MeOH gelöst und mit 180 mg (2,75 mmol) fein pulverisiertem KCN versetzt: sofort verdunkelte sich die anfangs rotbraune Lsg., wechselte aber innerhalb 1 Min. nach orangerot. Man rührte 15 Min. unter N<sub>2</sub> bei RT, nahm in 100 ml CHCl<sub>3</sub> auf, schüttelte 3-mal mit 100 ml 1M, eisgekühlte, wässr. NaCO<sub>3</sub>-Lsg., filtrierte die rote org. Phase durch getrocknete Watte, engte i. RV ein, nahm das kristalline Rohprodukt in CHCl<sub>3</sub> auf, filtrierte durch eine G4-Nutsche und entfernte das Lsgm. i. RV. Den festen Rückstand löste man in minimaler Menge CHCl<sub>3</sub>, tropfte (tPr)<sub>2</sub>O zu, bis die Kristallisation einsetzte, liess 5 Std. bei RT und dann über Nacht bei –20° stehen: 124 mg (85%) braune Kristalle von **46**, Schmp. (unter Zers.) 180°, IR-Spektrum mit jenem der Analysenprobe identisch. Zur Analyse gelangte in einem anderen Ansatz eine 2-mal aus CHCl<sub>3</sub>/(tPr)<sub>2</sub>O umkristallisierte und 24 Std. i. HV (0,01 mm) bei RT getrocknete Probe (rotbraune Kristalle von **46**, CHCl<sub>3</sub> als Kristall-Lsgm. aus Cl-Analyseergebnis ermittelt). UV/VIS (EtOH; vor Aufnahme des Spektrums, Lsg. 20 Std. bei RT belassen): 258 (175003), 308 (19100, Sch.), 318 (20400), 330 (19400, Sch.), 341 (15200, Sch.), 383 (15700, Sch.), 405 (21400, Sch.), 425 (24700), 441 (24700), 472 (18900, Sch.), 506 (10600, Sch.), 542 (4600, Sch.); abgebildet in [6], dort Fig. 51 (S. 127); nach Zugabe von 1 Tropfen 1N HCl pro 3 ml Messlsg: 267 (22100), 324 (17500), 494 (40100, Sch.), 520 (44000), 564 (31400); abgebildet in [6], dort Fig. 52 (S. 127). IR (CHCl<sub>3</sub>; das bei RT aufgenommene Spektrum ist gemäss den nachfolgend aufgeführten NMR-spektroskopischen Daten einem komplexen Gemisch von Tautomeren zuzuordnen): u.a. 3230w (br.), 2200m, 1645w (Sch.), 1630m (Sch.), 1603s, 1572w, 1510m, 1490s, 1462m, 1442w, 1425w, 1385w, 1365m, 1315m, 1300m, 1283m, 1153w, 1127w, 1095w, 1080w, 980w, 952w. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erwies sich als extrem abhängig von den Aufnahmebedingungen: a) 13 mg kristallisierter, metallfreier Ligand **46** aus einem anderen Ansatz wurden auf –50° gekühlt und bei eben dieser Temp. in CDCl<sub>3</sub> gelöst, was ca. 30 min benötigte. Das bei –50° aufgenommene NMR-Spektrum zeigte: 1,22 (s, 18 H); 1,9–2,3 (m, 2 H); 2,6–3,2 (m, 6 H); 3,4–3,7 (m, 2 H); 4,18 (s, 1 H); 4,40 (s, 1 H); 4,86 (s, 1 H); 5,16 (s, 1 H); 5,40 (s, 1 H); 10,4 (s, 1 H); 11,2 (br. m, 1 H); vgl. Fig. 68. Neben den 5 Vinyl-H-Atom-Signalen bei 4,18, 4,40, 4,86, 5,16, 5,40 zeigt das NMR-Spektrum die Signale von nur 6 allyl. CH<sub>2</sub>-Gruppen zwischen 2,6 und 3,2 ppm. Die beiden H-Atome von C(19)H<sub>2</sub> absorbieren bei 3,55 ppm als ein m. Besonders signifikant für das Vorliegen eines Tautomeren des Typs **46** sind zwei Signale für die NH-Protonen bei 10,4 und 11,2 ppm. Die Platzierung der endocyclischen (C=C)-Bindung des Tautomers **46** im Ring B entspricht der nachgewiesenen Tendenz des Corrin-Chromophors bevorzugt an C(8) im Ring B peripher deprotoniert zu werden; vgl. z.B. [5]. b) Die der Fig. 69 entsprechende NMR-Messlsg. wurde bei –50° bei dieser Temp. 30 min belassen und dann ein NMR-Spektrum mit verstärkter Intensität aufgenommen (Fig. 70). c) Eine andere Probe von **46** wurde bei 0° in CDCl<sub>3</sub> gelöst, dann auf –50° abgekühlt und das

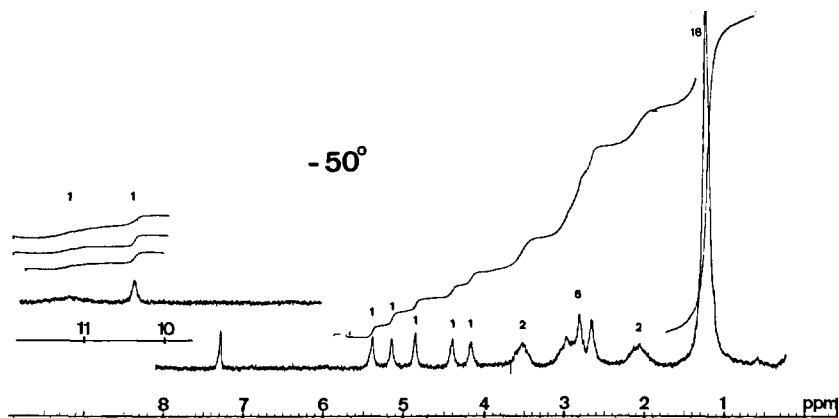


Fig. 68. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Secocorrin-Liganden **46** (Probe bei –50° in CDCl<sub>3</sub> gelöst und Spektrum bei –50° aufgenommen)

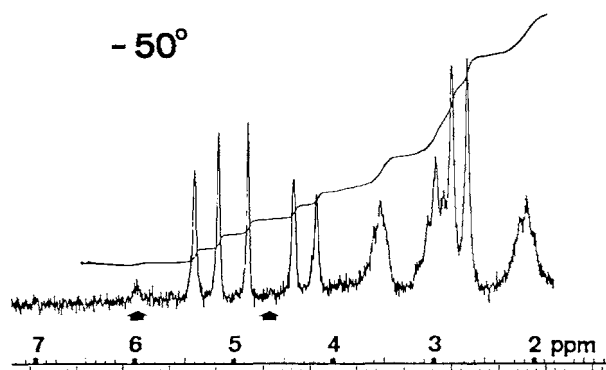


Fig. 69.  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  von **46** (Probe von Fig. 68 nach 30 Min. bei  $-50^\circ$  in höherer Intensität aufgenommen)

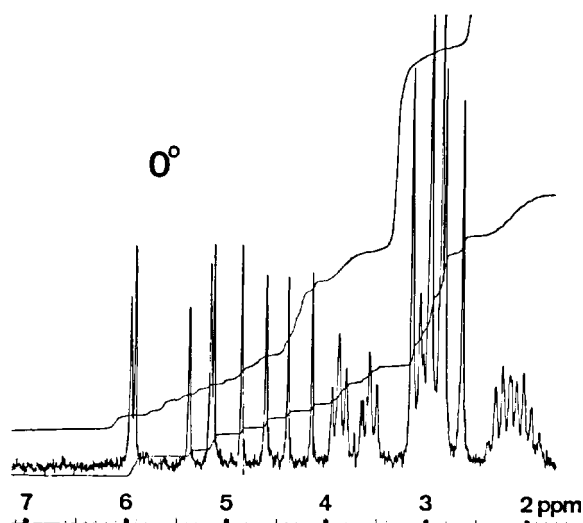


Fig. 70.  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  von **46** (bei  $0^\circ$  in  $\text{CDCl}_3$  gelöst, dann bei  $-50^\circ$ , anschliessend bei  $-25^\circ$ ; schliesslich bei  $0^\circ$  aufgenommen)

NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigt ein komplexeres Bild als das unter *a* beschriebene: Vinyl-H-Atom-s bei 4,17, 4,40, 4,62 (neu), 4,85, 5,14, 5,39 und 5,96 (neu) ppm, sowie (neu) zwei *t*-artige *m* bei 3,55 und 3,90 ppm, abgebildet in [6], dort Fig. 49c (S. 123). Nach Erwärmung der Probe auf  $-25^\circ$ : beginnende Aufspaltung der beiden Signale bei 5,14 (ca. 1 Hz) und 5,96 (ca. 3 Hz). *d*) Die Probe von *c* wurde schliesslich auf  $0^\circ$  erwärmt und bei dieser Temp. vermessen: Neun scharfe Vinyl-H-Atom-Signale ungefähr gleicher Intensität bei 4,14, 4,38, 4,60, 4,84, 5,12, 5,16, 5,36, 5,91, und 5,96 ppm, sowie die zwei *t*-oiden *m* bei 3,55 und 3,86 ppm (abgebildet in [6], dort Fig. 49d (S. 124)). Tentative Zuordnung: ca. (1:1)-Gemisch von **45** und **46**. Methyliden-H-Atome von **45** bei 4,60, 5,12, CH-Signale bei 5,91, 5,96 ppm; von **46** bei 4,14, 4,38 bzw. bei 4,84, 5,16, 5,36 ppm. *e*) Das NMR-Spektrum der unter *d* verwendeten

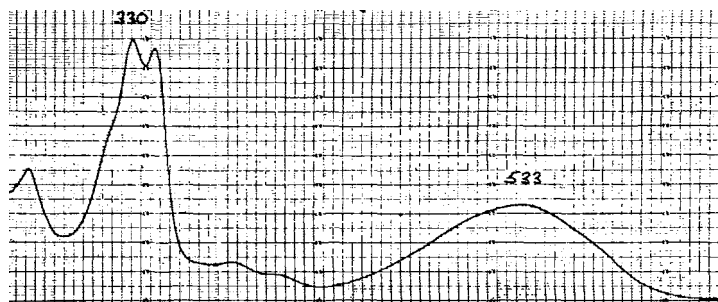
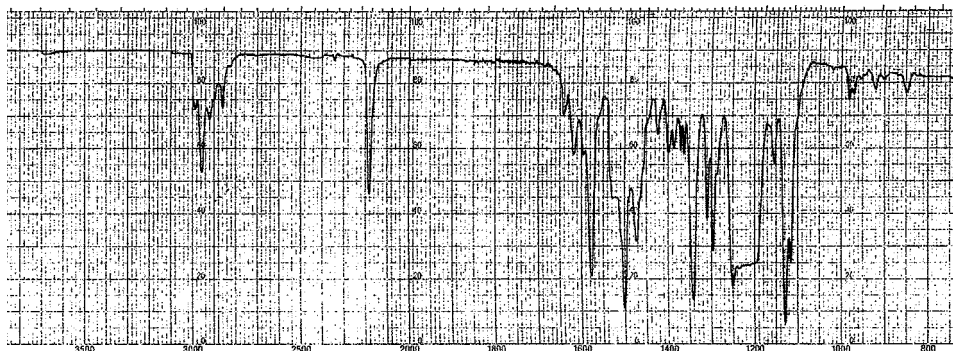
und auf RT erwärmten Probe zeigte, auf zusätzliche Isomerisierung(en) hindeutend, u.a. zwei weitere Vinyl-H-atom-Signale bei 5,78 und 6,62 ppm (abgebildet in [6], dort Fig. 49e (S. 125)). Über die mögliche Konstitution zusätzlicher Tautomeren vgl. [6] (S. 126). MS (300°): u.a. 429 (65,  $M^+$ ), 414 (100,  $[M - \text{CH}_3]^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}_5 + 0,17 \text{ mol } (^i\text{Pr})_2\text{O} (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}) + 0,23 \text{ mol } \text{CHCl}_3$  als Kristall-Lsgm. (473,77), ohne Lsgm.: C 75,49, H 8,21, N 16,30; mit Lsgm.: C 71,52, H 7,99, Cl 5,16, N 14,76; gef.: C 71,52, H 7,94, Cl 5,19, N 14,78. Weitere Daten in [6], S. 122.

$\text{pK}^*(\text{CH}_2\text{Cl}_{2s})$ -Bestimmung in *Methylcellulose/H}\_2\text{O } 8:2*: Die Titration von **46** (vor der Aufnahme: Lsg. 20 Std. bei RT) mit 0,1N HCl verlief sauber einstufig:  $\text{pK}^*(\text{CH}_2\text{Cl}_{2s}) = 6,81$ ; Äquiv.-Gew.: ber. (430 + 27  $\text{CHCl}_3 + 17_{\text{Diisopropylether}}$ ) 474, gef. 514.

**46** → **19**: 30 mg (0,07 mmol) **46** wurden unter Ar in 6 ml MeCN gelöst. Nach Zugabe von 30 mg (0,17 mmol)  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  trat sofort eine Farbverdunkelung nach braunrot. Nach 60 Min. Rühren unter Ar bei RT, zeigte das UV/VIS-Spektrum des Gemisches die vollständige Komplexierung an, indem sowohl Lage als auch relative Intensität der Absorptionsmaxima (328 und 470 nm) mit dem Spektrum des kristallisierten Komplexierungsprodukts übereinstimmten. Man verdünnte mit 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , schüttelte 1-mal mit 100 ml und 2-mal mit 5,0 ml 0,1M wässr.  $\text{HClO}_4$ , filtrierte durch getrocknete Watte und engte i. RV ein: 40 mg kristallines Rohprodukt, dessen DC (Kieselgel;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH } 10:1$ ) einen lang gezogenen, einheitlichen Fleck zeigte ( $R_f$  um 0,5). Die Umkristallisation aus AcOMe lieferte 38 mg dunkelrotbraune Kristalle; (1 Std.) i. HV (0,001 mm) bei RT getrocknet. Ausbeute: 95% (Kristall-Lsgm. berücksichtigt), UV/VIS-, IR- und NMR-Spektren übereinstimmend mit denjenigen von **19**. Kristalle enthielten gemäss NMR-Spektrum ca. 0,6 mol AcOMe, entsprechend zeigte das IR-Spektrum eine (C=O)-Bande bei  $1730 \text{ cm}^{-1}$ .

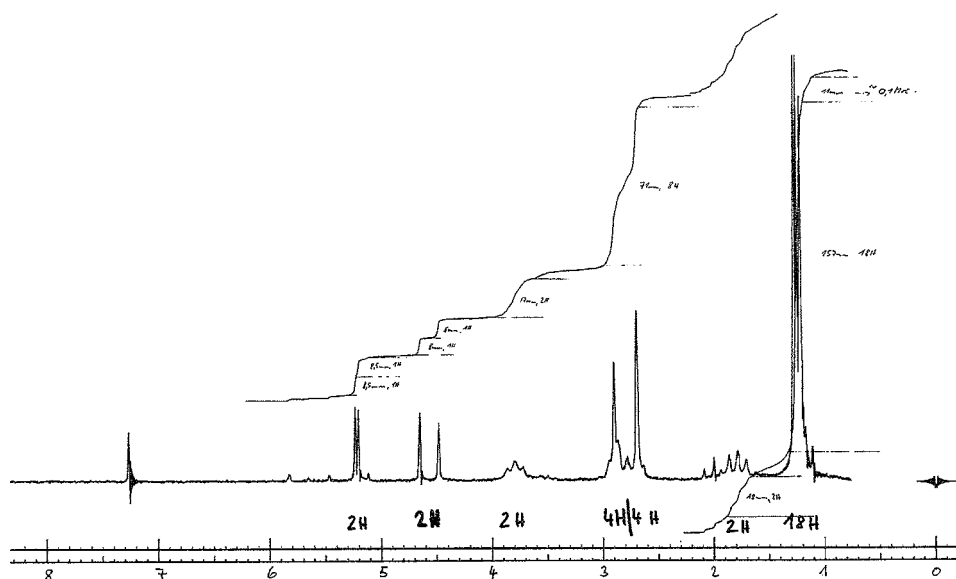
*Orientierende Versuche zur photochemischen Cycloisomerisierung von 46*: 2 mg ( $4,65 \cdot 10^{-3}$  mmol) **46** in einem Pyrex-Reagenzglas unter Ar in 9 ml Benzol gelöst, 4-mal mit fl.  $\text{N}_2$  und i. HV entgast<sup>34</sup>), und das i. V. stehende Reagenzglas 5 Std. ins direkte Sonnenlicht (ca. 25°) gestellt: keine Farbänderung und keine Änderung des UV/VIS-Spektrums nach Aufarbeitung mit  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ . Das Rohprodukt (Perchlorat) lieferte: UV/VIS- und IR-Spektren, die im Wesentlichen mit denjenigen von **19** übereinstimmten. In einem anderen Bestrahlungsversuch in EtOH (W-Lampe) wurde das Verhalten UV/VIS-spektroskopisch verfolgt: für das Spektrum des Ausgangsmaterials nach 6 Std. Bestrahlung vgl. [6] (S. 130).

*Li-A/D-Secocorrinat 47. 46* → **47**: 79 mg (0,184 mmol) **46** wurden unter Ar in 16 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst, mit 400 mg (16,7 mmol) fein pulverisiertem,  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem LiOH versetzt, in verschlossenem Rundkolben mit dichtem Schliff-Stopfen und im Dunkeln 65 h bei 50° gerührt. UV/VIS-Probeentnahme aus dem rotviolettten Gemisch zeigte vollständige Komplexierung an. Die nachfolgende Aufarbeitung und Kristallisation des äusserst feuchtigkeitsempfindlichen Li-Komplexes **47** erfolgte unter absolut  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Bedingungen. Um das überschüssige LiOH zu entfernen, wurde das Gemisch in einem geschlossenen Rohr mit Ar durch eine Nutsche (vgl. Zeichnung in [6] (S. 131)) gepresst, das Filtrat i. HV bei 0° zur Trockene eingeeengt, das rotviolette Rohprodukt 30 Min. i. HV (0,05 Torr) getrocknet, in minimaler Menge  $\text{CHCl}_3$  gelöst und tropfenweise mit  $(^i\text{Pr})_2\text{O}$  versetzt, bis die Kristallisation einsetzte, worauf man 3 Std. bei RT und 5 Std. bei  $-20^\circ$  stehen liess: 47 mg (59%) violettschwarze Kristalle von **47**, die nach Trocknung während 16 Std. i. HV (0,02 mm) bei RT zur Analyse und Charakterisierung gelangten. UV/VIS (Benzol, über NaH destilliert): 318 (29200, Sch.), 330 (45500), 342 (43500), 382 (6500), 407 (4400, Sch.), 533 (16400); vgl. Fig. 71. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 2185s, 1640w, 1620w, 1597w, 1578s, 1530m, 1500s, 1472m, 1423w, 1400w, 1387w, 1370w, 1363w, 1342s, 1310m, 1295m, 1154w, 1130s, 1115m, vgl. Fig. 72.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,23 (s, 3 H); 1,27 (s, 3 H); 1,29 (s, 6 H); 1,7–2,1 (m, 2 H); 2,6–3,0 (m, überlagert von 2  $\text{CH}_2$ -s bei 2,70 und 2,90, 8 H); 3,80 (t-oides m, 2 H); 4,48 (s, 1 H); 4,66 (s, 1 H); 5,21 (s, 1 H); 5,24 (s, 1 H); vgl. Fig. 73. Schwache Kontaminationssignale bei 5,12, 5,47, 5,66, 5,83, vermutlich spurenweise Hydrolyse. Das  $(^i\text{Pr})_2\text{O-d}$  bei 1,14 ppm (ca. 1,2 H) ist gerade noch sichtbar. MS (110°): 435 ( $M^+$ ), 429 (9,  $[M - \text{Li} + \text{H}]^+$ ); weitere Daten in [6] (S. 132), darunter bemerkenswert intensive MS-Piks, die  $^{56}\text{Fe}$  oder  $^{63}\text{Cu}$  anstelle von Li enthielten, und die von einer Komplexierung mit der MS-Apparatur herrühren mussten. Anal. ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{LiN}_5 + 0,1 \text{ mol } (^i\text{Pr})_2\text{O} (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}) + 0,13 \text{ mol } \text{CHCl}_3$  (460,84), ohne Lsgm.: C 74,46, H 7,87, N 16,08; mit Lsgm.: C 72,04, H 7,74, Cl 2,99, N 15,15; gef.: C 72,01, H 7,72, Cl 3,00, N 15,37 (Gehalt an Kristall-Lsgm. aus Analysewert von Cl ermittelt).

Fig. 71. UV/VIS-Spektrum von Li-Secocorrinat **47** in BenzolFig. 72. IR-Spektrum von Li-Secocorrinat **47** in  $\text{CHCl}_3$ 

Verbindung **47** ist extrem labil gegen Feuchtigkeit. In kristalliner Form kann es im Kühlschrank unter Ar aufbewahrt werden, ohne merklich zu verderben, gelöst ist es nur in aprotischen, rigoros  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Lsgm. beständig. In EtOH findet sofortige Dekomplexierung statt.

**47** → **48**: 12 mg (0,026 mmol, Kristall-Lsgm. berücksichtigt) **47** wurden in einem unter Ar stehendem, mit Alufolie verdunkelten Reagenzglas ( $15 \times 100$  mm) in 9 ml (über NaH destilliertem) Benzol gelöst, die rotviolette Lsg. ( $c = 2,9 \cdot 10^{-3}$  mol/l) 3-mal i. HV (0,001 mm) und fl.  $\text{N}_2$  entgast<sup>34</sup>), und das i. V. stehende Reaktionsgefäss 2 Std. ins Sonnenlicht gestellt (ca.  $25^\circ$ ). Die gemäss UV/VIS-Spektrum (in Benzol) vollständig cycloisomerisiertes Produkt enthaltende, orange, fluoreszierende Lsg. (UV/VIS-Spektrum identisch mit jenem von **48**) wurde i. HV (0,05 mm) vom Lsgm. befreit, das orange Rohprodukt 10 Min. i. HV gehalten, der feste Rückstand in wenig Benzol gelöst und tropfenweise Hexan zugegeben, bis die Kristallisation einsetzte. Man liess über Nacht bei  $-20^\circ$  stehen und erhielt 10,6 mg (88%, ohne Berücksichtigung des Kristall-Lsgm.) rotbraune Kristalle von **48**. Die nachstehend aufgeführten spektroskopischen Daten dieser Kristalle stimmen im Wesentlichen mit denen des Li-corrinats überein, das früher durch Komplexierung des metallfreien Liganden **49** erhalten worden war (vgl. Teil V dieser Reihe [5]). UV/VIS: (über NaH destilliertes Benzol): 305 (23600, Sch.), 317 (35400), 360 (6600, Sch.), 493 (13800), 520 (11100, Sch.). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 2185 $m$ , 1610 $w$ , 1580 $s$ , 1558 $w$  (Sch.), 1508 $s$  (Sch.), 1500 $s$ , 1460 $m$ , 1424 $w$ , 1389 $m$ , 1380 $m$  (Sch.), 1372 $m$ , 1365 $w$ , 1347 $s$ , 1309 $m$ , 1296 $s$ , 1287 $m$ , 1275 $m$ , 1160 $w$  (S), 1150 $w$ , 1135 $s$ , 1121 $m$ , 1097 $w$ . Das IR-Spektrum der Vergleichsprobe zeigte bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  eine stärkere Bande (Intensität  $m$ ) sowie zusätzlich eine schwache bei  $1542\text{ cm}^{-1}$  (Banden des metallfreien Corrinats?). MS: 435 ( $M^+$ ), 429 (2,  $[M - \text{Li} + \text{H}]^+$ ); weitere Daten in [6] (S. 135).

Fig. 73.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) von Li-Secocorrinat **47**

Im Spektrum der Vergleichsprobe war der Pik bei 429 (dekomplexierte Molekel) bedeutend intensiver.

**Reaktionen in Fig. 21** [6][10]. – **17**  $\rightarrow$  **51**: 100 mg (0,219 mmol) **17** (vgl. Fig. 6) wurden unter  $\text{N}_2$  in 200 ml EtOH gelöst, 100 mg (0,268 mmol)  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$  wurden zugegeben, 76 Std. wurde bei  $70^\circ$  gerührt (allmähliche Verfärbung von gelb rot), nach dem Abkühlen mit 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt, 3-mal mit 150 ml 0,1M eisgekühlte, wässr.  $\text{HClO}_4$ -Lsg. geschüttelt, die org. Phase durch getrocknete Watte filtriert und i. RV eingengt: 183 mg Rohprodukt (gemäss DC (Kieselgel;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  MeOH 10:1) noch nicht einheitlich;  $R_f$  0,8: gelber Fleck gefolgt von rotem Fleck, protonierter freier Ligand;  $R_f$  0,6: langgezogener gelber Fleck: Pt-Komplex **51**;  $R_f$  0,3–0,4: rote Flecken), das an 70 g Kieselgel chromatographiert wurde.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  20:1 eluierte eine (gemäss DC ( $R_f$  0,8-Fleck) noch verunreinigte) Hauptfraktion (136 mg), die nochmals an 60 g Kieselgel aufgetrennt wurde. Filtration durch G4-Nutsche und Kristallisation aus wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und AcOMe ergab 90 mg (55%) braune Kristalle, deren UV/VIS- und IR-Spektren mit denjenigen der Analysenprobe von **51** (als Perchlorat) identisch waren. Zur Analyse gelangte in einem analogen Ansatz eine 3-mal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOMe}$  umkristallisierte, 14 Tage i. HV (0,001 mm) bei RT, und 7 Tage i. HV (0,01 mm) bei  $80^\circ$  getrocknete Probe. UV/VIS (EtOH): 234 (19600), 263 (17100), 305 (16300, Sch.), 317 (18200), 390 (7000, Sch.), 437 (19500, Sch.), 453 (24000); abgebildet in [6], dort Fig. 18 (S. 81). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 2224m, 1633w, 1610w, 1587s, 1545m, 1518s, 1498s, 1465w, 1452w, 1425w, 1370s, 1317w, 1304m, 1297m, 1271w, 1260m, 1170w, 1158w, 1130s, 1095s, AcOMe Bande bei  $1736\text{ cm}^{-1}$ , abgebildet in [6], dort Fig. 19, S. 81.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Kristall-Lsgm. aus  $\text{CHCl}_3$  i. RV abgesaugt): 1,34 (s, 3 H); 1,43 (s, 3 H); 1,50 (s, 3 H); 1,57 (s, 3 H); 1,61 (s, 3 H); 2,0–2,8 (m, 2 H); 3,0–3,4 (m, 8 H); 3,8–4,3 (m, 1 H); 4,5–4,8 (m, 1 H); 6,20 (s, 1 H); 6,48 (s, 1 H); schwaches  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal bei 1,70 ppm, abgebildet in [6], dort Fig. 20 (S. 81). Im Spektrum der nicht i. RV abgesaugten Probe waren sehr schwache AcOMe-s bei 2,0 und 3,67, sowie das  $\text{H}_2\text{O}$ -s bei 1,74 ppm (ca. 1 H) sichtbar. MS ( $400^\circ$ ): u.a. 649 (5,  $[\text{M} - \text{HClO}_4]^+$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ), 607 (100,  $[\text{M} - \text{HClO}_4 - \text{HCN} - \text{CH}_3]^+$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ), weitere Daten in [6] (S. 82). Anal. ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{ClN}_6\text{O}_4\text{Pt} + 0,5\text{ mol H}_2\text{O}$  (758,21): C 44,30, H 4,78, N 11,07; gef.: C 44,26, H 4,73, N 11,17.

*Pt<sup>II</sup>-A/D-Secocorrinat 53*: **51** → **53**: 78 mg (0, 104 mmol) **51** wurden unter N<sub>2</sub> in 7 ml (0,96 mmol) einer 0,137M Lsg. von <sup>t</sup>BuOK in <sup>t</sup>BuOH gelöst und 5 Std. im Dunkeln unter Rf (Ölbad 85°) erhitzt, das abgekühlte Gemisch mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt, 3-mal mit 0,1M, wässr., eisgekühlte HClO<sub>4</sub>-Lsg. geschüttelt, die org. Phase durch getrocknete Watte filtriert, i. RV eingedampft und der Rückstand i. HV getrocknet: 72 mg (95%) gelboranges Produkt, dessen UV/VIS-Spektrum mit jenem der Analysenprobe von **53** nahezu identisch war. Man löste in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, filtrierte unter N<sub>2</sub> durch eine G4-Nutsche, engte i. RV auf ein Öl ein, und kristallisierte aus AcOMe: 66 mg (88%) gelbbraune Kristalle, DC-einheitlich R<sub>f</sub> (Silicagel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1) 0,55. Zur Analyse gelangte eine 4-mal aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOMe umkristallisierte und 24 Std. i. HV (0,001 Torr) bei RT getrocknete Probe. UV/VIS (EtOH): 232 (185002), 245 (15600, Sch.), 260 (14800), 285 (11900, Sch.), 322 (20200) 385 (5000, Sch.), 408 (9200, Sch.), 449 (18500); vgl. Fig. 74. IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 2220m, 1630w, 1608m, 1582s, 1540m, 1518s, 1498s, 1465w, 1445w, 1422w, 1370s, 1318m, 1305m, 1262m, 7114w, 1152m, 1132s, 1090s, 880w, AcOMe-Bande bei 1737 cm<sup>-1</sup>; vgl. Fig. 75. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Kristall-Lsgm. aus CHCl<sub>3</sub> i. RV abgesaugt): 1,34, 1,37 (2s, 6 H); 1,46 (s, 3 H); 1,52, 1,55 (2s, 9 H); 1,9–2,4 (m, 2 H); 2,8–3,4 (m, 8 H); 3,8–4,2 (m, 1 H); 4,6–4,9 (m, überlagert von (CH<sub>2</sub>=)-AB bei 4,84, 4,88 (J=2, insgesamt 3 H)); 6,26 (s, 1 H); 6,57 (s, 1 H); vgl. Fig. 76. Im Spektrum der nicht i. RV abgesaugten Probe waren AcOMe-s bei 2,05 und 3,67 (je ca. 1,2 H); sowie das H<sub>2</sub>O-s bei 1,7 (ca. 1,2 H) sichtbar. MS (400°): u.a. 622 (38, [M – HClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, <sup>195</sup>Pt), 607 (100, [M – HClO<sub>4</sub> – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, <sup>195</sup>Pt), weitere Daten in [6] (S. 85). Abbildung der Röntgen-Struktur von **53** [58] vgl. Fig. 19. Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Pt + 0,6 mol H<sub>2</sub>O + 0,4 mol AcOMe (762,62): C 44,36, H 4,96, N 9,17; gef.: C 44,35, H 4,89, N 9,32.

*Pt<sup>II</sup>-Corrinat 58*: **53** → **58**: 40,0 mg (0,0525 mmol, Kristall-Lsgm. berücksichtigt) **53** wurden in ein unter N<sub>2</sub> stehendes, mit Alufolie verdunkeltes Pyrex-Reagenzglas (Inhalt 75 ml, Durchmesser 33 mm) gegeben und in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst (c = 1 · 10<sup>-3</sup> mol/l). Die gelbe Lsg. wurde 3-mal i. HV (0,001 mm) und

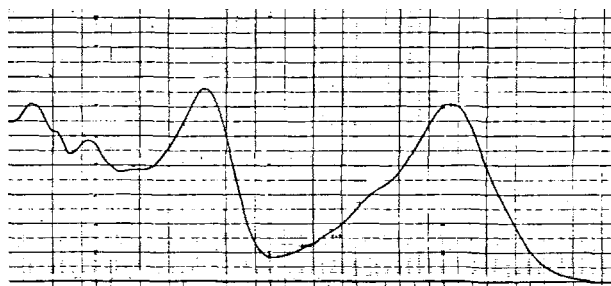


Fig. 74. UV/VIS-Spektrum des *Pt<sup>II</sup>-A/D-Secocorrinats 53* in EtOH

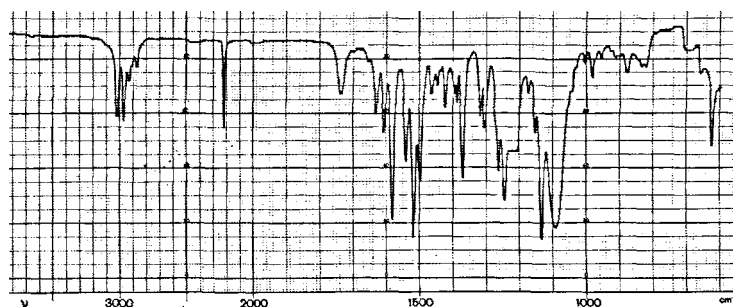
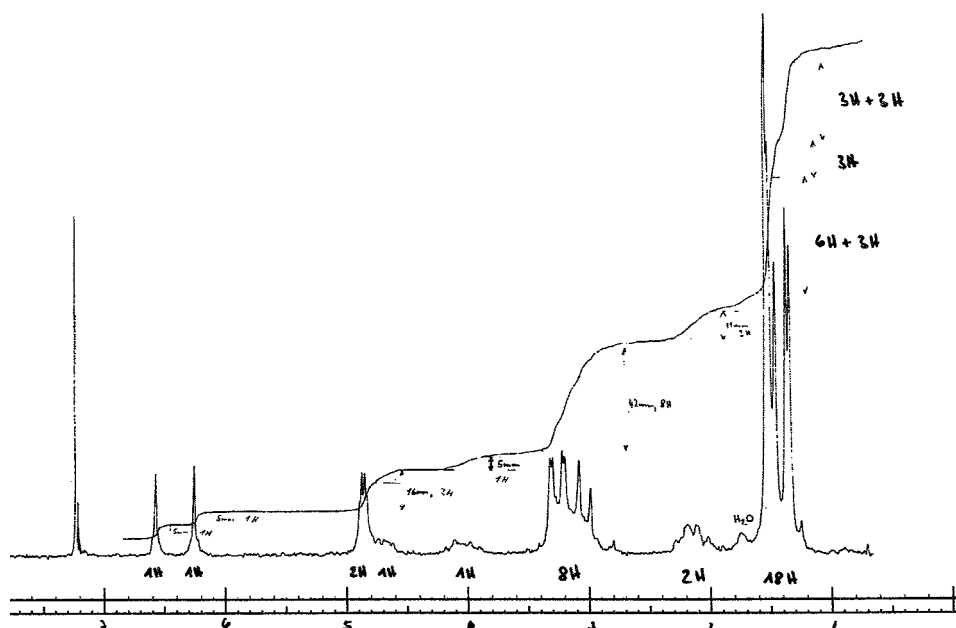


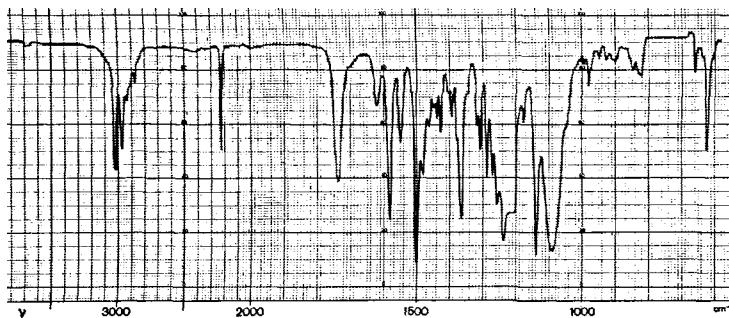
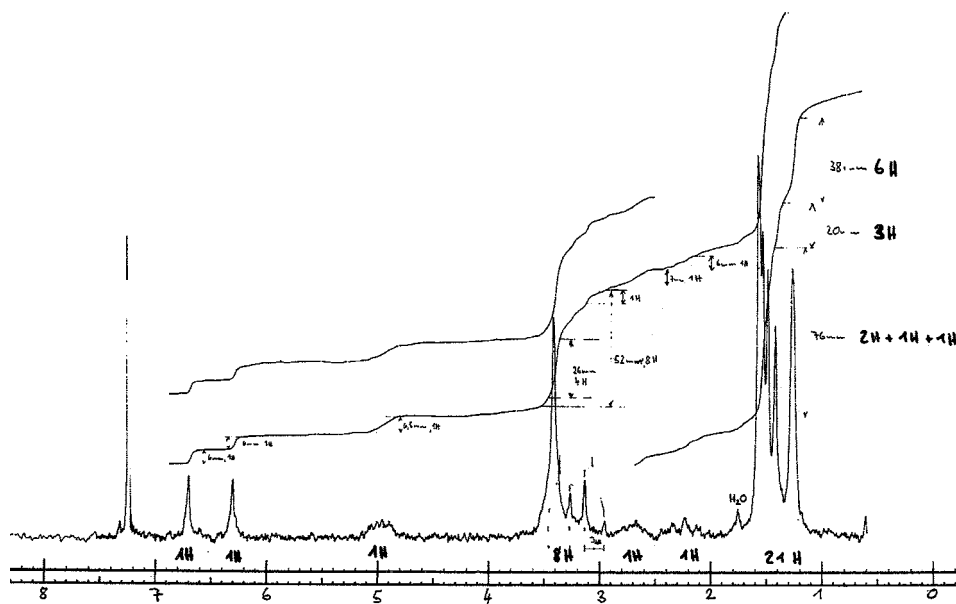
Fig. 75. IR-Spektrum des *Pt<sup>II</sup>-A/D-Secocorrinats 53* in CHCl<sub>3</sub>



Fig. 76.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -A/D-Secocorrinats **53** in  $\text{CDCl}_3$ 

fl.  $\text{N}_2^{24}$ ) entgast und das i. V. stehende Reaktionsgefäß 5 Std. ins direkte Sonnenlicht (Temp. ca.  $25^\circ$ ) gestellt. Die Farbe änderte sich dabei nur unwesentlich nach gelbgrün, indessen erwies sich das UV/VIS-Spektrum (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) des Gemisches als nahezu identisch mit jenem des kristallisierten Reaktionsprodukts (Hauptabsorptionsmaxima bei 304 und 433 nm mit nahezu gleicher Intensität, aus der Abwesenheit einer Sch.-Absorption bei 325 nm konnte auf das vollständige Verschwinden von **53** geschlossen werden). Man entfernte das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i. RV, trocknete über Nacht i. HV (löste 2-mal mit je 1 ml Pentan mögliche Spuren von Schliff-Fett), kristallisierte aus wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und AcOMe: 36,9 mg (92%, ohne Berücksichtigung des Kristall-Lsgm.) gelbe Kristalle von **58**, UV/VIS-Spektrum nahezu identisch mit jenem der Analysenprobe. Aus der Mutterlauge kristallisierten weitere 2,3 mg. Zur Analyse gelangte eine 3-mal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOMe}$  umkristallisierte und 14 Tage i. HV (0,001 Torr) bei RT getrocknete Probe. UV/VIS (EtOH): 234 (21800), 242 (22200), 262 (17900), 272 (16800, Sch.), 303 (23600), 372 (5500, Sch.), 390 (9600, Sch.), 412 (17300, Sch.), 425 (23400, Sch.), 432 (25100), 447 (13600, Sch.); vgl. Fig. 77. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 2224 $m$ , 1620 $w$ , 1582 $s$ , 1550 $m$ , 1500 $s$ , 1482 $m$ , 1462 $w$ , 1438 $w$ , 1427 $w$ , 1392 $w$ , 1365 $s$ , 1315 $w$ , 1307 $m$ , 1288 $m$ , 1270 $m$ , 1260 $m$ , 1177 $w$ , 1140 $s$ , 1090 $s$ ; AcOMe Bande bei 1738, vgl. Fig. 78.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; Kristall-Lsgm. aus  $\text{CHCl}_3$  i. RV abgesaugt): 1,27 (s, 3 H); 1,42 (s, 3 H); 1,49, 1,54, 1,58 (3 s, 12 H); 2,0–2,5 (m, 1 H); 2,5–2,9 (m, 1 H); 2,9–3,6 (2  $\text{CH}_2$  als ein s bei 3,42;  $\text{CH}_2$ -AB bei 3,05, 3,36,  $J=18$ ; m im Untergrund; insgesamt 8 H); 4,8–5,2 (m, 1 H); 6,31 (s, 1 H); 6,71 (s, 1 H); vgl. Fig. 79. Im Spektrum der nicht aus  $\text{CHCl}_3$  i. RV abgesaugten Probe sind die AcOMe-s bei 2,06 und 3,67 (je ca. 2,7 H); sowie das  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal bei 1,8 (ca. 0,8 H) erkennbar. MS ( $400^\circ$ ): 622 (22,  $[\text{M} - \text{HClO}_4]^+$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ), 607 (100,  $[\text{M} - \text{HClO}_4 - \text{CH}_3]^+$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{ClN}_5\text{O}_4\text{Pt} + 0,4 \text{ mol } \text{H}_2\text{O} + 0,9 \text{ mol } \text{AcOMe}$  (796,03): C 44,75, H 5,07, N 8,79; gef.: C 44,73, H 5,03, N 8,91. Weitere Daten in [6] (S. 91).

Die Absorptionsbanden im Elektronenspektrum von **53** erfuhren bei der Cyclisierung zu **58** eine hypochrome Verschiebung ähnlich wie bei der Cyclisierung des  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Secocorrinat (abgebildet in [6], dort Abb. 2, S. 29). Die lichtinduzierte Cycloisomerisierung  $\mathbf{53} \rightarrow \mathbf{58}$  in der Pt-Reihe verlief unter gleichen Bedingungen ca. 8-mal langsamer als  $\mathbf{20} \rightarrow \mathbf{38}$  in der Pd-Reihe (abgebildet in [6], dort Schema 16, (S. 30)). Die Unempfindlichkeit der Cycloisomerisierung gegenüber Anwesenheit von  $\text{O}_2$  ist für den

Fig. 77. UV/VIS-Spektrum von  $Pt^{II}$ -Corrinat **58** in EtOHFig. 78. IR-Spektrum von  $Pt^{II}$ -Corrinat **58** in  $CHCl_3$ Fig. 79.  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $Pt^{II}$ -Corrinat **58** in  $CDCl_3$

Pt<sup>II</sup>-A/D-Secocorrin-Komplex **53** im Gegensatz zum Pd<sup>II</sup>-Komplex **20** (vgl. Fig. 18) leider nicht dokumentiert.

(Dicyano-Co<sup>III</sup>)-A/D-secocorrinat **54**: **17** → **52**: Zu einer unter N<sub>2</sub> bereiteten Lsg. von 91,0 (0,20 mmol) **17** in 6 ml MeOH wurden unter N<sub>2</sub> sukzessive zugegeben: 5,0 ml (0,20 mmol) einer Lsg. von 51,6 mg EtN(iPr)<sub>2</sub> in 10 ml in MeOH, 0,50 ml (0,02 mmol) einer Lsg. von 66,4 mg KI in 10 ml MeOH, tropfenweise innert 8 Min. 5 ml (0,20 mmol) einer Lsg. von 161 mg Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 10 ml MeOH, nach weiteren 2 Min. tropfenweise innert 8 Min. 4,75 ml (0,190 mmol) einer Lsg. von 50,8 mg I<sub>2</sub> in 10 ml MeOH, nach weiteren 2 Min. langsam innert 25 Min. tropfenweise insgesamt 4,75 ml (0,380 mmol) einer Lsg. von 52 mg KCN in 10 ml MeOH. Hierauf verschloss man das Reaktionsgefäss und rührte während 45 Min. Zur Aufarbeitung entfernte man das MeOH i. RV und chromatographierte den Rückstand an basischen Alox (Säulendimension 42 × 2 cm) mit AcOEt/MeOH 20:1. Nach Kristallisation des Haupteluats aus Benzol und durch Rechromatographie der Mutterlaugen gewann man insgesamt 70,1 mg (62%) violette Kristalle von **52**. Die Verbindung eluierte nach einer weniger polaren Vorlaufraction (14,2 mg rotes Nebenprodukt) und vor einer braunen polaren Fraction (25,2 mg Material). Diese auf Grund zahlreicher unter variierenden Reaktionsbedingungen durchgeführter Versuche ermittelte, eher komplizierte jedoch optimierte Vorschrift erwies sich als gut reproduzierbar. Die Analysenprobe war 2-mal aus Benzol und 2-mal aus Benzol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 umkristallisiert. UV/VIS (EtOH): Absorptionsmaxima bei 282, 337 (Hauptabsorption), 394, 450, 550. IR (CHCl<sub>3</sub>): 2990<sub>m</sub>, 2213<sub>m</sub>, 2140<sub>w</sub>, 1634<sub>w</sub>, 1613<sub>w</sub>, 1585<sub>s</sub>, 1529<sub>s</sub>, 1486<sub>s</sub>, 1363<sub>s</sub>, 1315<sub>m</sub>, 1291<sub>m</sub>, 1140<sub>s</sub>, 1120<sub>m</sub>, 824<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5,73 (s, 1 H); 5,63 (s, 1 H); 4,0–4,6 (br. s, 2 H); 1,8–3,4 (m, 10 H); 1,50 (s, 3 H); 1,41 (s, 9 H); 1,34 (s, 3 H); 1,22 (s, 3 H); 1,10 (s, 3 H). MS: u.a. 511 (2, [M – 2 HCN – H]<sup>+</sup>); 471 (100, [M – 2 HCN – H – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>CoN<sub>8</sub> (566,23): C 63,60, H 6,23, Co 10,40, N 19,78; gef.: C 63,26, H 6,20, Co 10,21, N 19,52.

Versuche zur Isolierung und anschliessend lichtinduzierten (A → D)-Cycloisomerisierung von **54**. Versuche, den eben beschriebenen Komplex **52** zu **54** zu decyanidieren, letzteren zu isolieren und zu charakterisieren, sind (leider) ungenügend dokumentiert. Einer der Gründe hierfür dürfte in nicht-problemgerechter Vorgehensweise bei der Durchführung der Umsetzung und im komplexen Produktbild liegen. Zwar ergaben orientierende Experimente zur lichtinduzierten Cycloisomerisierung **52** → **54** von Proben nicht eindeutig charakterisierten Ausgangsmaterials keinerlei UV/VIS-spektroskopische Hinweise auf eine Bildung des entsprechendem Co<sup>III</sup>-corrinat, doch fehlt diesen Beobachtungen die erwünschte Schlüssigkeit.

Cu<sup>II</sup>-A/D-Secocorrinat **55**: **19** → **55**: zu 70 mg (0,119 mmol) **19** wie oben (z.B. **19** → **39**) beschrieben dekomplexiert (7 ml MeOH, 63 mg KCN), wurden 441 mg (1,19 mmol) Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, gelöst in 6 ml MeCN, gegeben, 15 min bei RT gerührt, verdünnt mit 150 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3-mal mit 100 ml 0,1M wässr. HClO<sub>4</sub>-Lsg. geschüttelt etc. Man erhielt 70 mg braunes Rohprodukt (DC, langgezogener rotbrauner Fleck R<sub>f</sub> (Silikagel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1) ca. 0,5) das in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, durch G4-Nutsche filtriert und aus AcOMe und wenig Hexan kristallisiert wurde: 52 mg (74%) dunkelbraune, grün fluoreszierende Kristalle von **55**, IR- und UV/VIS-Spektren nahezu identisch mit denjenigen der Analysenprobe. Zur Analyse gelangte eine 2-mal aus AcOMe umkristallisierte und 2 Tage i. HV (0,01 Torr) bei RT getrocknete Probe. UV/VIS (EtOH): 251 (28700), 297 (13900, Sch.), 313 (19600, Sch.), 324 (22400), 338 (17300, Sch.), 380 (7800), 405 (7300, Sch.), 483 (9600) (abgebildet in [6], dort Fig. 56, S. 137). IR-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 2215<sub>m</sub>, 1632<sub>w</sub>, 1610<sub>w</sub>, 1582<sub>s</sub>, 1535<sub>m</sub>, 1514<sub>s</sub>, 1485<sub>m</sub>, 1463<sub>w</sub>, 1420<sub>w</sub>, 1393<sub>w</sub>, 1385, 1360<sub>m</sub>, 1315<sub>m</sub>, 1300<sub>m</sub>, 1260<sub>m</sub>, 1158<sub>w</sub>, 1133<sub>s</sub>, 1090<sub>s</sub> (br.), 860<sub>w</sub>, AcOMe-Bande bei 1735, (abgebildet in [6], dort Fig. 57, S. 137). <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Nur Signale des Kristall-Lsgm.: verbreiterte AcOMe-s um 2,0 und 3,7, (paramagnetischer Komplex, Cu<sup>II</sup>: d<sup>9</sup>). MS: 491 (82, [M – ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, <sup>63</sup>Cu), 475 (100, [M – HClO<sub>4</sub> – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, <sup>63</sup>Cu). Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>ClCuN<sub>5</sub>O<sub>4</sub> + 0,7 mol C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (641,99): C 54,31, H 5,98, N 10,99; gef.: C 54,13, H 5,99, N 11,09. Weitere Daten in [6] (S. 137).

Versuche zur lichtinduzierten (A → D)-Cycloisomerisierung **55**. Die (orange) Lsg. von 2 mg (3,38 · 10<sup>-3</sup> mmol) **55** (N<sub>2</sub>) in 9 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> einem in Pyrex-Reaktionsgefäss (c = 3,8 × 10<sup>-4</sup> mol/l) entgaste man 3-mal mit fl. N<sub>2</sub> und i. HV<sup>34</sup>) und stellte das i. V. stehende Reaktionsgefäss 5 Std. ins direkte Sonnenlicht (RT). Das UV/VIS-Spektrum der bestrahlten, nach wie vor orangen Lsg. zeigte die unveränderten Absorptionsbanden des nichtcyclisierten Ausgangsmaterials **55** an. Eine Cyclisierung von **55** hätte im UV/VIS-Spektrum eine hypochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima 324 (22400)

und 483 (9600) zur Folge haben müssen (Elektronenspektrum des entsprechenden Cu<sup>II</sup>-corrinats: Hauptabsorptionsbanden bei 314 (37500) und 459 (14700); vgl. *Teil V* dieser Reihe, dort Fig. 7 und Tab. 1 [5]).

Ebenso war das IR-Spektrum des rückgewonnenen Produkts nahezu identisch mit dem des kristallinen Cu<sup>II</sup>-secocorrinats.

(Chloro-Mn<sup>II</sup>)-A/D-secocorrinat **56** [10]: **19** → **56**: Eine Lsg. von 100 mg (0,17 mmol) Ni<sup>II</sup>-Secocorrinat **19** in 20 ml MeOH wurde während 30 Min. in einer Dewar-Fritte mit Ar gespült. Unter kontinuierlichem Ar-Strom versetzte man mit 90 mg (1,38 mmol) KCN und nach weiteren 15 min mit 170 mg (0,86 mmol) MnCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, wobei die Farbe der Lsg. sofort von orange nach dunkel-violett umschlug. Das 30 Min. später bei RT aufgenommene UV/VIS-Spektrum zeigte vollständige Komplexbildung an. Man transferierte das Gemisch mit 100 ml Benzol in einen Scheidetrichter und extrahierte 3-mal mit je 70 ml ges., wässr. NaCl-Lsg. (unter Zugabe von je einer Spatelspitze Ascorbinsäure). Die wässr. Phasen wurden mit weiteren 100 ml Benzol ausgezogen, die vereinigten org. (dunkelvioletten) Phasen durch trockene Watte filtriert, i. RV eingedampft und 30 min i. HV getrocknet. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen, unter Ar durch eine G4-Nutsche filtriert, i. RV eingedampft und 2 Tage bei RT/0,1 Torr getrocknet: 92,9 mg Rohprodukt. Dieses wurde unter Ausschluss von O<sub>2</sub> (in einer Drybox) kristallisiert: 63,1 mg (71%) schwarz-scheinender Mn-Komplex **56**, dessen UV/VIS-, IR- und Massenspektren mit denjenigen der Analysenprobe gut übereinstimmten. Zur Charakterisierung gelangte eine aus einem anderen, analog durchgeführten Ansatz stammende, in der Drybox 2-mal aus AcOMe/Hexan umkristallisierte und 12 Tage bei RT/0,005 Torr getrocknete Probe: UV/VIS (EtOH; entgast, in der von O<sub>2</sub> befreiten Drybox eingefüllt): 270 (21700), 281 (17200, Sch.), 296 (13000), 301 (12500, Sch.), 322 (27400, Sch.), 334 (36800), 345 (32600, Sch.), 378 (8800), 403 (4900), 526 (15000), vgl. Fig. 80. IR (CHCl<sub>3</sub>, entgast): u.a. 2205s, 1648w, 1623s, 1598s, 1580vs (Sch.), 1573vs, 1533vs, 1508vs (Sch.), 1500vs, 1482vs (Sch.), 1475vs, 1465s (Sch.), 1423m, 1402m, 1390m, 1368m, 1345vs, 1315vs, 1298vs, 1159s, 1132vs, 1120vs, 1103s (Sch.); vgl. Fig. 81. MS (150°): 520 (6, M<sup>+</sup>, <sup>37</sup>Cl), 519 (5), 518 (16, M<sup>+</sup>, <sup>35</sup>Cl), 485 (9), 484 (32), 483 (26, [M – Cl]<sup>+</sup>), 467 (100, [M – HCl – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>ClMnN<sub>5</sub> (518,19): C 62,49, H 6,60, Cl 6,83, Mn 10,59, N 13,49; gef.: C 62,38, H 6,64, Cl 7,00, Mn 10,64, N 13,56, (Röntgen-Fluoreszenz (±0,25%).

Der Komplex ist *paramagnetisch*; eine 1-mal aus AcOMe/Hexan kristallisierte Probe zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) keine Signale.

Beim Versuch, das in einem analog durchgeführten Ansatz gleicher Grösse hergestellte Rohprodukt *ausserhalb* der Drybox in einem nicht ganz verschlossenen Kolben unter langsamem Verdampfen der Lsgm. über Nacht aus AcOMe/Hexan zu kristallisieren, veränderte sich die Farbe der Lsg. von violett zu blau. Zur Identifikation des gebildeten Oxidationsproduktes (8-Oxo-Derivat von **56**, isoliert als Ni<sup>II</sup>-Komplex; vgl. [64] S. 94–96). Über orientierende elektrochemische Messungen an **56** im oxidativen Potentialbereich vgl. [10] (S. 96–98).

*Versuche zur lichtinduzierten (A → D)-Cycloisomerisierung des (Chloro-Mn<sup>II</sup>)-A/D-secocorrinats* **56**. a) Eine Lsg. von 2,1 mg (0,005 mmol) Mn-Komplex **56** in 3 ml Benzol wurde 2 Std. in einer Dewar-Fritte unter Lichtausschluss mit Ar gespült. Unter kontinuierlichem Ar-Strom bestrahlte man während

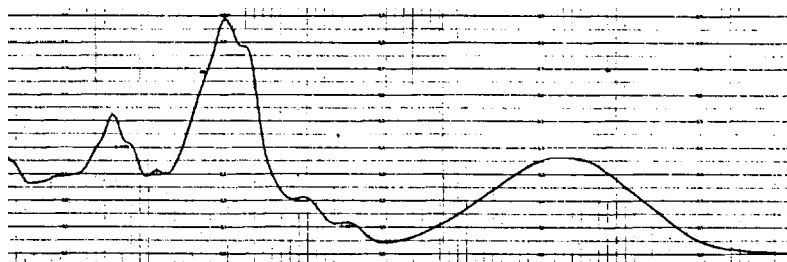


Fig. 80. UV/VIS-Spektrum in (entgastem) EtOH von (Chloro-Mn<sup>II</sup>)-A/D-secocorrinat **56**

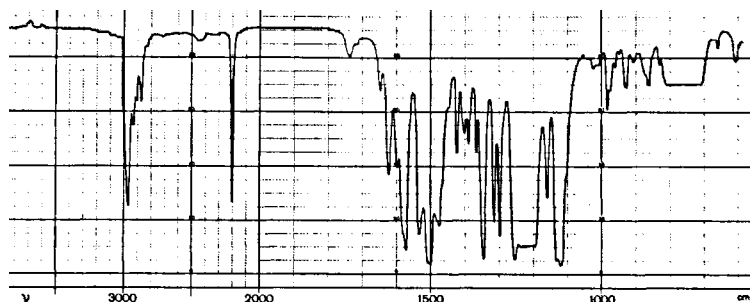


Fig. 81. IR-Spektrum in (entgastem)  $\text{CHCl}_3$  von (Chloro- $\text{Mn}^{\text{II}}$ )-A/D-secocorrinat **56**

2 Std. mit einer W-Lampe (200 W) aus 10 cm Entfernung. Das UV/VIS-Spektrum nach der Bestrahlung zeigte keinen erkennbaren Unterschied gegenüber jenem vor der Bestrahlung. Unter solchen Bestrahlungsbedingungen cyclisierte der entsprechende Chloro-Cd-Komplex innert 15 Min. vollständig. b) Eine Lsg. von 1,7 mg (0,003 mmol) **56** in 2 ml Benzol wurde während 90 Min. in einer Dewar-Fritte unter Lichtausschluss mit Ar gespült. Dann bestrahlte man unter kontinuierlichem Ar-Strom während 60 Min. mit einer Hg-Mitteldrucklampe (80 W, Pyrex-Kühlmantel) aus 5 cm Entfernung. Auch unter diesen Bedingungen zeigte das UV/VIS-Spektrum nach der Bestrahlung keinen Unterschied gegenüber jenem vor Bestrahlung.

*Chloro- $\text{Fe}^{\text{II}}$ -A/D-secocorrinat **57*** [10]: **19** → **57**: a) Herstellung des Einbaureagens Bis(tetraphenylarsonium)-tetrachloroferrat<sup>35</sup>) [99]. 1,229 g (2,94 mmol) Tetraphenylarsonium-chlorid wurden in 3 ml EtOH gelöst und unter  $\text{N}_2$  durch eine G3-Nutsche filtriert. Man addierte unter  $\text{N}_2$  durch eine zweite G3-Nutsche eine Lsg. von 291 mg (1,46 mmol)  $\text{FeCl}_2$  in 3 ml EtOH und stellte das Gemisch nach 5 Min. bei RT und dann für 45 Min. in den Kühlschrank (ca.  $5^\circ$ ). Anschliessend wurde das Lsgm. unter  $\text{N}_2$  durch einen Glasfilterstab entfernt, der Rückstand mit 1 ml EtOH gewaschen und 3 Tage i. HV bei RT getrocknet. Es resultierten 758 mg (58%) gelbbraunes Bis(tetraphenylarsonium)-tetrachloroferrat(II). IR (KBr, 0,3%) u.a. 1480m, 1438s, 1338w, 1310w, 1191vw (Sch.), 1187w, 1164vw, 1082s, 1025vw, 998s, 751s, 744s, 690s, 481m, 469m, 465m (Sch.). Das Einbaureagens kann im Kühlschrank (ca.  $5^\circ$ ) während Monaten ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

b) Einbau des Metall Ions. 100 mg (0,233 mmol) nach der Vorschrift für **19** → **45** → **46** (vgl. Fig. 20) hergestellt und über Nacht i. HV nachgetrockneter Ligand **46** wurden in einer Dewar-Fritte unter andauerndem Ar-Strom in 20 ml  $\text{CHCl}_3$  (über  $\text{P}_2\text{O}_5$  destilliert und vor Gebrauch durch basisches Alox filtriert) gelöst. Man spülte 1 h mit Ar und addierte 258 mg (0,268 mmol) ebenfalls über Nacht i. HV nachgetrocknetes Bis(tetraphenylarsonium)-tetrachloroferrat(II), wobei sich die Farbe der Lsg. sofort verdunkelte. Nach 45 Min. bei RT unter kontinuierlichem Ar-Strom war gemäss UV/VIS-Spektrum (Benzol) vollständige Komplexierung erfolgt. Die Lsg. wurde mit Ar durch die Dewar-Fritte gepresst, mit 5 ml  $\text{CHCl}_3$  nachgewaschen, die vereinigten Filtrate sofort i. RV bei RT eingedampft, und der Rückstand über Nacht i. HV getrocknet. Um von überschüssigem Einbaureagens und von (Tetraphenylarsonium)-chlorid abzutrennen, wurde **57** mittels 4-maliger Extraktion des Rückstandes mit je 10 ml Benzol (über NaH destilliert) herausgelöst (kein Luftausschluss). Die Extrakte wurden jeweils unter Ar durch eine G3-Nutsche filtriert, die roten Filtrate gemeinsam i. RV eingeeengt und der Rückstand 2 Std. i. HV getrocknet. Man wiederholte diesen Prozess mit 4-mal je 5 ml Benzol. Der so erhaltene Rückstand wurde über Nacht bei RT/0,1 Torr getrocknet: 117,1 mg Rohprodukt, das in einer von  $\text{O}_2$  befreiten Drybox wie folgt kristallisiert wurde: Man löste es in wenig AcOMe, filtrierte durch Glaswatte, addierte zum Filtrat Hexan und liess die Lsgm. langsam aus dem nicht ganz geschlossenen Kolben verdampfen,

<sup>35)</sup> Nach einer Vorschrift von Furlani et al. [99]. Der Vorschlag,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4$  als Einbaureagens für die Herstellung des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexes **57** zu verwenden, stammte von Bernhard Kräutler.

wobei Kristallisation einsetzte. Die restliche Mutterlauge wurde abpipettiert, die Kristalle mit 1 ml AcOMe/Hexan 1 : 1 gewaschen und 40 Std. bei RT/0,1 Torr getrocknet: 99,4 mg (82%) **57**, dessen IR- und Massenspektren mit denjenigen der Analysenprobe gut übereinstimmen.

Zur Charakterisierung von **57** wurde noch 3-mal in der Drybox umkristallisiert: Man löste in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, filtrierte durch Glaswatte und engte das Filtrat i. WV (innerhalb der Drybox) ein. Der Rückstand wurde in wenig AcOMe gelöst und im verschlossenen Kolben über Nacht stehen gelassen, wobei die Kristallisation einsetzte. Man addierte Hexan, liess die Lsgm. bis auf einen kleinen Rest langsam aus dem nicht ganz verschlossenen Kolben abdampfen, entfernte den Rest Lsgm. mit einer Pipette und wusch die Kristalle mit AcOMe/Hexan. Bei der dritten Umkristallisation wurde nur noch aus AcOMe ohne Zugabe von Hexan kristallisiert. Es verblieben 44 mg analysenreiner, schwarz-scheinender **57** (5 Tage bei RT/0,01 Torr getrocknet). UV/VIS (in EtOH, entgast): 270 (20600), 298 (17400, Sch.), 329 (23700), 351 (18000, Sch.), 382 (8400, Sch.), 408 (5900, Sch.), ca. 474 (8200, Sch.), 512 (9500), ca. 540 (8000, Sch.); vgl. Fig. 82, bei Kontakt mit Luft-O<sub>2</sub> verblich die Farbe der Messlsg. innert kurzer Zeit. IR (CHCl<sub>3</sub>, entgast): u.a. 2200s (CN), 1647w, 1620m, 1597m, 1575s, 1570s (Sch.), 1526s, 1502vs, 1473s, 1466s (Sch.), 1445w (Sch.), 1422m, 1400w, 1391m, 1384w (Sch.), 1372m, 1367m, 1348s, 1312s, 1297s, 1289m, 1282m (Sch.), 1256s, 1158m, 1133vs, 1121s, 1112s, 1101w (Sch.), vgl. Fig. 83. MS (130°): 521 (13, M<sup>+</sup>, <sup>37</sup>Cl), 520 (12), 519 (36, M<sup>+</sup>, <sup>35</sup>Cl), 485 (9), 484 (24, [M – Cl]<sup>+</sup>), 483 (23, [M – HCl]<sup>+</sup>), 468 (100, [M – HCl – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>ClFeN<sub>5</sub> (519,19): C 62,38, H 6,59, Cl 6,82, Fe 10,74, N 13,47; gef.: C 62,10, H 6,56, Cl 6,90, Fe 10,27, N 13,34 (Atomabsorption). Weitere Daten in [10] (S. 103).

Der Komplex ist *paramagnetisch*: keine Signale bei der Aufnahme eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums in (D<sub>5</sub>)Pyridin.

Über orientierende elektrochemische Messungen an **57** vgl. [64] (S. 103–105).

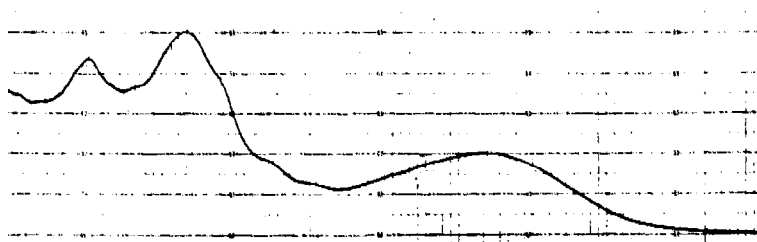


Fig. 82. UV/VIS-Spektrum in (entgastem) EtOH von (Chloro-Fe<sup>II</sup>)-A/D-secocorrinat **57**

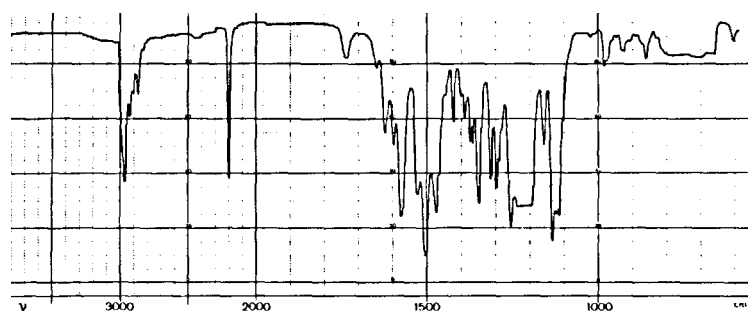


Fig. 83. IR-Spektrum in (entgastem) CHCl<sub>3</sub> von (Chloro-Fe<sup>II</sup>)-A/D-secocorrinat **57**

*Versuche zur lichtinduzierten (A → D)-Cycloisomerisierung 57.* Eine ca.  $10^{-5}$ M Lsg. von **57** in Benzol wurde in einer Dewar-Fritte während 60 min unter Lichtausschluss mit Ar gespült. Man bestrahlte unter kontinuierlichem Ar-Strom 60 Min. mit einer Hg-Mitteldrucklampe (80 W, Pyrex-Kühlmantel) aus 10 cm Entfernung. Das UV/VIS-Spektrum nach der Bestrahlung zeigte nahezu keinen Unterschied gegenüber jenem vor Bestrahlung, und beide UV/VIS-Spektren entsprachen demjenigen der Charakterisierungsprobe.

*Orientierender Versuch zur photochemischen Cycloisomerisierung von 58 [6]. 58 → 60:* Von **19** ausgehende und gemäss der Vorschrift der Herstellung von **41** aus **19** erfolgende Umsetzung des freien Secocorrin-Liganden mit  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  lieferte einen extrem labilen  $\text{Ca}^{\text{II}}$ -Komplex, der sich beim Aufarbeiten mit wässr. NaCl-Lsg. sofort zersetzte. Die Bestrahlung musste deshalb mit nicht isoliertem **56** durchgeführt werden. Eine entgaste Lsg.<sup>34</sup> von **56** in Benzol wurde 30 Min. mit zwei 200-W-W-Glühlampen in der beim Mg-Komplex angewandten Weise bestrahlt (bei ca.  $30^\circ$ ). Dabei beobachtete man einen Farbwechsel von rot nach gelb, und im UV/VIS-Spektrum der Reaktionslsg. wurde eine ähnliche, hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden festgestellt wie bei der Cycloisomerisierung von **41**. UV/VIS-Spektrum (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) der Reaktionslsg. vor der Bestrahlung: 331 (rel. Int. 1,00), 342 (0,83, Sch.), 380 (0,24, Sch.), 405 (0,20, Sch.), 520 (0,46); UV/VIS-Spektrum nach der Bestrahlung: 304 (0,84), 314 (rel. Int. 1,00), 365 (0,21/S), 475 (0,42).

*Orientierender Versuch zur Cycloisomerisierung des Na-A/D-Secocorrinats 59: 59 → 62:* 1 mg **19** in 1 ml MeOH wurde mit 1 mg KCN dekomplexiert (15 Min., RT, unter  $\text{N}_2$ ), mit  $\text{CHCl}_3$  verdünnt, 3-mal mit 1M, wässr.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geschüttelt, i. RV eingengt, 30 Min. i. HV getrocknet, mit 1 ml 0,256M NaOEt/EtOH versetzt (Farbwechsel nach rot), das EtOH i. HV abgesaugt, Rückstand in 5 ml einer ca. 5% benzolischen Lsg. von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$  [100] aufgenommen, und davon das UV/VIS-Spektrum (in Benzol) ermittelt: 335 (0,96), 346 (rel. Int. = 1,00), 380 (0,21), 404 (0,16, Sch.), 538 (0,46), 572 (0,30, Sch.) (Spektrum von **59**). Rotviolette Lsg. wurde 3-mal i. HV und fl.  $\text{N}_2$  entgast<sup>34</sup> und 2 Std. mit zwei 200-W-W-Glühlampen auf übliche Weise (vgl. oben) bestrahlt: Farbwechsel von rotviolett zu orange; UV/VIS (Benzol): 314 (1,00), 486 (0,52), 506 (0,46, Sch.). Diese Daten entsprechen der Erwartung für das UV/VIS-Spektrum von **62**; zum Vergleich: Hauptabsorptionsmaxima des (voll charakterisierten) Licorinat **48**: 317 und 493 nm. Nach Verdünnen des Produktes mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 3-maligem Schütteln mit 0,1M wässr. HCl zeigte das UV/VIS-Spektrum in Lage und relativer Intensität die charakteristischen Absorptionsbanden des metallfreien Corrinium-hydrobromids [6][5].

**Reaktionen in Fig. 24.** – (*Chloro-Zn<sup>II</sup>-1,2,2,7,7,12,12,17,17-nonamethylcorrinat 63. 35* (vgl. Fig. 12) → (**36**) → **63**: Eine 1-mal entgaste Lsg.<sup>34</sup> von 1,0 ml DBU (1,8-Diazabicyclo [5.4.0]undec-7-en) in 10 ml Sulfolan wurde mit 37,8 mg (65,5  $\mu\text{mol}$ ) **35** (Herstellung vgl. Fig. 12) versetzt, die Lsg. im Dunkeln durch Ausfrieren entgast und darauf i. V. 1,5 h auf  $80^\circ$  erhitzt. Nach Begasen mit Ar verdünnte man mit 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., extrahierte mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , schüttelte die org. Phasen nacheinander mit 10% wässr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg.,  $\text{H}_2\text{O}$  und 2-mal mit ges. NaCl-Lsg., filtrierte durch getrocknete Watte und dampfte i. RV ein (alle Operationen *im Dunkeln*). Der Rückstand (1-Methyliden-A/D-secocorrinat **36** wurde i. HV getrocknet, in 400 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem Benzol gelöst (UV/VIS der Benzol-Lsg.:  $\lambda_{\text{max}}$  526 (rel. Int. 1), 346 (2,76), 334 (2,56);  $\lambda_{\text{min}}$  426 (0,23), 304 (1,19)), die Lsg. im Reaktionsgefäss (Glaszylinder mit Bodenfritte und Siphonrohr zur Gaseinleitung) mittels Durchleiten von Ar 1,75 h entgast, und dann 20 Min. mit einer 250-W-Tischlampe aus einer Entfernung von 10 cm bestrahlt. Hierauf filtrierte man die Lsg. durch die Fritte, dampfte i. V. ein und trocknete den Rückstand i. HV. Zur Entfernung von Sulfolan (dieses löst sich gut in ges. wässr. NaCl-Lsg., das Zn-Corrinat dagegen nicht) rührte man das Material während 5 Min. in 100 ml ges. NaCl-Lsg., filtrierte, wusch den Rückstand 3-mal mit ges. NaCl-Lsg., nahm in Benzol, filtrierte durch Watte und dampfte i. RV ein. Diese Operation der Sulfolan-Entfernung wurde wiederholt. Den Rückstand chromatographierte man nun an entgastem Kieselgel (+1%  $\text{ZnCl}_2$ ) unter Ar und Lichtausschluss: Benzol/Aceton 4:1 eluierte einen purpurfarbenen Vorlauf ( $R_f$  ( $\text{SiO}_2$  + 1%  $\text{ZnCl}_2$ , Benzol/Aceton 3:1) 0,25), gefolgt von orangen Produkt-Fractionen von **63** mit  $R_f$  0,1; danach eluierte Benzol/Aceton 3:2 noch rosarotes Edukt ( $R_f$  0,04; ca. 10 %, UV/VIS-spektroskopisch bestimmt). Das Material der Produktfractionen wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit ges. NaCl-Lsg. geschüttelt (*Chloro-Zn-Komplex!*) und i. RV eingedampft: tiefgelbes Öl, spektroskopische Ausbeute gemäss  $\epsilon$ -Wert bei 465 nm) 65%. Kristallisation aus AcOMe (durch basisches Alox filtriert)/Hexan gab 16 mg **63** als tiefrote Kristalle, Schmp.  $285\text{--}287^\circ$ , und aus den Mutterlauge weitere 2,5 mg, Schmp.  $286\text{--}287^\circ$  (insgesamt

54%). Zur Charakterisierung wurde das gesamte Material 2-mal umkristallisiert (9 mg): Schmp. 285–287° (Zers.). UV/VIS (MeOH): 496 (4,149), 473 (4,155), *ca.* 370 (3,28, Sch.), 317 (4,744), 307 (4,52, Sch.), 261 (4,507), 225 (3,924);  $\lambda_{\min}$  487 (4,13), 400 (2,96), 282 (3,94), 239 (3,77); vgl. Fig. 84. IR (CHCl<sub>3</sub>): 2965s, 2930m, 2905m, 2870m, 1620m, 1578s, 1565s, 1510s, 1492s (Sch.), 1462m, 1446w (Sch.), 1425m, 1412w, 1397w, 1391w, 1385m, 1366m, 1345s, 1306s, 1276m, 1260m, 1197m, 1176m, 1136s, 1127s, 1100m, 1084w, 1069w, 1020w; vgl. Fig. 85. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,12 (br. s, 9 H); 1,26 (s, 6 H); 1,35 (s, 12 H); 1,6–2,0 (m (AB eines ABX-Systems) überlagert von s bei 1,64 (H<sub>2</sub>O?), 4,4 H; C(18)H<sub>2</sub>); 2,71, 2,79, 2,86 (3 br. s, C(3)H<sub>2</sub>, C(8)H<sub>2</sub>, C(13)H<sub>2</sub>, Reihenfolge ungewiss); 3,60–3,85 (m, X eines ABX-Systems, C(19)H); 5,18 (s, C(10)H); 5,22 (s, C(5)H); 5,28 (s, C(15)H); vgl. Fig. 86. MS: u.a. 532 (41, M<sup>+</sup>), 495 (100, [M – Cl]<sup>+</sup>), 479 (80, [M – HCl – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 449 (14, [M – HCl – 2 CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>39</sub>ClN<sub>4</sub>Zn (530,22): C 63,16, H 7,38, N 10,52; gef.: C 62,86, H 7,36, N 10,45.

Die Decyanidierungsstufe war am Ni<sup>II</sup>-Komplex von **34** näher untersucht worden; sie gelang dort ebenfalls mit DBU in Sulfolan (80°/4 h), am besten jedoch mit <sup>t</sup>BuOK/<sup>t</sup>BuOH bei 80° während 4 Std. (86% Ausbeute an kristallinem Ni<sup>II</sup>-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethyl-1-methylen-1,19-secocorrinat-perchlorat), jedoch nicht bei RT (24 Std.). Bei Bestrahlung von **63** an der Luft findet schnelle (oxidative) Veränderung statt (Zn-Corrinate sind Singlett-O<sub>2</sub>-Sensibilisatoren [101]. Benzol ist als Lsgm. für die photochemische Ringschluss-Reaktion besser geeignet als MeOH oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Produktstabilität bei Belichtung). Das Substrat **36** der Cycloisomerisierung ist nie isoliert worden, indessen wurde in einem Vorversuch der Ablauf des photochemischen Ringschlusses **36** → **63** UV/VIS-spektroskopisch verfolgt. Die konstitutionell identische Cyclisations-Stufe ist 1976 von Robert Stevens [33] im Zuge seiner Arbeiten über einen alternativen Aufbau von Secocorrin-Systemen reproduziert worden.

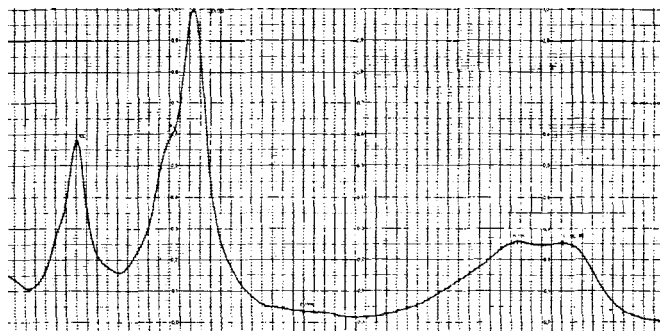


Fig. 84. UV/VIS-Spektrum von Chloro-Zn<sup>II</sup>-corrinat **63** in EtOH

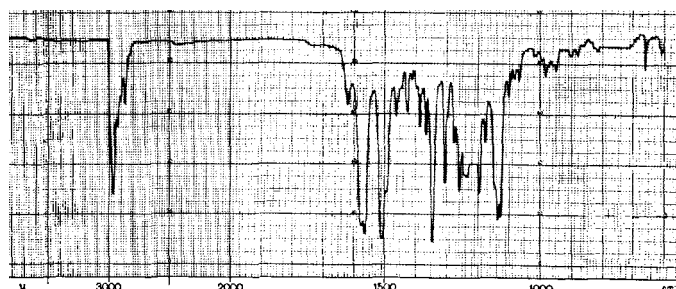


Fig. 85. IR-Spektrum von Chloro-Zn<sup>II</sup>-corrinat **61** in CHCl<sub>3</sub>



Fig. 86.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Chloro- $\text{Zn}^{\text{II}}$ -corrinat **63** in  $\text{CDCl}_3$ 

**Experimente in Fig. 25** [8]. – (19R)-(Chloro- $\text{Cd}^{\text{II}}$ )-15-cyano-19-(methoxycarbonyl)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrinat **70**. Herstellung des Ring-D-Vorläufers **66**. **64**  $\rightarrow$  **65**: L-Pyroglutaminsäure-methyl-ester. Hergestellt aus L-Pyroglutaminsäure [102]  $[\alpha]_{\text{D}} = -11,8$  ( $c = 3,3$  g/100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) durch Veresterung mit etherischer Lsg. von  $\text{CH}_2\text{N}_2$  (vgl. [8] (S. 134)). Ausbeute 70%, Sdp.  $120^\circ/0,1$  Torr, Spez. Drehwerte von in zwei Ansätzen erhaltenen Proben:  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -5,30$  und  $-5,1$  ( $c = 10$  g/100 ml  $\text{CHCl}_3$ ); weitere Daten der verwendeten Probe vgl. in [8] (S. 134).

O-Ethylimidoester **64** des Methyl-esters der L-Pyroglutaminsäure. 4,795 g (0,0335 mol) L-Pyroglutaminsäure-methyl-ester wurden in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und innerhalb von ca. 10 Min. unter Rühren zu 40 ml (0,04 mol) einer eisgekühlten 1M Lsg. von  $\text{Et}_3\text{O}^+ \cdot \text{BF}_4^-$  [45] in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach 4 Std. Rühren unter Rf bei  $40^\circ$  stellte man das Gemisch für 16 Std. ins Tiefkühlfach bei  $-20^\circ$ . Unter Eiskühlung gab man 27,6 g (0,2 mol) fein pulverisiertes, festes  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zu, rührte 1 Std. bei  $0^\circ$  und schüttelte nach Zugabe von 10 ml destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  10 Min. im Eisbad, wobei  $\text{KBF}_4$  ausfiel. Der Imino ester **64** wurde durch Zugabe von festem NaCl aus der  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase ausgesalzt, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, und die Lsg. 3-mal gegen Portionen von 50 ml ges., wässr. NaCl-Lsg. geschüttelt. Nach vorsichtigem Einengen des Lsgm. i. WV bei RT destillierte man das gelbliche Rohprodukt bei  $80^\circ/0,2$  Torr und erhielt 4,187 g (72%) eines farblosen, nach DC einheitlichen Öls, das folgende Daten zeigte:  $R_f$  (Kieselgel, AcOMe) 0,4 (entwickelt mit  $\text{I}_2$ ).  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +45,6$  ( $c = 10$  g/100 ml  $\text{CHCl}_3$ ). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 1735s (COOMe), 1638s (Imino-ester), 1478w, 1458m, 1436m, 1404m, 1377s, 1338s, 1195m, 1178m, 1030m, 980w, 918w, 880w.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,32 (t,  $J = 7,5$ , 3 H); 1,97–2,92 (m, 4 H); 3,74 (s, 3 H); 4,10–4,69 (q, mit scharfen Signalen bei 4,10, 4,21, 4,38 und 4,44,  $J = 7,5$ , 2 H, leicht überlagert durch m, 1 H). MS ( $150^\circ$ ): u.a. 171 (7,  $M^+$ ), 84 (100,  $[M - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$ ); weitere Daten in [8] (S. 135).

**64**  $\rightarrow$  **65**: 17,353 g (0,103 mol) **64** wurden unter  $\text{N}_2$  mit 60 g (0,5 mol)  $\text{NCCH}_2\text{COO}^t\text{Bu}$  ohne Lsgm. 22 Std. auf  $100^\circ$  erhitzt. Nach 3-tägigem Belassen des leicht gelblichen Gemisches im Tiefkühlfach bei  $-20^\circ$  kristallisierte beim Auftauen **65** in weissen Nadeln aus. Man befreite das Kristallinat vom überschüssigen  $\text{NCCH}_2\text{COO}^t\text{Bu}$  und wusch es mit Hexan: 19,707 g (74%) weisse, im DC einheitliche Kristalle vom Schmp.  $134-136^\circ$ , deren UV- und IR-Spektrum den Spektren des Analysenmaterials entsprachen. Zur Charakterisierung wurde diese Probe 2-mal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan umkristallisiert und 1-mal bei und  $110^\circ/0,05$  Torr sublimiert.  $R_f$  (Kieselgel; AcOMe) 0,6; mit  $\text{I}_2$  entwickelt. In einem analogen Ansatz erreichte die spezifische Drehung den gleichen Wert ( $-9,60^\circ$ ).  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -9,60$  ( $c = 10$  g/100 ml  $\text{CHCl}_3$ ). UV (EtOH): 275 (21300). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 3335m, 2210s, 1745s, 1668s, 1593s, 1478w, 1455s, 1438m, 1422m, 1393m, 1370m, 1310s, 1175w, 1150s, 1092w, 1071vw, 1042w, 990m, 842m.  $^1\text{H-NMR}$

(60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,51 (s, 9 H); 2,00–2,67 (m, 2 H); 2,70–3,24 (m, 2 H); 3,80 (s, 3 H); 4,38–4,70 (triplettoides m,  $J = 7, 1$  H); 8,90–9,40 (br. s, 1 H). MS (110°): u.a. 266 (3,  $M^+$ ), 107 (100, [ $M - \text{C}_4\text{H}_8 - 2\text{CO}_2 - \text{CH}_3$ ] $^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$  (266,17): C 58,63, H 6,81, N 10,52, gef.: C 58,58, H 6,90, N 10,44%. Weitere Daten in [8], S. 137

**Ring-D-Vorläufer 66: 65** → **66**: 7,8 g (0,0293 mol) **65** wurden unter Ar bei starkem Rühren mit 36 ml wasserfreier  $\text{F}_3\text{CCOOH}$  versetzt und 8 Min. reagieren gelassen. Man verdünnte mit 100 ml eiskaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , gab vorsichtig 100 ml einer eisgekühlten, wässr. und ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. zu, kühlte auf 0°, neutralisierte mit festem  $\text{NaHCO}_3$ , sättigte mit  $\text{NaCl}$  und schüttelte 2-mal mit ges., wässr.  $\text{NaCl}$ -Lsg. aus. Nach Trocknen über Watte und Einengen i. RV chromatographierte man den gelben, öligen Rückstand mit Benzol: AcOEt 1:1 an 500 g Kieselgel (Säule 65 cm × 4,2 cm): 3,32 g (66%) **66** als zähes, gelbliches und im DC einheitliches Öl. Dieses wurde während 1 Woche i. HV (RT/0,05 Torr) getrocknet. UV (EtOH): 262 (18200). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 3435m, 3340w (br.), 2195s, 1742s, 1638s, 1458w (Sch.), 1438m, 1430w, 1385w, 1328w, 1153w, 1113w, 1040w, 1025w.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,90–3,20 (m, 4 H); 3,79 (s, 3 H); 3,80 (ein vom  $\text{CH}_3$ -s bei 3,79 leicht überlagertes triplettoides s,  $J = 1, 0,5$  H); 4,15 (ein von einem m leicht verdecktes t-oides s,  $J = 1, 0,5$  H); 4,15–4,53 (m, 1 H); 5,50–6,50 (br. s, 1 H). MS (200°): u.a. 166 (20,  $M^+$ ), 107 (100), weitere Daten in [8] (S. 138).  $[\alpha]_{589}^{23} = -43,90$  ( $c = 10$  g/100 ml  $\text{CHCl}_3$ ).  $R_f$  (Kieselgel, AcOMe) 0,3; entwickelt mit  $\text{I}_2$ . Verbindung **66** lag bei RT in Lsg. als ein *cis/trans*-Gemisch (1:1) vor. Das NMR-Spektrum zeigte dementsprechend zwei Vinyl-Signale bei 3,80 und 4,15 (je 0,5 H). Sämtliche von uns hergestellten Cyano-enamine dieses Typs (vgl. Teil III dieser Reihe [3]) verhielten sich diesbezüglich gleich.

In einem analogen Ansatz wurde eine spezifische Drehung von  $-43,0$  beobachtet. Für eine Übersicht auf die in zwei Versuchsreihen beobachteten Drehungswerte von Ausgangsprodukt, Produkt und Zwischenprodukten vgl. [8] (S. 138). Geschätzter Messfehler ca. 5%.

**66 + 14** → **67** (s. nachstehende Anmerkung 1): 1,0 g (2,11 mmol) frisch bereiteter **14** wurde unter Argon in 6,0 ml (1,2 mmol) einer 0,2N Lsg. von  $\text{EtN}(\text{iPr})_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit 4,0 ml (4 mmol) einer 1M Lsg. von  $\text{Et}_3\text{O}^+ \cdot \text{BF}_4^-$  [45] in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Nach 3 Std. Rühren bei RT im Dunkeln zeigte das IR-Spektrum des Gemisches keine Amid-(C=O)-Bande von **14** bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  mehr an, hingegen Banden der Imidoester-Gruppierung: 1620m, 1550s und 1490s. Man gab nun 1,1 g (6,63 mmol, 3,14-facher Überschuss) von **66** in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu und rührte unter Ar 20 Tage im Dunkeln (s. Anmerkung 1). Der Verlauf der Reaktion konnte im VIS-Spektrum anhand des 'Säure-Shifts' des Gemisches (2 Tropfen 0,1N wässr. HCl auf 3 ml Messlsg.) verfolgt werden: der 'Säure-Shift' des  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Komplexes **14** (430 nm (rel. Intensität 0,95/Sch.) und 450 nm (1,00) verschwand, an dessen Stelle erschienen die charakteristischen Banden des protonierten tetracyclischen freien Liganden bei 504 (1,00) und 542 nm (0,70) (vgl. hierzu die Anmerkung No. 1 in [8] (S. 144)). Man fügte nun 1,5 g festes  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 1,5 g  $\text{NaCl}$  zu, verdünnte mit 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , rührte 10 min, spülte mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Scheidetrichter und schüttelte 3-mal mit ges. wässr.  $\text{NaCl}$ -Lsg.. Nach Filtrieren über Watte zog man das Lsgm. i. WV ab, gab eine Lsg. von 3,66 g (13,75 mmol, 6,4-facher Überschuss)  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml MeCN zu, rührte 20 Min. unter Ar, neutralisierte mit 645 mg (5 mmol, 2,33-facher Überschuss)  $\text{EtN}(\text{iPr})_2$  und rührte weitere 10 Min. Die Komplexbildung konnte elektronenspektroskopisch verfolgt werden: Auftreten der charakteristischen Banden bei 321 (rel. Intensität 0 1,00) und 473 nm (0,81) des tetracyclischen  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexes **67** (Bande bei 274 nm durch überschüssiges **66** überdeckt). Man zog das MeCN i. RV ab, nahm das braune Öl in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf, spülte in Scheidetrichter und schüttelte 3-mal mit 0,1N wässr.  $\text{HClO}_4$ . Das DC ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  10:1) zeigte neben einem farblosen, unter der UV-Lampe fluoreszierenden Fleck bei  $R_f$  0,6 und zwei schwachen roten Flecken bei 0,35 und 0,30 einen braun-gelben Hauptfleck bei  $R_f$  0,4–0,5. Zur Reinigung chromatographierte man an 200 g Kieselgel (Säule 60 cm × 3,2 cm) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , MeOH 20:1. Unmittelbar vor der braunen Hauptfraktion identifizierte man überschüssiges **66**, und aus der Hauptfraktion kristallisierten aus 50 ml AcOMe 500,5 mg (35%) rote Kristalle mit einheitlichem DC und UV/VIS- sowie IR-Spektren, die den Analysenspektren entsprachen. Eine kristallisierte Probe wurde nochmals aus AcOMe umkristallisiert und zur Entfernung von Kristall-Lsgm. 5-mal mit  $\text{CHCl}_3$  abrotiert.

Im NMR-Spektrum einer nicht abrotierten Probe (einen Tag i. HV bei RT/0,5 Torr getrocknet) waren die Signale von AcOMe (s bei 2,09 und 3,69, je 1,8H; Gehalt ca. 6%) zu erkennen. Der NMR-Rückstand wurde durch Kristallisation aus AcOMe zurückgewonnen und vor der weiteren Charakterisierung 7 Tage bei RT/0,005 Torr getrocknet.  $R_f$  (Kieselgel; MeOH 10:1) 0,45 (langgezogener, gelber

Fleck). UV/VIS (EtOH): 274 (15100), 327 (14600), 474 (13000), abgebildet in [8], dort Fig. 13 (S. 141). CD-Spektrum (EtOH):  $\Delta\epsilon$  –37,6 (477 nm), –9,3 (362), +58,8 (326), +11,6 (278), –47,0 (245, Sch.), –59,1 (233), +32,8 (209), abgebildet in [8], dort Fig. 18 (S. 142). IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 2220 $m$ , 1738 $m$ , 1634 $w$ , 1610 $\nu w$ , 1585 $s$ , 1550 $m$ , 1514 $s$ , 1487 $m$ , 1464 $\nu w$ , 1450 $\nu w$ , 1438 $w$ , 1422 $w$ , 1395 $w$ , 1388 $w$ , 1372 $m$ , 1320 $w$ , 1296 $m$ , 1170 $\nu w$ , 1164 $w$ , 1152 $\nu w$ , 1125 $s$ , 1090 $s$  (br.), abgebildet in [8], dort Fig. 14 (S. 141) (Reduktion der Intensität der Esterbande bei 1738 cm<sup>-1</sup> um etwa einen Viertel bei Abrotieren des Kristall-Lsgm. aus CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,24 (s, 3 H); 1,37 (s, 3 H); 1,40 (s, 3 H); 1,52 (s, 3 H); 1,54 (s, 3 H); 1,95–2,40 ( $m$ , mit CH<sub>3</sub>- $s$  bei 2,16, insgesamt 4 H); 2,40–3,40 ( $m$ , mit scharfen Signalen bei 2,93, 2,99, 3,02, 3,14, 3,32, 3,34, insgesamt 9 H, wovon 2 im Untergrund), 3,93 (s, 3 H); 4,65 (leicht verbreitertes  $t$ ,  $J$  = 7, 1 H); 6,08 (s, 1 H); 6,16 (s, 1 H);  $s$  von H<sub>2</sub>O (ca. 0,4 H); abgebildet in [8], dort Fig. 12 (S. 140). MS (320°): u.a. 570 (6, [M – HClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 528 (100, [M – HClO<sub>4</sub> – HCN – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, <sup>58</sup>Ni), weitere Daten in [8] (S. 143). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>37</sub>ClN<sub>6</sub>NiO<sub>6</sub> + 2% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> + 1% H<sub>2</sub>O (671,84): C 53,07, H 5,75, Cl 5,13, N 12,10; gef.: C 53,29, H 5,56, Cl 5,10, N 12,16.

Die Mutterlauge zeigte trotz weiterer Reinigung an Kieselgel-Dickschichtplatten mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MeOH 10:1 keine Kristallisationstendenz, dies im Unterschied zu einem analogen Ansatz (vgl. [8], S. 144), wo 138 mg Mutterlauge 2-mal auf Kieselgel-Dickschichtplatten (1,25 mm) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1 chromatographiert, anschliessend in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und durch Schütteln mit 30 mg NaB(Ph)<sub>4</sub> in 3 ml H<sub>2</sub>O in das Tetraphenylborat **67** übergeführt wurden. Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH konnten durch langsames Einengen i. RV 86 mg DC-einheitliche Kristalle gewonnen werden, deren UV/VIS-Spektrum dem Analysenspektrum entsprachen. Ausbeute: 8% bezüglich des total eingesetzten Ag-Komplexes, wodurch in diesem Ansatz die Gesamtausbeute der Kondensationsstufe 42,4% betrug. Zur Charakterisierung dieser Probe und einer eingehenderen Diskussion der Reaktionsbedingungen und spektroskopischer Daten vgl. [8] (S. 143–146).

*Anmerkung 1:* Bei einem Reproduktionsversuch obiger Vorschrift der Umsetzung **66** + **14** → **67** wurde festgestellt (*R.N.*), dass an dieser Stelle der Umsetzung bei Rückflusstemperatur gearbeitet werden muss (Ölbadtemp. 50°, während 11 Std.). Eine verbesserte und zuverlässig reproduzierbare Vorschrift für die Umsetzung und anschliessende Produkt-Charakterisierung der Stufe **66** + **14** → **67** findet sich in der Dissertation von *Andreas Pfaltz* [103] (S. 116–122).

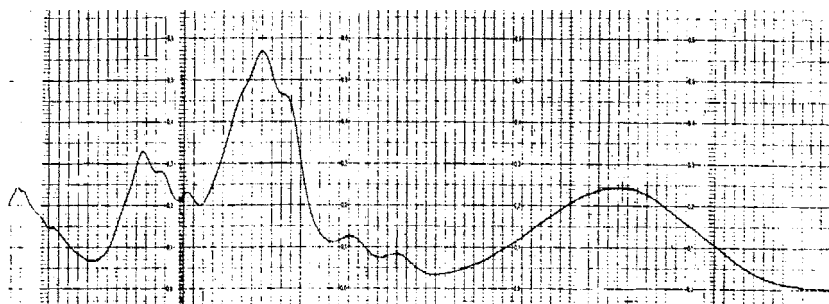
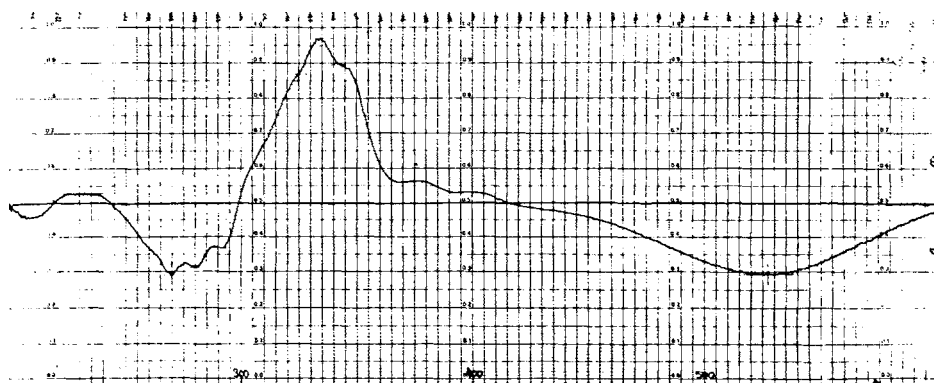
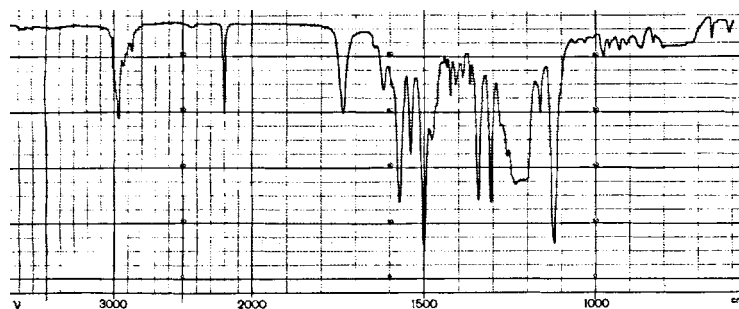
**67** → **68**: 47 mg (0,07 mmol) **67** (als Perchlorat) wurden in 10 ml (1,2 mmol, 17-facher Überschuss) einer 0,12N Lsg. von <sup>t</sup>BuOK in <sup>t</sup>BuOH gelöst und unter Ar bei 70° 6 Tage reagieren gelassen. Das Elektronenspektrum des Gemisches zeigte die für decyanidierte Ni<sup>II</sup>-*A/D*-secocorrin Komplexe in Gegenwart starker Basen charakteristischen Banden bei 311 (rel. Int. 1,00) und 466 nm (0,58), nach Ansäuern (2 Tropfen 0,1N wässr. HCl-Lsg. pro 3 ml Messlsg.) bei 334 (0,92) und 476 nm (0,56). Man nahm in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf, schüttelte 3-mal mit Portionen von 50 ml 0,1N wässr. HClO<sub>4</sub>, filtrierte über Watte, engte i. RV ein, entfernte das verbliebene <sup>t</sup>BuOH bei RT/0,05 Torr, nahm in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf, filtrierte durch eine *G4*-Nutsche und engte wiederum ein: 41 mg braunrotes Öl, im DC (Kieselgel; MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:10) neben schwachem Fleck bei  $R_f$  0,65 ein starker, oranger Fleck bei  $R_f$  0,15. Das gemäss orientierenden Vorversuchen (vgl. [8]) an dieser Stelle als Carbonsäure vorliegende Produkt (Verseifung durch Spuren von Feuchtigkeit) veresterte man in 0,5 ml MeOH während 10 Min. mit 5 ml (1,5 mol; 21-facher Überschuss) einer 0,3N etherischen Lsg. von CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> bei RT, entfernte den Et<sub>2</sub>O vorsichtig bei RT i. WV, und reinigte das Rohprodukt (Hauptfleck bei  $R_f$  0,4, Nebenflecken bei 0,6, 0,2 und 0,1) chromatographisch an einer Kieselgel-Dickschichtplatte (1,25 mm) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1; 32 mg eines braunen Öls. Da dieses keinerlei Kristallisationstendenz zeigte, nahm man in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf, schüttelte 2-mal gegen eine Lsg. von 30 mg NaB(Ph)<sub>4</sub> in je 1,5 ml H<sub>2</sub>O, filtrierte durch Watte und engte ein. Durch langsames Abdampfen i. WV fielen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH 32 mg (53%) rote, DC-einheitliche Kristalle des Tetraphenylborats von **68** an (UV/VIS-Spektrum mit dem Analysenspektrum identisch). Diese Probe wurde 10 Std. i. HV bei RT/0,05 Torr getrocknet, 4-mal mit CHCl<sub>3</sub> abrotiert und NMR-spektroskopisch analysiert: <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,12 (s, 3 H); 1,19 (s, 3 H); 1,25 (s, 3 H); 1,29 (s, 3 H); 1,34 (s, 3 H); 1,70–2,60 ( $m$ , dazu ein scharfes  $s$ , vermutlich 2 CH<sub>2</sub>-Gruppen, bei 2,53, insgesamt 6 H); 2,97 ( $t$ ,  $J$  = 8, 2 H); 3,22 (s, 2 H); 3,73 (s, 3 H); 4,30 ( $t$ ,  $J$  = 8, 1 H); 4,78 ( $d$ ,  $J$  = 2, 1 H); 5,26 ( $d$ ,  $J$  = 2, 1 H); 5,63 (s, 1 H), 5,75 (s, 1 H); 6,60–7,10 ( $m$ , 12 H); 7,20–7,40 ( $m$ , 8 H); abgebildet in [8], dort Fig. 17 (S. 148).

Im Spektrum der nicht abrotierten Probe waren keine Signale von eingebauten Lsgm. erkennbar. Zur weiteren Charakterisierung wurde der Rückstand der NMR-Probe nochmals aus EtOH umkristallisiert und 12 Std. i. HV bei RT/0,01 Torr getrocknet.  $R_f$  (Kieselgel;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  10:1) 0,75; roter Fleck. UV/VIS (EtOH): 266 (18100), 274 (17200), 285 (15450/S), 331 (19200), 474 (11500); abgebildet in [8], dort Fig. 18 (S. 148). CD-Spektrum (EtOH):  $\Delta\epsilon$  –47,3 (490), –8,6 (380), +71,0 (337), +4,3 (288), –29,0 (260, Sch.), –62,5 (238); abgebildet in [8], dort Fig. 20 (S. 149). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 3055 $m$ , 2220 $m$  1740 $m$ , 1626 $w$ , 1608 $w$ , 1580 $s$ , 1535 $m$ , 1510 $s$ , 1486 $w$ , 1462 $vw$ , 1455 $vw$ , 1436 $w$ , 1422 $m$ , 1395 $w$ , 1389 $m$ , 1370 $m$ , 1318 $m$ , 1303 $m$ , 1260 $m$ , 1170 $m$ , 1156 $m$ ; 1124 $s$ , 1065 $w$ , 1030 $m$ , abgebildet in [8], dort Fig. 19 (S. 148). MS (250°): u.a. 543 (20,  $[M - \text{HB}(\text{Ph})_4]^+$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ), 528 (100,  $[M - \text{HB}(\text{Ph}_4) - \text{CH}_3]^+$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ), weitere Daten in [8] (S. 147). Anal. ber. für  $\text{C}_{53}\text{H}_{56}\text{BN}_3\text{NiO}_2$  (863,39): C 73,63, H 6,53, N 8,10; gef.: C 73,32, H 6,67, N 8,06.

*Versuch zur Decyanidierung von 67 mit 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU).* Erhitzen von 87 mg **67** während 21 Std bei 60° mit 5 ml DBU (vorgängig über K unter  $\text{N}_2$  destilliert) unter Licht- und Luftausschluss ergab nach Aufarbeitung (vgl. [8], S. 150) und mehrfacher Dickschichtchromatographie (Kieselgel;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  10:1) 42 mg eines rotbraunen Öls, aus welchem durch Kristallisation aus  $\text{MeOH}/\text{AcOMe}$  20 mg rote Kristalle gewonnen wurden, deren spektroskopische und verbrennungsanalytische Daten die Struktur des Perchlorats des  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexes eines 20-(Iminocarbonyl)-19-(methoxycarboxyl)-1-methyl-hydroporphin Derivats nahelegten, welches durch Deprotonierung von **67** an C(19) und anschliessendem Ringschluss durch Kondensation mit der CN-Gruppe an C(1) entstanden sein kann. Vgl. die Diskussion der Daten und der Struktur dieses Reaktionsprodukts in [8] (S. 150–153).

**68** – **69**: 30 mg (0,0465 mmol) **68** (vgl. unten, *Anmerkung 2*) wurden unter Ar in 5,35 ml  $\text{MeOH}$  gelöst, mit 2 ml wässr. Puffer-Lsg. (Hydrogen/Dihydrogen-phosphat Puffer, pH 6,86) neutral gepuffert und mit 41 mg (0,59 mmol) fein zerriebenem KCN versetzt (vgl. unten, *Anmerkung 3*). Die Farbe schlug kurzfristig von braun nach schwarz um, hellte dann aber gegen orange auf. Nach 5 Min. (vgl. unten, *Anmerkung 4*) gab man 60 mg (0,192 mmol)  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  dazu. Sofort verfärbte sich die Lsg. nach blaurot. Nach weiteren 5 Min. entnahm man eine UV/VIS-Probe. Die Banden des Elektronenspektrums in EtOH entsprachen in ihrer Lage und Intensität weitgehend dem Spektrum von **69**. Man verdünnte mit 50 ml Benzol, schüttelte 3-mal mit ges. wässr.  $\text{NaCl}$ -Lsg., engte i. WV ein und chromatographierte die erhaltenen 35 mg Rohprodukt an einer Kieselgel-Dickschichtplatte (1,25 mm, beladen mit 2%  $\text{CdCl}_2$ ) mit Hexan/ $\text{PrOH}/\text{MeOH}$  5:2:1. Man isolierte die rote Hauptfraktion bei  $R_f$  0,2–0,5 durch Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  5:1 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  allein genügte nicht, da das Produkt hartnäckig am Kieselgel haftete), dampfte zur Trockene ein, nahm das Produkt, das noch viel Kieselgel enthielt, in 2 ml  $\text{MeOH}$  auf, verdünnte mit 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , überführte in einen Scheidetrichter, schüttelte 2-mal mit je 50 ml ges. wässr.  $\text{NaCl}$ -Lsg., trocknete die org. Phase über Watte, engte i. WV ein, nahm in Benzol auf, filtrierte unter  $\text{N}_2$  über eine G4-Nutsche, saugte das Benzol ab, löste das rote Öl in zwei Tropfen EtOH, und drehte den zähflüssigen Tropfen langsam der Kolbenwand entlang, bis die Kristallisation einsetzte. Man liess nun 2 Std. bei RT stehen, bewahrte anschliessend 10 Std. im Kühlschrank bei 0° auf, gab dann tropfenweise etwa 1 ml ( $^i\text{Pr}$ ) $_2\text{O}$  zu. Es fielen 18 mg (61%) dunkelviolette Kristalle an, deren UV/VIS-Spektrum dem Spektrum der Analysenprobe entsprach. Diese wurde 3 Tage bei RT/0,01 Torr getrocknet und zuerst NMR-spektroskopisch analysiert.  $^1\text{H}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,19 (s, 3 H); 1,24 (s, 3 H); 1,25 (s, 3 H); 1,28 (s, 3 H); 1,30 (s, 3 H); 1,35 (s, 3 H); 1,73–2,26 (m, 2 H); 2,62–3,22 (m, scharfe Signale bei 2,72, 2,76, 2,90 und 2,93, insgesamt 8 H); 3,58 (s, 3 H); 4,73 (d,  $J = 2$ , 1 H); 5,22 (s, 1 H); 5,26 (s, 1 H); 5,67 (d,  $J = 2$ , 1 H); 5,00–5,40 (m, 1 H); abgebildet in [8], dort Fig. 21 (S. 154). Diese Probe wurde nochmals aus EtOH/ $^i\text{Pr}$ ) $_2\text{O}$  umkristallisiert und 5 Tage i. HV bei RT/0,01 Torr getrocknet. UV/VIS (EtOH): 269 (21900), 279 (18900, Sch.), 292 (15200), 321 (31100, Sch.), 331 (37800), 342 (30800, Sch.), 377 (8300), 400 (5600), 518 (16000); vgl. Fig. 87. CD-Spektrum (EtOH):  $\Delta\epsilon$  +6,2 (230), –43,0 (270), –38,8 (280), –26,6 (291), +76,0 (325, Sch.), +96,3 (334), +81,0 (343, Sch.), +13,4 (377), +4,5 (400), –42,5 (527); vgl. Fig. 88. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 2205 $m$ , 1737 $m$ , 1645 $vw$ , 1620 $m$ , 1574 $s$ , 1540 $m$ , 1500 $s$ , 1478 $m$ , 1455 $vw$ , 1445 $vw$ , 1422 $w$ , 1409 $w$ , 1390 $w$ , 1368 $w$ , 1342 $s$ , 1306 $s$ , 1162 $m$ , 1120 $s$ , vgl. Fig. 89. MS (180°): u.a. 635 (3,  $M^+$ ,  $^{114}\text{Cd}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ), 600 (67,  $[M - \text{Cl}]^+$ ,  $^{114}\text{Cd}$ ), 599 (86  $[M - \text{HCl}]^+$ ,  $^{114}\text{Cd}$ ), 584 (100  $[M - \text{HCl} - \text{CH}_3]^+$ ,  $^{114}\text{Cd}$ ). Weitere Daten in [8] (S. 154).

*Anmerkung 2:* Mit Perchlorat als Gegenion konnte **68** nicht kristallisiert werden, zur Charakterisierung war deshalb der kristalline Tetraphenylborat-Komplex gelangt. Dieser eignete sich jedoch nicht

Fig. 87. UV/VIS-Spektrum von (Chloro-Cd<sup>II</sup>)-A/D-secocorrinat **69** in EtOHFig. 88. CD-Spektrum von (Chloro-Cd<sup>II</sup>)-A/D-secocorrinat **69** in EtOHFig. 89. IR-Spektrum von (Chloro-Cd<sup>II</sup>)-A/D-secocorrinat **69** in CHCl<sub>3</sub>

zur Herstellung von **69**, denn trotz chromatographischer Reinigung liessen sich Spuren von Tetraphenylborat (erkennbar als zwei breite Signale bei 6,6–7,6 ppm im NMR) nicht entfernen. Andererseits scheiterte eine Isolierung des Cd<sup>II</sup>-Secocorrinats als Tetraphenylborat am unvollständigen Einbau des Tetraphenylborat-Gegenions (gemäss Integral über den Signalen bei 6,6–7,6 ppm im NMR).

*Anmerkung 3:* Die Zugabe des fein verriebenen KCNs durfte nicht in einem Zug erfolgen, um zu grosse örtliche Konzentrationen zu vermeiden, die zu Racemisierung hätte führen können. Die KCN-Kriställchen wurden auf einer Spatelspitze innerhalb von etwa 10–20 Sek. zugegeben.

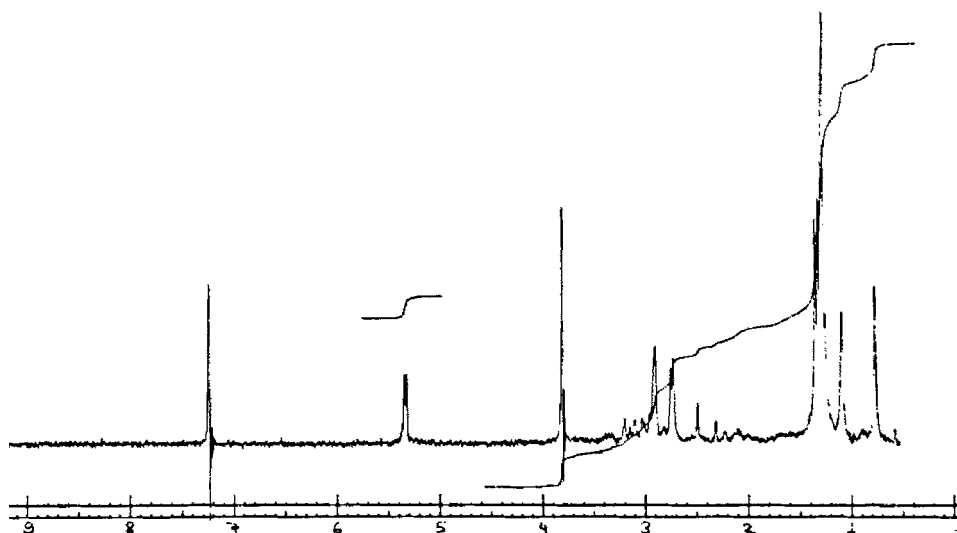
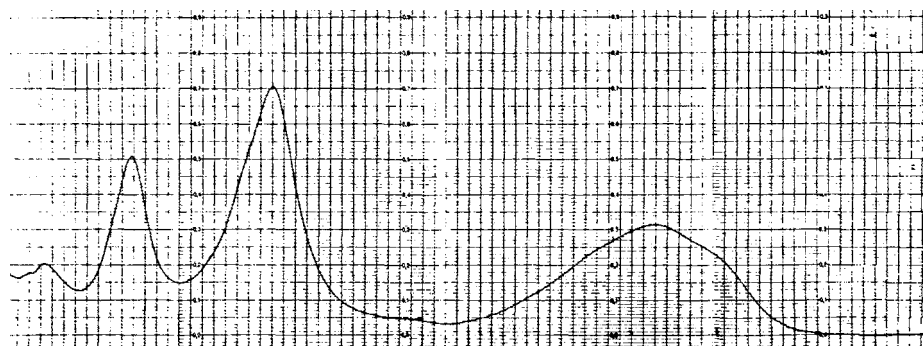
*Anmerkung 4:* Die Einhaltung der Konzentration der wässr. Puffer-Lsg. und der Reaktionszeit war kritisch. Bei der Dekomplexierung von 4 mg **66** in 4 ml MeOH mit 3,5 mg KCN *ohne Puffer-Zusatz* zeigte das Polarimeter (5-cm-Rohr, EtOH, UV-Konzentration) beim aufgearbeiteten **69** keine Drehung mehr an (zu erwartende Drehung bei diesen Bedingungen ausgehend von kristallinem, optisch aktiven Chloro-Cd<sup>II</sup>-Komplex [ $\alpha$ ]<sub>365</sub> = 0,40; Ablesegenauigkeit  $\pm 0,030^\circ$ ). Ein grösserer Überschuss an Puffer-Lsg. (mehr als 10% bezüglich des eingesetzten MeOH) erzeugte einen Cd<sup>II</sup>-Komplex, dessen Elektronenspektrum eine zu intensive Schulter bei 321 nm zeigte und dessen VIS-Bande um etwa 20 nm hypsochrom verschoben war (möglicherweise Anlagerung von H<sub>2</sub>O an die Methyliden-(C=C-Bindung). Eine verlängerte Reaktionszeit führte ebenfalls zu diesem unerwünschten Nebenprodukt. Die  $\Delta\epsilon$ -Werte des CD-Spektrums sind gegenüber dem CD-Spektrum von **68** um 30–40% höher. Aus der nachstehenden Gegenüberstellung der CD-Daten von **69** mit dem CD-Daten des totalsynthetischen (Chloro-Cd<sup>II</sup>)- $\alpha,\alpha,\alpha$ -5,15-dinor-*A/D*-secocobyrinsäure-pentamethylester-c-dimethylamid-f-nitril der natürlichen Reihe (vgl. *Fig. 24*, sowie Dissertation von *W. Fuhrer* [15], dort S. 287–288), war zu schliessen, dass **69** eine hohe (aber nicht genauer quantifizierbare) optische Reinheit aufwies und seine Coil-Konfiguration jener des Vitamins B<sub>12</sub> entsprach.

CD-Spektrum des Cd<sup>II</sup>-*A/D*-Secocorrinats der B<sub>12</sub>-Reihe (in MeOH; vgl. [15], dort S. 287) im Vergleich zum CD-Spektrum von **69** (in EtOH; Daten in eckigen Klammern):  $\Delta\epsilon$  –39,0 ( $\lambda$  = 552) [–42,5 (527)], –38,0 (528, Sch.), +5,0 (396, Sch.) [+4,5 (400)], [+13,4 (377)], [+81,0 (343, Sch.)], +108,0 (346) [+96,3 (334)], +88,0 (333) [+76,0 (325, Sch.)], –34,0 (290, Sch.) [–26,6 (291)] [–38,8 (280)], –54,0 (270) [–43,0 (270)], +12,0 (241) [+6,2 (230)].

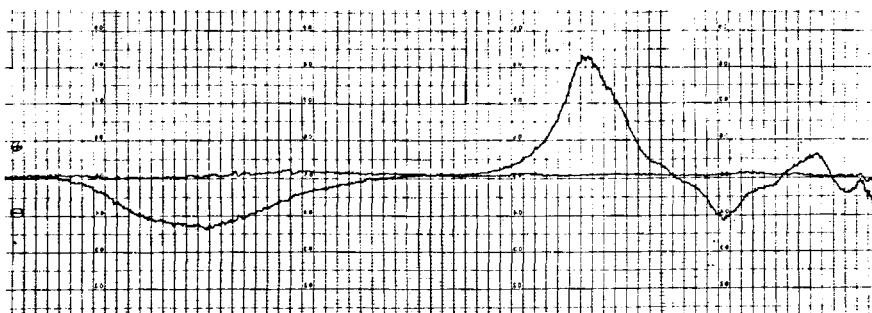
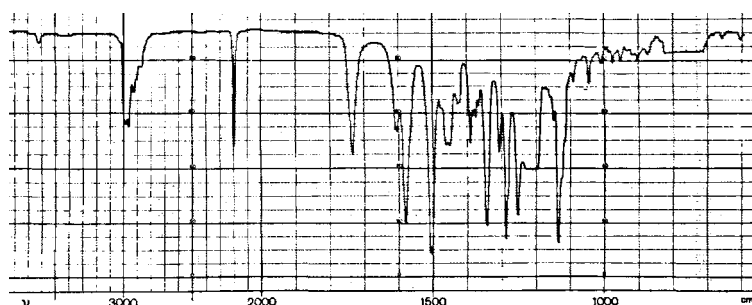
*Lichtinduzierte (A  $\rightarrow$  D)-Cycloisomerisierung von 69. 69  $\rightarrow$  70:* 20 ml EtOH wurden in einer Dewar-Fritte (*G3*; Durchmesser 25 mm) während 2 Std. mit einem stetigen Ar-Strom entgast. Dann gab man 20 mg (0,0375 mmol) **69** zu und entgaste 1 weitere Std. unter Lichtausschluss. Die rotviolette Lsg. wurde sodann unter fortwährendem Entgasen 1,5 Std. mit einer 200-W-W-Lampe (Abstand 5 cm) belichtet. Die nach orange umgeschlagene Lsg. zeigte im UV/VIS-Spektrum die charakteristischen Banden von **70**. Hierauf drückte man die Lsg. mit Ar aus der Dewar-Fritte, dampfte das Lsgm. i. WV ab, nahm in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf, filtrierte über eine *G4*-Nutsche, und entfernte das Lsgm. i. RV: und 19,5 mg rotbraunes Öl. Dieses löste man in 3 Tropfen EtOH, schwenkte sorgfältig um, sodass die Kristallisation an der Kolbenwand einsetzte, stellte nach 10 Min. Umschwenken für 2 Std. in den Kühlschrank, gab dann vorsichtig tropfenweise 1 ml (<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>O zu. Über Nacht kristallisierten 16,5 mg (82,5%) rotbraune Kristalle, deren UV/VIS-Spektrum demjenigen der Analysenprobe entsprach. Diese (2 Std. i. HV bei RT/0,01 Torr getrocknet) war 5-mal mit CHCl<sub>3</sub> abrotiert und im NMR analysiert worden. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,79 (s, 3 H); 1,11 (s, 3 H); 1,27 (s, 9 H); 1,32 (s, 3 H); 1,37 (s, 3 H); 1,40–2,30 (m, 2 H); 2,33–3,50 (m, scharfe Signale bei 2,33, 2,51, 2,75, 2,77, 2,93 und 2,94, insgesamt 8 H); 3,84 (s, 3 H); 5,34 (s, 1 H); 5,37 (s, 1 H); vgl. *Fig. 90*.

Im Spektrum der nicht abrotierten Probe waren zusätzlich die Signale von EtOH (Signal bei 1,17 ppm, sowie Sch. am CH<sub>3</sub>-s bei 1,25 als Teil des CH<sub>3</sub>-t, zwei Signale bei 3,69 und 3,77 ppm als Teil des CH<sub>2</sub>-q) sowie von H<sub>2</sub>O (s bei 1,44) zu erkennen. Diese Probe wurde nochmals aus EtOH/(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>O umkristallisiert und 3 Tage i. HV bei RT/0,001 Torr getrocknet. UV/VIS (EtOH): 227 (9500), 262 (23400), 323 (32400), 381 (2060, Sch.), 471 (12400, Sch.), 489 (14400), 514 (10700, Sch.); vgl. *Fig. 91*. CD-Spektrum (EtOH):  $\Delta\epsilon$  –7,6 (486), +19,0 (323), –6,5 (263), +3,5 (222), –2,3 (209), vgl. *Fig. 92*. IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 2195m, 1734m, 1605m, 1580s, 1504s, 1460m, 1450m, 1428m, 1420w, 1390m, 1375w, 1366w, 1344s, 1308m, 1288s, 1252s, 1150w, 1134s, 1090w, 1045w, vgl. *Fig. 93*. MS (190°): u.a. 635 (4,2, M<sup>+</sup>, <sup>114</sup>Cd, <sup>35</sup>Cl), 600 (48, [M – Cl]<sup>+</sup>, <sup>114</sup>Cd), 599 (74, [M – HCl]<sup>+</sup>, <sup>114</sup>Cd), 584 (100, [M – HCl – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, <sup>114</sup>Cd). Anal. ber. für C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>CdClN<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (635,16): C 54,90, H 5,72, Cl 5,59, N 11,04; gef.: C 55,04, H 5,77, Cl 5,79, N 10,89. Weitere Daten in [8] (S. 160).

CD-Spektrum nach Zugabe von 2 Tropfen 0,1N wässr. HCl pro 2 ml Messlsg.: –14,3 (472), +4,0 (352), +41,0 (317), –4,5 (268), –3,7 (252), +5,4 (224). Das UV/VIS-Spektrum (in EtOH) dieser angesäuerten CD-Probe zeigte die charakteristischen Banden des metall-freien Corrinium-Kations: rel. Int. 0,46 (224 nm), 0,76 (262), 0,81 (306), 1,00 (320), 0,21 (354), 0,25 (446), 0,34 (472), 0,30 (496); bei

Fig. 90.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $(\text{Chloro-Cd}^{\text{II}})$ -corrinat **70** in  $\text{CDCl}_3$ Fig. 91. UV/VIS-Spektrum von  $(\text{Chloro-Cd}^{\text{II}})$ -corrinat **70** in  $\text{EtOH}$ 

weiterer Zugabe von 0,1N wässr. HCl blieb das Spektrum unverändert, was auf eine vollständige Dekomplexierung schliessen liess. Das CD-Spektrum des aus **70** durch Dekomplexierung entstandene Corrinium-Kations in EtOH entspricht weitgehend dem CD-Spektrum des Corrinium-Kations des totalsynthetischen  $\alpha,\alpha,\alpha-5,15$ -dinorcobyrinsäure-pentamethyl-ester-c-dimethylamid-f-nitrils (vgl. Fig. 24, sowie [15] (S. 295)). Die Daten dieses CD-Spektrums (in MeOH, AcOH-enthaltend) sind den entsprechenden Daten des CD-Spektrums des Corrinium-Kations aus **70** in EtOH + HCl (in eckigen Klammern) gegenübergestellt:  $\Delta\epsilon = -16,0$  (497) [  $-14,3$  (472) ],  $+2,0$  (373) [  $+4,0$  (352) ],  $+52,0$  (315) [  $+41,0$  (317) ],  $-26,0$  (276, Sch.) [  $-4,5$  (268) ],  $-44,0$  (263) [  $-3,7$  (252) ]. Der  $\Delta\epsilon$ -Wert der Hauptabsorption im UV-Bereich bei 317 nm erreicht im CD-Spektrum von dekomplexiertem **70** ca. 80% des entsprechenden Werts im CD-Spektrum des  $\text{B}_{12}$ -Derivats.

Fig. 92. CD-Spektrum von (Chloro-Cd<sup>II</sup>)-corrinat **70** in EtOHFig. 93. IR-Spektrum von (Chloro-Cd<sup>II</sup>)-corrinat **70** in CHCl<sub>3</sub>

**Reaktion in Fig. 26 [7]. – Lichtinduzierte (A → D)-Cycloisomerisierung **29** zu **71**.** **29** → **71**: 56 mg (entsprechen 0,1 mmol nach Korrektur für 10% EtOH Kristall-Lsgm.) **29** (Herstellung vgl. Fig. 11) wurden in einem Pyrex-Reagenzglas (Inhalt 75 ml, Durchmesser 33 mm) in 50 ml Benzol gelöst, welches zuvor über NaH destilliert und 1 Std. mit Ar (über BASF-Cu-Katalysator von O<sub>2</sub> befreit, mit CaCl<sub>2</sub>/Blaugel getrocknet) gespült worden war. Die dunkelrote, mit einem Magnetstab gerührte Lsg. ( $c = 2 \cdot 10^{-3}$  mol/l; UV/VIS-Absorptionsmaxima in Benzol, 342 nm/rel. Int. 1,00, 535/0,36) wurde 2 Std. in der Dunkelheit mit Ar gespült (Kapillare) und dann unter ständigem Ar-Strom mit einer Hg-Hochdrucklampe (70 W, Pyrex, wassergekühlt, in 3 cm Abstand) bestrahlt. Nach 20 Std. konnte im DC (bas. Alox-ZnCl<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 20 : 1) der orangen, schwach grünlich fluoreszierenden Lsg. (UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}$  in Benzol: 326 nm/rel. Int. 1,00, 496/0,28) kein Edukt mehr nachgewiesen werden. Man filtrierte durch eine G4-Nutsche, engte i. RV vollständig ein, saugte 2-mal EtOH vom Rohprodukt (62 mg) ab, und kristallisierte den verbleibenden, braun-orangen Rückstand aus wenig EtOH/Hexan unter Lichtausschluss (vgl. Anmerkung 5, unten): 46 mg orange Kristalle, deren IR- und UV/VIS-Spektren mit denjenigen der Analysenprobe übereinstimmten. Ausbeute an **71** (unter Berücksichtigung von 2% EtOH Kristall-Lsgm., gemäss NMR-Spektrum): 45 mg (89%). Zur Analyse gelangte eine noch 2-mal aus EtOH/Hexan umkristallisierte und während 4 Tage bei RT/0,005 Torr getrocknete Probe.

*Anmerkung 5:* Verbindung **71** erwies sich in nicht-O<sub>2</sub>-freiem EtOH als äusserst lichtempfindlich. So wurde im UV-Spektrum einer dem Tageslicht ausgesetzten ethanolschen Lsg. von **79** innerhalb weniger Std. eine weitgehende Zersetzung (vermutlich Photooxidation) beobachtet. Insbesondere bei der Aufnahme des UV-Spektrums wurde deshalb auf weitgehenden Lichtausschluss geachtet.  $R_f$  (bas. Alox/ZnCl<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 20 : 1) ca. 0,7. UV/VIS (EtOH; vgl. Anmerkung 5): 253 (15800, Sch.), 262 (28600), 305 (28200, Sch.), 317 (51500), 378 (1900, Sch.), 490 (Absorptionsplateau, 12900); vgl. Fig. 94; nach



Zugabe von 1 Tropfen 1N HCl/5 ml Messlsg.: 251 (18000, Sch.), 259 (29100), 300 (30400, Sch.), 311 (45100), 354 (6800), 377 (4300/S), 481 (12200, Sch.), 504 (13100); abgebildet in [7], dort Abb. 4 (S 113). IR (CHCl<sub>3</sub>, Kristall-Lsgm. aus CHCl<sub>3</sub> i. RV abgesaugt): u.a. 3395w (br.), 1620w (br.), 1576s, 1562s, 1508s, 1488m, 1462w, 1443w, 1421w, 1409w, 1384m, 1365m, 1342s, 1326m (Sch.), 1306m, 1278m, 1267m, 1245m, 1192m, 1176m, 1160w, 1137s, 1096w, 1068w, vgl. Fig. 95. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Kristall-Lsgm. aus CHCl<sub>3</sub> i. RV abgesaugt): 1,20 (s, 3 H); 1,24 (s, 3 H); 1,30 (s, 3 H); 1,35 (s, 3 H); 1,43 (s, 3 H); 1,99, 2,15 (AB, J = 14, 2 H) überlagert von 1,95–2,46 (m, 2 H); 2,57–3,10 (m, überlagert durch scharfes Signal bei 2,79, insgesamt 6 H); 3,52–3,78 (t-oides m, 1 H); 3,98 (s, 1 H); 5,22 (s, 1 H); 5,24 (s, 1 H), 5,40 (s, 1 H), dazu H<sub>2</sub>O-Signal bei 1,68, ‘unbekanntes Signal’ bei 1,07 (ca. 0,5 H); vgl. Fig. 96. Nach Schütteln der Messlsg. mit D<sub>2</sub>O verschwand das s bei 3,98 (R-OH → R-OD) sowie das H<sub>2</sub>O-Signal bei 1,68 ppm, während das übrige Spektrum unverändert blieb. Das Spektrum der nicht mit CHCl<sub>3</sub> abgesaugten Probe zeigte EtOH-Signale bei 1,16 und bei 3,50–3,85 ppm (ca. 0,2 Mol-Äquiv.). MS (210°): u.a. 486 (4,5, [M – H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn, <sup>35</sup>Cl), 450 (100, [M – H<sub>2</sub>O – HCl]<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn). Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>ClN<sub>4</sub>OZn + 0,2 mol EtOH (513,37): C 59,17, H 6,69, Cl 6,88, N 10,87; gef.: C 59,46, H 6,72, Cl 7,23, N 10,84. Weitere Daten in [7] (S. 116).

Das Elektronenspektrum von **71** stimmt in Struktur und ε-Werten mit Chloro-Zn-corrinaten weitgehend überein. Gegenüber **29** ist die VIS-Bande von 510 auf 490, und die UV-Bande von 333 auf 317 nm, hypsochrom verschoben. Durch Zugabe von Säure zur ethanolschen Lsg. von **71** resultierte ein Spektrum, das jenem des Corrinium-Kations entspricht (vgl. Teil V dieser Reihe [5], dort Fig. 5). Im IR-Spektrum erscheint die tertiäre OH-Gruppe als breite Bande um 3400 cm<sup>-1</sup>. Das Fehlen einer der freien, nicht assoziierten tertiären OH-Gruppe entsprechenden Bande um 3600 cm<sup>-1</sup> könnte durch eine interne H-Brücke zu einem koordinierten Cl<sup>-</sup>-Ion bedingt sein. Die Banden im Bereich von 1650–1480 cm<sup>-1</sup> sind typische Gerüstschwingungen des Corrin-Systems. Aus dem NMR-Spektrum geht hervor, dass es

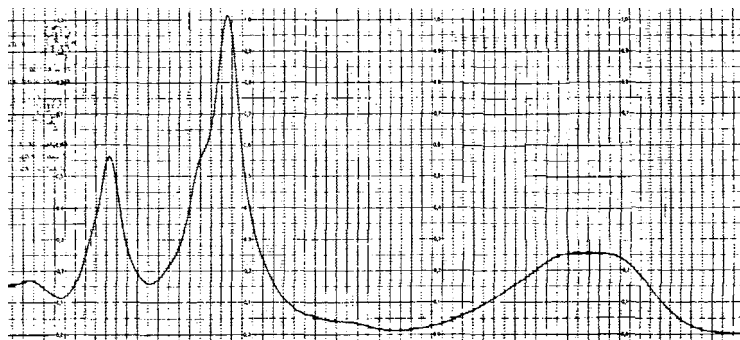


Fig. 94. UV/VIS-Spektrum des (Chloro-Zn<sup>II</sup>)-1-hydroxycorrinats **71** in EtOH

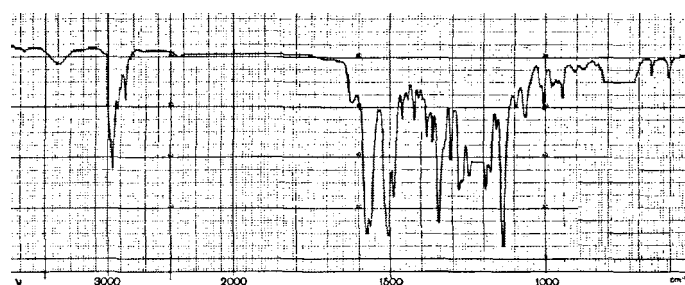


Fig. 95. IR-Spektrum von (Chloro-Zn<sup>II</sup>)-1-hydroxycorrinat **71** in CHCl<sub>3</sub>

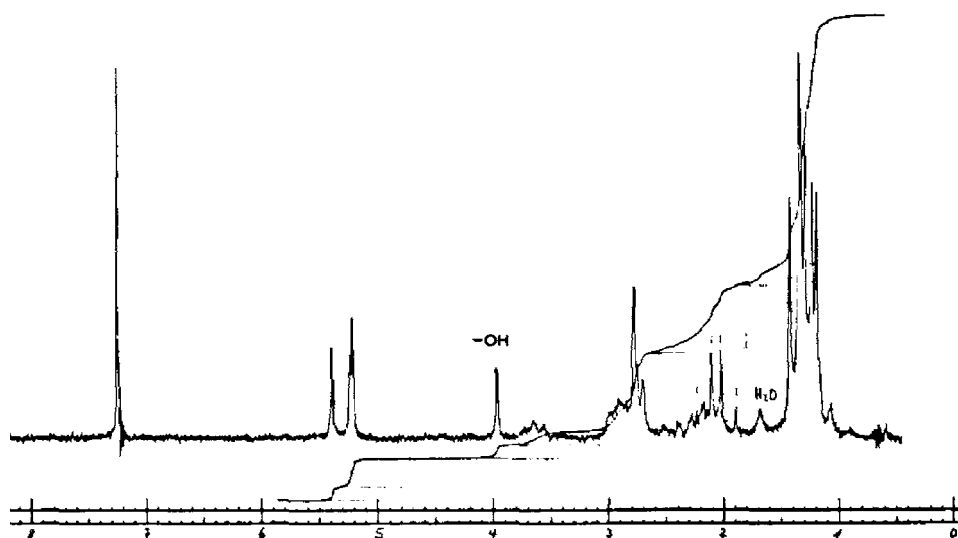


Fig. 96.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $(\text{Chloro-Zn}^{\text{II}})$ -1-hydroxycorrinat **71** in  $\text{CDCl}_3$

sich in **71** um ein einheitliches Racemat und nicht um ein Diastereoisomeren-Gemisch handelte. Das *AB*-System bei 1,99, 2,15 ppm ist wohl den  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Ringes *A* neben der OH-Gruppe zuzuordnen. Von den beiden andern isolierten  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Ringe *B* und *C* erscheint die eine als *s* bei 2,79 ppm, während die andere (vermutlich aus Ring *B*) ebenfalls in Form eines *AB*-Systems im Signalhaufen von 2,57–3,10 ppm enthalten sein dürfte. Die  $\text{CH}_2$ -H-Atome des unsubstituierten Rings *D* erfahren ihrer chemischen Verschiebung gegenüber dem Edukt **29** keine wesentliche Veränderung. Das *t*-oide *m* bei ca. 3,65 ppm ist dem H-Atome an C(19) und das breite *s* bei 3,98 ppm der OH-Gruppe zuzuordnen; letztere Zuordnung wurde durch den  $\text{D}_2\text{O}$  Austausch bestätigt. Im MS ist das Molekül-Ion nicht sichtbar. Basispik war das durch Elimination von  $\text{H}_2\text{O}$  und HCl gebildete Ion mit  $m/z$  450. Auffallend war, dass sich **71** im DC als weniger polar verhielt als **29**.

Für eine graphische Gegenüberstellung des UV-, IR- und NMR-Spektren von **71** mit denjenigen von **63** (Fig. 24), vgl. [7], dort die Abb. 5–10 (S. 114 und 115).

**Chapt. D: Reaktionen in Fig. 28** [8]. – *Monothio-succinimid 72* (vgl. auch [104]). 10 g Succinimid (0,101 mol) wurden unter stetigem  $\text{N}_2$ -Strom zu einer Aufschlämmung von 11,25 g (0,505 mol = 0,5 Äquiv.)  $\text{P}_2\text{S}_5$  in 400 ml THF gegeben und unter starkem Rühren bei  $60^\circ$  reagieren belassen. Den Verlauf der Reaktion verfolgte man UV-spektroskopisch (Monothio-succinimid absorbiert bei 270 nm ( $\epsilon$  21100), Dithio-succinimid bei 321 nm ( $\epsilon$  36300) und 237 ( $\epsilon$  3750)). Das Verhältnis zwischen gebildeten **72** und Dithio-succinimid schlug nach 5 h zunehmend zugunsten des unerwünschten Dithio-succinimids um. Nach 5 3/4 h liess man abkühlen, filtrierte von dem sich dabei zusammenklumpenden Phosphor-sulfid ab und wusch es mit 400 ml AcOEt aus. I. WV zog man das Lsgm. ab und befreite von letzten Resten des Phosphor-sulfids durch Filtration an 130 g Kieselgel (Säule 20 cm/4,2 cm) mit Benzol/AcOEt 4 : 1. Das Rohprodukt (7,5 g) reinigte man durch Chromatographie an 750 g Kieselgel (75 cm/5,5 cm). Benzol/AcOEt 4 : 1 eluierte zuerst 0,7 g Dithio-succinimid (0,4 g als goldgelbe Nadeln vom Schmp.  $102$ – $103^\circ$  aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ ). Die Hauptfraktion (4,5 g) lieferte 3,78 g hellgelbe, aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  kristallisierende Nadeln vom Schmelzpunkt  $110$ – $111^\circ$ , deren UV- und IR-Spektren den Analysenspektren von **72** entsprachen. Aus der Mutterlauge wurde weitere 87 mg DC-einheitliche Kristalle von **72** gewonnen (insgesamt 3,87 g, 33%). Zur Charakterisierung kristallisierte man 3-mal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  um und sublimierte 2-mal bei  $80^\circ/0,005$  Torr.  $R_f$  (Kieselgel; Benzol/AcOEt 4 : 1) 0,35. UV (EtOH): 270 (21100). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 3395*m*, 3180*m* (br.), 1760*vs*, 1680*w*, 1440*vs*, 1425*vs*, 1410*s*, 1304*m*, 1290*s*, 1250*vs*,

1165vs, 994w, 886m, 840w.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz) in  $\text{CDCl}_3$ : 2,72–2,88 (*m*, 2 H); 3,06–3,13 (*m*, 2 H); 9,00–10,50 (br. s, 1 H). MS (200°): u.a. 115 (99,  $M^+$ ), 87 (72). Anal. ber. für  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NOS}$  (115,01): C 41,72, H 4,38, N 12,16, S 27,85; gef.: C 41,58, H 4,37, N 11,97, S 28,04. Weitere Daten vgl. [8] S. 93.

**72** → **73**: *Herstellung des Katalysators*. In einem 350-ml-Dreihalskolben wurden unter stetigem  $\text{N}_2$ -Strom 100 ml schweres  $\text{H}_2\text{O}$  (mindestens 99,82% D) vorgelegt und 7,9 g geschältes Na in stecknadelgrossen Stückchen zugegeben. Sobald die  $\text{D}_2$ -Entwicklung beendet war, gab man zu dieser, nunmehr etwa 3,5N NaOD-Lsg. 20 g Ni-Al-Legierung (*Fluka AG*; 50% Ni) in kleinen Portionen dazu, wobei darauf geachtet wurde, dass die Temp. 60° nicht überstieg. Das Gemisch wurde 2 Std. in einem 56° warmen Ölbad gerührt, nach Dekantieren der milchweissen Suspension der feinkörnige, schwarze Rückstand 5-mal mit je 100 ml  $\text{D}_2\text{O}$  (bis zu pD 8) und dann 4-mal Dioxan/ $\text{D}_2\text{O}$  9:1 in Portionen zu je 80 ml gewaschen. Die Abtrennung der Flüssigkeit erfolgte jeweils durch Dekantieren. Schliesslich wurde der bzgl. des Monothio-succinimids an Gewicht etwa 5-fache Überschuss an Katalysator in 100 ml Dioxan/ $\text{D}_2\text{O}$  9:1 aufgeschlämmt.

*Deuterierung*: 2,792 g (24,9 mmol) **72** wurden unter  $\text{N}_2$  während 200 Min. bei RT mit der Katalysatormasse gerührt. Dann filtrierte man das fein verteilte Ni unter  $\text{N}_2$  über *Celite* ab und wusch es portionenweise mit insgesamt 200 ml Dioxan aus. Die leicht gelbliche Lsg. wurde i. WV bei 30° eingengt, 2-mal in  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen, über  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. WV vom  $\text{Et}_2\text{O}$  befreit. Das zurückbleibende, gelbe Öl destillierte man bei 75°/0,2 Torr in eine mit Trockeneis gekühlte Vorlage: 1,153 g **73** als viskoses, farbloses Öl (55%) mit folgenden Eigenschaften:  $R_f$  (Kieselgel; AcOMe) 0,2 (mit  $\text{I}_2$  entwickelt: langgezogener, gelber Fleck). IR (5% in  $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 3445s, 3230s (br.), 3070w, 2563w, 2420m, 2370m (br.), 2225m, 2130w (S), 2120m, 1692vs, 1465s, 1390s (br.), 1148m, 1127m, 1110w, 1100w, 980w, 968w, 905m.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,99–2,40 (*m*, 4 H); 3,38 (leicht verbreitertes *t*,  $J=6-7$ , ca. 0,2 H); 6,80–8,00 (br. s, 0,6 H). MS (200°): u.a. 88 (12), 87 (51,  $M^+$ , dideutert), 86 (12), 85 (8,5), 57 (12), 56 (12,5), 44 (78), 43 (100), weitere Daten in [8] (S. 94). Versuche mit der doppelten Menge an Katalysator ergaben Ausbeuten bis zu 74%.

Die bei hoher Messkonzentration (5%) gut sichtbaren IR-Banden, 2225m, 2130w (Sch.) und 2120m, sind den (C–D)-Schwingungen zuzuordnen. Die (N–H)-Schwingungen bei 3445s (scharfe Bande, freie (N–H)-Schwingung) und 3230s breite Bande, assoziierte Schwingung) haben ihre (N–D)-Analoge bei 2563w bzw. 2370m.

Durch Vergleich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit jenem eines nichtdeuterten Materials liess sich das leicht verbreiterte *t* bei 3,38 ppm als Signal für die verbliebenen  $\delta$ -H-Atome identifizieren. Aus der Höhe des Integrals (bezogen auf die Intensität des von *m* um 2 ppm, berechnet für 0% D: 35,7 mm, gefunden 2,5 mm) ergab sich ein Deuterierungsgrad von 93%, ( $\pm$  ca. 5%). Das Integral über dem Signal des NH-Protons erreicht 60% des erwarteten Werts.

Der erhöhte ( $[M+1]^+$ )-Pik im MS (24% vom  $M^+$ ; im Vergleich dazu beim nichtdeuterten Material: 7% des  $M^+$ -Ion-Piks) und die um 40% zu geringe Intensität des Integrals über dem breiten (N–H)-Signal im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stützen den Hinweis des IR-Spektrums, wonach ein Teil der NH-H-Atoms durch D ersetzt worden ist. Als massgebende Bestimmung des Deuterierungsgrades gilt jener **76** aufgrund von Vergleichen der Massen- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von deuteriertem mit nichtdeutertem Material.

**73** → **74**: 0,872 g (10 mmol) 5,5-Dideuteriopyrrolidin-2-on (**73**) gelöst in 2,5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (über  $\text{P}_2\text{O}_5$  destilliert und durch basisches Alox filtriert) wurden langsam zu einer eisgekühlten, mit einem Magnetstab gerührten Lsg. von 2,6 g (13,7 mmol)  $\text{Et}_3\text{O}^+\cdot\text{BF}_4^-$  [45] in 14 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft, das Gemisch während 4 Std. unter Rf unter stetem Rühren erhitzt und anschliessend über Nacht im Tiefkühlfach bei  $-20^\circ$  belassen. Zur Aufarbeitung fügte man 6,5 ml einer eisgekühlten, 5M, wässr.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. (2,38 Mol-Äquiv. bezüglich Alkylierungsreagens) zu und schüttelte 10 min im Eisbad. Man filtrierte vom ausgefallenen  $\text{KBF}_4$  ab, überführte mit 50 ml eisgekühltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in den Scheidetrichter, und schüttelte 3-mal mit je 50 ml destilliertes  $\text{H}_2\text{O}$ . Nach dem Trocknen der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase über Watte und Einengen i. RV bei 30°: 1,225 g gelbliches Öl, nach Destillation bei 11 Torr (Ölbadtemp. 80°, Reduzierventil, mit Trockeneis gekühlte Vorlage): 0,963 g farbloses, leicht bewegliches Öl. Gemäss NMR-Spektrum waren 12%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mitdestilliert; infolge seifenartigen Schäumens war eine saubere destillative Trennung nicht möglich). Berechnete Ausbeute: 73%.  $R_f$  (Kieselgel; AcOMe) 0,35. IR (5% in  $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 2900m, 2875w, 2850w, 2480w (br.), 2208w, 2115w, 2100w, 1643vs, 1490m, 1463m, 1444w.

1434*m*, 1375*vs*, 1334*vs*, 1118*w*, 1090*w*, 1030*s*, 898*m*.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,28 (*t*,  $J = 8$ , 3 H); 1,80–2,20 (*t*-oides *m*,  $J \approx 8$ , 2 H); 2,36–2,63 (*t*-oides *m*,  $J \approx 8$ , 2 H); 3,40–3,80 (*m*, 0,3 H, partiell deuteriertes Material), 4,18 (*q*,  $J = 8$ , 2 H); 5,28 (*s*, 0,8 H, 12%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). MS (200°): u.a. 116 (4), 115 (17,5,  $M^+$ ), 114 (5), 41 (100). Weitere Daten vgl. [8] (S. 95).

Deuterierungsgrad (gemäss Intensität von *m* der  $\delta$ -H-Atome bei 3,40–3,80 ppm):  $86\% \pm 5\%$ ). Um die Frage zu klären, ob bei der Deuterierung von **72** zu **73** die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung zum Teil deuteriert wurden, verglich man die Intensitäten der auf dieser Stufe neu eingeführten EtO-Gruppe (*t* bei 1,28 und *q* bei 4,18 ppm) als Standard mit den *t*-oiden Signalen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen (1,80 ppm und 2,36–2,63 ppm) und fand, dass diese beiden  $\text{CH}_2$ -Positionen nicht deuteriert wurden. Der Deuterierungsgrad eines analogen Ansatzes war  $82\% \pm 5\%$ , wobei ebenfalls keine  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Deuterierung festzustellen war. Weitere Angaben vgl. [8] (S. 95–96).

**74** → **75**: Zu 0,785 g des Lactim-ethers **74** (abzüglich der 12%:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 5,93 mmol) wurden unter  $\text{N}_2$  2,84 g  $\text{NCCH}_2\text{COOMe}$  (28,7 mmol) gegeben und 24 Std. auf  $100^\circ$  erhitzt, dann das Gemisch 90 Std. bei ca.  $-20^\circ$  aufbewahrt, wobei das Addukt **75** in weissen Nadeln auskristallisierte. Der restliche  $\text{CNCH}_2\text{COOMe}$  wurde abgesaugt, die Kristalle mit Hexan eingehend gewaschen, nach 30 Min. Trocknen bei RT/0,01 Torr: 0,733 g farblose Kristalle (73%), Schmp.  $135\text{--}136^\circ$ , deren IR-Spektrum mit demjenigen der Analysenprobe identisch war. Zur Charakterisierung gelangte eine 3-mal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan umkristallisierte und 1 Woche i. HV (0,001 Torr) bei RT getrocknete Probe.  $R_f$  (Kieselgel; AcOMe) 0,5. UV (EtOH): 274 (20300). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 3345*s*, 2955*m*, 2210*vs*, 2130*w*, 2120*w* (Sch.), 1670*vs* (br.), 1590*vs* (br.), 1450*vs*, 1430*s*, 1420*w*, 1300*vs*, 1275*vs*, 1132*vs*, 1037*s*, 909*w*, 687*m*.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,92–2,33 (*t*-oides *m*,  $J \approx 8$ , 2 H); 2,80–3,17 (*t*-oides *m*,  $J \approx 8$ , 2 H); 3,50–4,00 ( $\text{CH}_3$ -*s* bei 3,74, überlagert das *m* des partiell deuterierten Materials, insgesamt 3,1 H); 8,80–9,70 (br. *s*, 0,6 H). MS: u.a. 169 (1,5), 168 (31,  $M^+$ ), 167 (11), 166 (2), 137 (53,  $[M - \text{CH}_3\text{O}]^+$ ), 79 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{D}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (168,09): C 57,13, H 7,19, N 16,66; gef.: C 57,12, H 6,06, N 16,71. Weitere Daten vgl. [8] (S. 97).

Ein Vergleich der  $\text{CH}_2$ -Signale zwischen 2 und 3 ppm mit dem Me-Signal der neu eingeführten Ester-Gruppe im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigte, dass in der Stufe **72** → **73** keine  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Deuterierung erfolgt war.  $R_f$  (Kieselgel; AcOMe) 0,5. UV (EtOH): 264 (20900). IR (5% in  $\text{CHCl}_3$ ): u.a. 3440*s*, 3320*m* (br.), 2190*vs*, 2130*vw* (Sch.), 2115*m*, 1620*vs*, 1462*m*, 1440*w*, 1428*m*, 1378*m*, 1365*w* (Sch.), 1338*w*, 1310*w*, 1284*m*, 1138*m*, 1108*m*, 992*w*.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,86–2,20 (*t*-oides *m*,  $J \approx 7\text{--}8$ , 2 H); 2,60 (*t*,  $J \approx 7\text{--}8$ , 1,15 H); 2,80 (*t*,  $J \approx 7\text{--}8$ , 0,85 H); 3,30–3,60 (*m*, 0,11 H); 3,61 (*t*-oides *s*,  $J \approx 1\text{--}2$ , 0,57 H, *cis*-Isomer), 3,99 (*t*-oides *s*, 0,43 H, *trans*-Isomer), 4,70–6,00 (br. *s*); vgl. Fig. 97. MS: u.a. 112 (3), 111 (10), 110 (28,

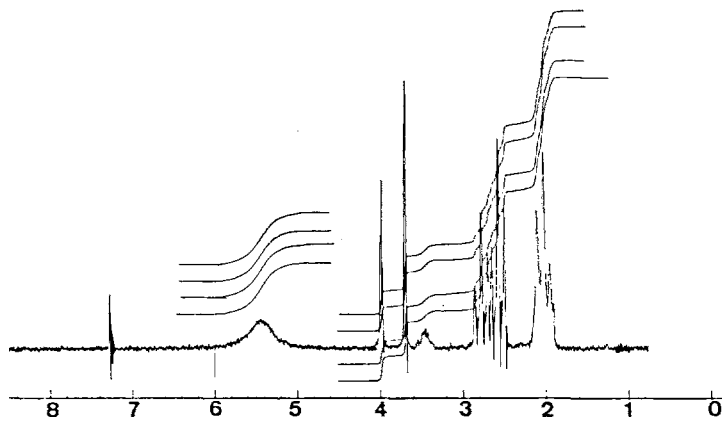


Fig. 97.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) von **76** (Deuterierungsgrad  $87 \pm 3\%$  gemäss MS, bzw.  $89 \pm 5\%$  gemäss  $^1\text{H-NMR}$ ; vgl. [8]) in  $\text{CDCl}_3$

$M^+$ ), 109 (19), 108 (37), 107 (15), 82 (22), 43 (100), etc. Anal. ber. für  $C_6H_6D_2N_2$  (110,08): C 65.40 H 7.44; N 25.43; gef.: C 65.36, H 7.46, N 25.50. Weitere Daten in [8], (S. 98).

Gemäss NMR-Spektrum liegt **76** in  $CHCl_3$  gelöst als *cis/trans*-Gemisch (*cis/trans* ca. 57:43 ± 5%) vor. Für eine eingehende Wiedergabe, Interpretation und Diskussion der spektroskopischen Daten vgl. [8] (S. 97–102).

**76 + 14** → **77** → **78** → **79** → **80** → **81** [8]: Die bei der Synthese des *Pd<sup>II</sup>-19-Dideterio-A/D-secocorrinats* **81** verwendeten Reaktionsbedingungen [8] entsprachen – wenn nicht anderes vermerkt – denjenigen, der im Zusammenhang mit Fig. 6 beschriebenen Synthese, des undeuterten Pd-Komplexes **20**.

**76 + 14** → **77**: Ausgehend von 1,014 g (2,14 mmol) **14**, 860 mg (7,8 mmol, 3,6-fachem Überschuss) frisch sublimiertem **76** und 3,66 g (10 mmol)  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  wurde **77** (nach chromatographischer Reinigung und Kristallisation aus  $CH_2Cl_2/MeOH$ ) erhalten: 766 mg (57%, Lsgm.-Gehalt der Kristalle berücksichtigt), DC-einheitlicher sowie IR- und UV/VIS-spektroskopisch reiner **77**. Für die Aufnahme des NMR-Spektrums wurde zur Entfernung des in den Kristallen miteingelagerten Lsgm.) wurde eine Probe 4-mal mit  $CHCl_3$  i. WV eingedampft und anschliessend 1 Std. bei RT/HV(0,01 Torr) getrocknet. Zur übrigen Charakterisierung noch 2-mal aus AcOMe umkristallisiert und 3 Tage bei RT/HV(0.001 Torr) getrocknet.  $R_f$  (Kieselgel;  $CH_2Cl_2/MeOH$  10:1) 0,4. UV (EtOH): 270 (14200), 313 (13000, Sch.), 324 (15100), 469 (13900). IR ( $CHCl_3$ ): u.a. 2220 $m$ , 1632 $w$ , 1612 $w$ , 1587 $s$ , 1550 $m$ , 1517 $s$ , 1493 $m$ , 1463 $w$ , 1450 $vw$ , 1421 $w$ , 1396 $w$ , 1389 $vw$ , 1370 $m$ , 1317 $w$ , 1293 $m$ , 1165 $vw$ , 1128 $s$ , 1090 $s$  (br.).  $^1H$ -NMR (100 MHz) in  $CDCl_3$ : 1,22 (s, 3 H); 1,33 (s, 3 H); 1,38 (s, 3 H); 1,48 (s, 3 H); 1,50 (s, 3 H); 1,52 (s, 3 H); 1,90–2,60 ( $m$ , überlagert von  $CH_3$ -s bei 2,15, insgesamt 5 H); 2,70–3,50 ( $CH_2$ -AB bei 2,83 und 3,05 mit  $J = 19$ ,  $CH_2$ -AB bei 2,97 und 3,20 mit  $J = 18$ ,  $CH_2$ -AB bei 3,21 und 3,41 mit  $J = 18$ , insgesamt 8 H, davon 2 H im Untergrund), 6,00 (s, 1 H); 6,12 (s, 1 H);  $H_2O$ -s bei 1,77 (ca. 0,4 H). MS (190°): u.a. 514 (3,  $[M - HClO_4]^+$ ), 499 (6,  $[M - HClO_4 - CH_3]^+$ ), 490 (7), 489 (15), 488 (13), 487 (22,  $[M - HClO_4 - HCN]^+$ ), 486 (7), 477 (6), 476 (15), 475 (24), 474 (47), 473 (55), 472 (100,  $[M - HClO_4 - HCN - CH_3]^+$ ). Anal. ber. für  $C_{28}H_{33}D_2ClN_6NiO_4 + 3\%$  AcOMe (616,41): C 54,26, H 5,75, N 13,20; gef.: C 54,50, H 5,84, N 13,20. Weitere Daten in [8] (S. 104).

Das Massenspektrum zeigt die Fragmentierung von methylierten Corrin-Derivaten (vgl. nichtdeuterierter **16**, Fig. 6), lediglich um  $m/z$  von +2 verschoben. Im IR-Spektrum sind die (C–D)-Schwingungen wegen zu geringer Intensität (2 (C–D)-Anteile bei 35 (C–H)-Schwingungen) nicht zu erkennen, ebenso die Signale der restlichen H-Atome an C(19) im  $^1H$ -NMR-Spektrum (bei **16** zwei  $m$  bei 3,7–4,0 und 4,3–4,6 ppm). Die übrigen spektroskopischen Eigenschaften decken sich mit denjenigen des nichtdeuterten tetracyclischen  $Ni^{II}$ -Komplexes.

**77** → **78**: Ausgehend von 185 mg (0,29 mmol, korrigiert für 3% NMR-spektroskopisch bestimmten Gehalt an Kristall-Lsgm.) **77** erhielt man nach Kristallisation aus Aceton/Hexan 1:4 124 mg (94%) **78** ( $^1H$ -NMR-Probe wurde zur Entfernung von Kristall-Aceton 24 Std. bei RT/0,01 Torr getrocknet, dann 5-mal mit  $CHCl_3$  i. WV abgezogen, anschliessend 30 Min. bei RT/HV belassen. Zur weiteren Charakterisierung wurde 2-mal aus Aceton/Hexan 1:4 umkristallisiert und eine Woche bei RT/0,01 Torr i. HV getrocknet.  $R_f$  (neutr. Alox; Benzol/AcOEt 5:1) 0,75. UV (EtOH): 215 (15100), 247 (17100), 289 (16200, Sch.), 300 (23000, Sch.), 309 (24400), 322 (15100, Sch.), 420 (36000), 439 (32800, Sch.), 472 (16600, Sch.). IR (5% in  $CHCl_3$ ): u.a. 2240 $vw$  (Sch.), 2225 $vw$  (Sch.), 2205 $s$ , 2120 $vw$ , 1640 $w$ , 1608 $s$ , 1593 $s$ , 1557 $m$ , 1490 $vs$ , 1480 $vs$ , 1425 $m$ , 1386 $w$ , 1357 $m$ , 1301 $vs$ , 1258 $w$ , 1147 $w$ , 1124 $m$ , 1090 $w$ , 977 $w$ , 953 $w$ , 852 $w$ .  $^1H$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 1,13 (s, 3 H); 1,26 (s, 3 H); 1,32 (s, 3 H); 1,35 (s, 3 H); 1,53 (s, 3 H); 2,24 ( $t$ ,  $J = 7,2$  H); 2,87 (s, 2 H); 2,97 (s, 2 H); 3,07 ( $t$ ,  $J = 7,2$  H); 3,20 (s, 2 H); 3,70–4,00 (schwaches  $m$ , 0,25 H, partiell deuteriertes Material, C(19) $H_2$ ); 5,83 (s, 1 H); 5,92 (s, 1 H); 11,00–11,50 (br. s., 1 H). MS: (180°): u.a. 459 (23), 458 (45,  $M^+$ ), 444 (41), 443 (93,  $[M - CH_3]^+$ ), 432 (36), 431 (70,  $[M - HCN]^+$ ), 430 (25), 418 (14), 417 (48), 416 (100,  $[M - HCN - CH_3]^+$ ), 415 (28,7). Anal. ber. für  $C_{28}H_{34}D_2N_6 + 4,4\%$  Aceton (460,87): C 72,93, H 7,85, N 17,50; gef.: C 72,92, H 7,85, N 17,49. Weitere Angaben vgl. [8] S.106

Deuterierungsgrad: 88% (± 5%) aus dem Massenspektrum ermittelt. Vgl. hierzu weitere Angaben in [8] (S. 106). Die Signale um den 100%-Pik wurden mit den aus dem  $^{13}C$ - und  $^{14}N$ -Gehalt berechneten Werten für das nicht-deuterte (414: 100%, 415: 30,8%, 416: 4,2%) und das monodeuterte (415: 100%, 416: 30,8%, 417: 4,2%) Material korrigiert.

Deuteriertes Material ( $m/z$ -Intensität in %): 414 (3,7), 415 (28,7), 416 (100, ( $[M - HCN - CH_3]^+$ ), 417 (48,0), 418 (11,0). Daraus folgt die Verteilung 2,5%  $D_0$  20%, 77,5%  $D_2 + D_3$  oder

einen Deuterierungsgrad von 87,5% ( $\pm 5\%$ ). Im relativ konzentriert (5%) aufgenommenen IR-Spektrum sind die (C–D)-Schwingungen ganz schwach zu erkennen: 2240vw (Sch.), 2225vw (Sch. und 2120vw).

**78**  $\rightarrow$  **79**<sup>36)</sup>: 87 mg (0,19 mmol) **78** wurden unter N<sub>2</sub> in 6,5 ml EtOH gelöst und mit einer Lsg. von 42 mg (0,187 mmol, 0,985 Äquiv.) Pd(OAc)<sub>2</sub> in 2,1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Die Farbe der Lsg. schlug sofort von orange nach dunkelrot um. Nach 5 Min. Rühren neutralisierte man mit 2,1 ml (0,21 mmol) einer 0,1N Lsg. von EtN(iPr)<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und rührte weitere 10 Min. Das UV/VIS-Spektrum des Gemisches zeigte nach Zugabe von einem Tropfen 0,1N wässr. HCl zu 3 ml Messlsg. die Banden von **79**, jedoch auch noch Banden des protonierten freien Liganden **78** bei 497 und 538 nm. Man schüttelte die Reaktionslsg. 3-mal mit 0,1N wässr. HClO<sub>4</sub> aus, trocknete über Watte, befreite i. WV vom Lsgm., nahm man das Rohprodukt in 6 ml EtOH auf, neutralisierte mit 0,2 ml einer 0,1N Lsg. von EtN(iPr)<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und komplexierte nochmals durch Zugabe von 20 mg festem Pd(OAc)<sub>2</sub> während 10 Min. (gemäss UV/VIS-Spektrum nunmehr vollständige Komplexierung). Hierauf schüttelte man 3-mal mit 0,1N wässr. HClO<sub>4</sub> aus, trocknete über Watte und engte i. WV ein: 158 mg Rohprodukt **79**. Nach chromatographischer Reinigung (25 g Kieselgel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (20:1) und Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOMe: 120 mg (94%/ für Kristall-Lsgm. korrigiert) rote Kristalle **79**, deren UV/VIS-Spektrum dem der Analysenprobe entsprach. Zur Aufnahme des NMR-Spektrums wurde (zwecks Entfernung von 2% Lsgm.) eine 2 Tage bei RT/0,01 Torr getrocknete Probe 4-mal mit CHCl<sub>3</sub> i. WV abrotiert und 15 Min. bei RT/0,01 Torr getrocknet. Der Rückstand der Messung gelangte nach 2-maliger Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOMe und nochmaliger Trocknung zur weiteren Charakterisierung. R<sub>f</sub> (Kieselgel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 10:1) 0,4. UV (EtOH): 262 (15500), 307 (16750, Sch.), 317 (22000), 352 (5800, Sch.), 367 (7000), 387 (6400, Sch.), 454 (16000, Sch.), 470 (19000). IR (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 2218m, 1628w, 1608w, 1584s, 1548m, 1516s, 1491m, 1460vw, 1453vw, 1420w, 1393w, 1378w, 1362s, 1318w, 1295m, 1262w, 1248w, 1165w, 1155w, 1130s, 1090s (br.). <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,29 (s, 3 H); 1,36 (s, 3 H); 1,46 (s, 3 H); 1,56 (s, 9 H); 1,59 (s, 3 H); 1,90–2,60 (m, 2 H); 2,80–3,50 (CH<sub>2</sub>-s bei 3,11 und 3,34, CH<sub>2</sub>-AB bei 3,13 und 3,36 mit *J* = 18, *m* im Untergrund, insgesamt 8 H); 6,11 (s, 1 H); 6,24 (s, 1 H); H<sub>2</sub>O-s bei 1,66 (ca. 0,5 H). MS: (155°): u.a. 562 (3, [M – HClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, <sup>106</sup>Pd), 547 (6, [M – HClO<sub>4</sub> – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, <sup>106</sup>Pd), 537 (22), 536 (18), 535 (28, [M – HClO<sub>4</sub> – HCN]<sup>+</sup>, <sup>106</sup>Pd), 534 (25), 533 (16), 532 (7), 525 (6), 524 (16), 523 (38), 522 (76), 521 (58), 520 (100 [M – HClO<sub>4</sub> – HCN – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, <sup>106</sup>Pd), 519 (88), 518 (48), etc. Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>D<sub>2</sub>ClN<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Pd + 2% AcOMe (663,64): C 50,57, H 5,37, N 12,40; gef.: C 50,40, H 5,28, N 12,27. Weitere Angaben vgl. [8] S.108. Zur Ermittlung des Deuterierungsgrades vgl. [8] (S. 108–109).

**79**  $\rightarrow$  **80**: Ausgehend von 100 mg (0,153 mmol) **79** erhielt man nach Behandlung mit 5,9 ml (1,29 mmol, 8-facher Überschuss) einer 0,2N Lsg. von <sup>t</sup>BuOK in <sup>t</sup>BuOH und nach Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOMe 80 mg (76,5%, 8,5% Kristall-Lsgm. berücksichtigt) gelbe, DC-einheitliche Kristalle von **80**. Für die Aufnahme des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums wurde eine 3 Tage bei RT/0,01 Torr getrocknete Probe 4-mal mit CHCl<sub>3</sub> i. RV abgezogen und anschliessend 15 Min. i. HV getrocknet. Anschliessend gelangte die Messprobe nach 2-maligem Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOMe und 3-tägigem Trocknen (RT/0,01 Torr) zur weiteren Charakterisierung. R<sub>f</sub> (Kieselgel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1) 0,4. UV/VIS (EtOH): 260 (14800), 321 (24200), 328 (22200, Sch.), 385 (7700), 408 (7600), 470 (14500). IR (5% in CHCl<sub>3</sub>): u.a. 2220m, 1626w, 1608w, 1583s, 1541m, 1515s, 1493m, 1464w, 1445vw, 1438vw, 1423w, 1395w, 1387w, 1361s, 1318w, 1308m, 1260s, 1155m, 1130s, 1090s (br.), 872w. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CHCl<sub>3</sub>): 1,35, 1,43, 1,51, 1,53, 1,55 (5s, 5 CH<sub>3</sub>); 1,90–2,40 (m, überlagert von 2s bei 3,30 und 3,36 sowie einem AB bei 2,95, 3,19 mit *J* = 19, insgesamt 8 H); kein Signal zwischen 3,80–4,20 sowie 4,20–4,60 von C(19)H<sub>2</sub>, 4,89 (*d*, *J* = 2, 1 H); 4,96 (*d*, *J* = 2, 1 H); 6,17 (*s*, 1 H); 6,36 (*s*, 1 H); vgl. Fig. 98. MS: (220°): u.a. 550 (10), 540 (10), 539 (16) 538 (24), 537 (27), 536 (30), 535 (31, [M – HClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, <sup>106</sup>Pd), 534 (31), 533 (19), 532 (8), 525 (21), 524 (35), 523 (48), 522 (76), 521 (58), 520 (100 [M – HClO<sub>4</sub> – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, <sup>106</sup>Pd), etc. Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>D<sub>2</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Pd + 6% AcOMe + 2% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (641,27): C 49,99, H 5,45, Cl 6,85, N 10,10; gef.: C 49,87, H 5,50, Cl 6,82, N 9,96. Weitere Daten in [8] (S. 111).

<sup>36)</sup> Modifizierte Prozedur relativ zu denjenigen beschrieben für die nicht-deuterierte Serie.

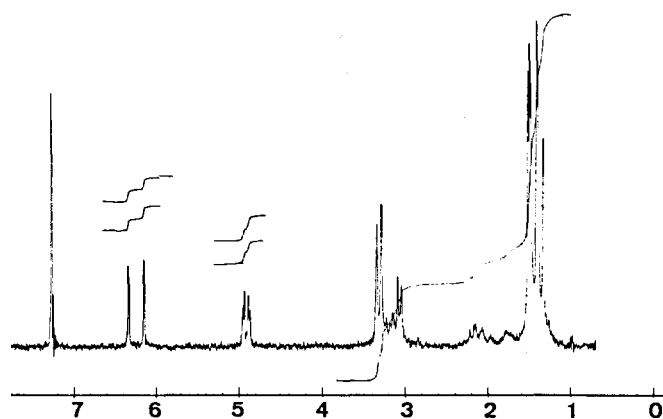


Fig. 98.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 19,19-dideuterierten  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Secocorrinats **80** in  $\text{CDCl}_3$  (das Spektrum der entsprechenden nicht-deuterierten Verbindung **20** ist in Fig. 52 abgebildet (vgl. oben))

*Deuterierungsgrad.* Nachstehend zusammengestellt ist der Vergleich der berechneten Isotopenverteilung in **80** mit den beobachteten Intensitäten für den Basispeak mit  $m/z$  520. Für die berechnete Intensitätsverteilung wurde von drei verschiedenen Deuterierungsgraden ausgegangen: 100%  $\text{D}_2$ ; 80%  $\text{D}_2 + 20\%$   $\text{D}_1$  und 82%  $\text{D}_2 + 16\%$   $\text{D}_1 + 2\%$   $\text{D}_0$ .

$m/z$	518	519	520	521	522	523	524
$\text{D}_2$ (ber.)	32,3	74,3	100,0	27,0	80,2	23,5	37,3
80% $\text{D}_2 + 20\%$ $\text{D}_1$ (ber.)	47,7	93,0	100,0	44,1	80,6	30,7	37,4
82% $\text{D}_2 + 16\%$ $\text{D}_1 + 2\%$ $\text{D}_0$ (ber.)	45,9	88,1	100,0	40,3	79,9	29,0	36,8
gefunden	47	88	100	58	76	48	35

*Photochemische (A  $\rightarrow$  D)-Cycloisomerisierung von **80** [8]. **80**  $\rightarrow$  **81**<sup>37)</sup>: 20 mg (0,0289 mmol, 8% Kristall-Lsgm. berücksichtigt) **80** (Deuterierungsgrad  $88 \pm 2\%$ ) wurden in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in einer *G4-Dewar*-Fritte mit Rückflusskühler unter stetigem Ar-Strom mit zwei 150-W-Lampen im Abstand von 10 cm belichtet. Die Lsgm.-Verluste durch Verdunstung wurden laufend ausgeglichen, und der Verlauf der Reaktion UV/VIS-spektroskopisch verfolgt. Die UV-Bande verschob sich von 323 nach 311 nm und die VIS-Bande von 471 nach 447 nm, wobei nach 36 Std. Belichtungszeit sich keine wesentlichen Änderungen mehr zeigten.*

Darauf engte man i. WV ein und kristallisierte das Cyclisierungsprodukt aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOMe}$ : 14 mg (72%, korrigiert). DC-einheitliche gelbe Kristalle, deren UV/VIS-Spektrum demjenigen der Analysenprobe entsprach.

Für die Aufnahme des NMR-Spektrums von **81** wurde nochmal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOMe}$  umkristallisiert und 2 Tage bei RT/0,01 Torr getrocknet.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz) in  $\text{CDCl}_3$ : 1,25, 1,28 (*s* und *m* mit Sch. an der Hochfeldflanke, 5 H); 1,39, 1,50, 1,53, 1,56, 1,58 (5 *s*,  $5 \times 3$  H); 1,90–2,40 (*m*, 1 H); 2,45–2,85 (*m*, 1 H); 2,95–3,70 (*m*, überlagert von *AB* bei 3,04, 3,44,  $J = 18$ , sowie *s* bei 3,45, insgesamt 8 H); kein Signal zwischen 4,6–4,9 (wäre H an C(19) erkennbar); 6,19 (*s*, 3 H); 6,47 (*s*, 3 H); zusätzliche Signale: AcOMe (*s* bei 2,09 und 3,70 ppm, je 0,8 H oder 3%),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (*s* bei 5,32 ppm, 0,1 H oder etwa 1%) und  $\text{H}_2\text{O}$  (*s* bei

<sup>37)</sup> Der für die Cycloisomerisierung von **80** zu **81** ermittelte Isotopeneffekt bezieht sich auf einen Deuterierungsgrad von  $88 \pm 2\%$  und ist nicht für nicht-deuteriertes Material korrigiert.

1,69 ppm, 0,8 H, etwa 1%) (vgl. Fig. 99, sowie das oben in Fig. 58 abgebildete Referenzspektrum von **38**). Bei vierfacher Dehnung des Spektrums von **81** (vgl. Fig. 100) in der CH<sub>2</sub>-Gruppenregion ist das Signal bei 1,28 ppm mit seinem Flankensignal bei 1,25 ppm in ein *s* und ein leicht verdecktes *t* mit  $J = 1,25$  auf (CDH<sub>2</sub>-Gruppierung) aufgespalten.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die NMR-Messprobe 2-mal aus AcOMe kristallisiert und 24 Std. bei RT/0, 002 Torr getrocknet.  $R_f$  (Kieselgel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1) 0,4 (gelber Fleck). UV (EtOH): 250 (15300), 298 (24400, Schr.), 308 (28500), 353 (4900, Schr.), 371 (8300), 393 (9500), 426 (12800, Schr.), 445 (19400), 459 (17800, Schr.). IR (5% in CHCl<sub>3</sub>): u.a. 2215*m*, 1620*m*, 1580*s*, 1550*w*, 1499*s*, 1475*w*, 1463*vw* (Sch.), 1445*w*, 1422*w*, 1391*w*, 1378*w* (Sch.), 1357*s*, 1340*vw* (Sch.), 1312*m*, 1290*m*, 1285*w* (S), 1266*m*, 1135*s*, 1090*s* (br.). MS: u.a. (200°): 551 (2, [M – HClO<sub>4</sub> + O]<sup>+</sup>, <sup>106</sup>Pd), 550 (1,5), 549 (2), 539 (9), 538 (11), 537 (16), 536 (15), 535 (22, [M – HClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, <sup>106</sup>Pd), 534 (21), 533 (14), 532 (5), 525 (19), 524 (40), 523 (45), 522 (78), 521 (62), 520 (100, [M – HClO<sub>4</sub> – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, <sup>106</sup>Pd), 519 (88), 518 (50), 517 (17), 516 (9), 505 (9, [M – HClO<sub>4</sub> – 2 CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, <sup>106</sup>Pd), etc. Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>D<sub>2</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Pd + 9% AcOMe (642,81): C 50,08, H 5,61, N 9,90; gef.: C 50,17, H 5,65, N 9,74. Weitere Angaben in [8] (S. 133).

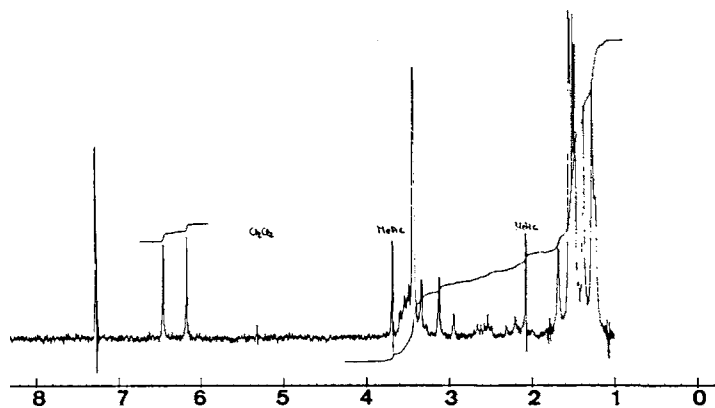


Fig. 99. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>) von **81**, dem Belichtungsprodukt des 19,19-Dideuterio-Pd<sup>II</sup>-A/D-secocorrinats **82**

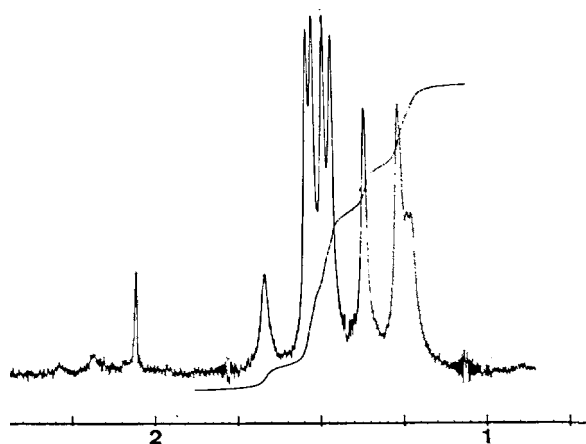


Fig. 100. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Fig. 99 in der Me-Gruppen-Region vierfach gedehnt



Vergleich der berechneten Isotopenverteilung mit den beobachteten Intensitäten für den Basispik mit  $m/z$  520. Für die berechneten Intensitätsverteilung wurde von drei verschiedenen Deuterierungsgraden ausgegangen: 100% D<sub>2</sub>, 80% D<sub>2</sub>+20% D<sub>1</sub> und 82% D<sub>2</sub>+16% D<sub>1</sub>+2% D<sub>0</sub>.

$m/z$	518	519	520	521	522	523	524
D <sub>2</sub> (ber.)	32,3	74,3	100,0	27,0	80,2	23,5	37,3
80% D <sub>2</sub> +20% D <sub>1</sub> (ber.)	47,7	93,0	100,0	44,1	80,6	30,7	37,4
82% D <sub>2</sub> +16% D <sub>1</sub> +2% D <sub>0</sub> (ber.)	45,9	88,1	100,0	40,3	79,9	29,0	36,8
gefu.	50	88	100	62	78	45	40

Bei Reaktionsbedingungen, unter welchen die präp. vollständige Cycloisomerisierung von **80** zu **81** 36 Std. benötigte (vgl. oben), brauchte die entsprechend vollständige Cycloisomerisierung von **20** zu **38** (vgl. Fig. 15) ca. 4 Std., ebenso benötigte die Umsetzung von **82** zu **83** (vgl. unten) unter gleichen Belichtungsbedingungen ca. 4 Std. Die Kinetik, die Bestimmung des Isotopeneffekts und die der Quantenausbeute der Cycloisomerisierung von **80** zu **81** sind in [8] (dort S. 57–70) im Detail beschrieben. Der ermittelte Isotopeneffekt (Reaktionsbedingungen: Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 500 nm, in entgastem EtOH, Reaktionstemp. 32°) beträgt  $7,0 \pm 0,7^{37}$ . Der auf analogem Wege ermittelte Wert eines denkbaren (nicht primären) Isotopeneffekts der Cycloisomerisierung des polydeuterierten (an C(19) nicht-deuterierten) **82** liegt um 1,0. In [8] (S. 70–85) finden sich auch detaillierte Angaben über kinetische Untersuchungen an dem sich viel komplizierter verhaltenden, an C(19) dideuterierten (Chloro-Zn)-*A/D*-secocorrinat Komplex. Für diesen wurde ein Isotopeneffekt von  $3,8 \pm 1,0$  ermittelt (in entgastem EtOH, 32°, Belichtungswellenlänge 500 nm).

*Deuterierung von 20 mit CF<sub>3</sub>COOD zu 82.* **20** → **82**: 27 mg (0,039 mmol; für Kristall-Lsgm. korrigiert) Pd<sup>II</sup>-*A/D*-Secocorrinat **20** (1-mal aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOMe kristallisiert und 24 Std. bei RT/0,01 Torr getrocknet) wurden bei RT in 0,5 ml CDCl<sub>3</sub> (99,8% D, über bas. Alox filtriert) gelöst. Von dieser Lsg. nahm man bei RT ein erstes 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auf (vgl. die Abb. eines solchen in [6], dort Fig. 17 (S. 78)), gab anschliessend mit einer Spritze 50 µl (0,67 mmol, 18,5-facher Überschuss) (97% D) dazu, und nahm nach etwa 30 Min. ein weiteres <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Lsg. auf (abgebildet in [8], dort Abb. 6 (S. 123)). Hierauf überführte man in CHCl<sub>3</sub>, wusch 3-mal mit D<sub>2</sub>O (99,8% D), trocknete über Watte, engte i. WV ein, nahm nochmals in CHCl<sub>3</sub> auf, konzentrierte i. RV, filtrierte mit CHCl<sub>3</sub> durch eine G4-Nutsche, dampfte wiederum ein und kristallisierte aus wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOMe: 20 mg hellrote Kristalle, deren UV/VIS-Spektrum mit demjenigen des Ausgangsmaterials sowie der Analysenprobe übereinstimmte. Das DC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1) zeigte neben dem gelben Hauptfleck bei R<sub>f</sub> 0,5 einen schwachen gelben Nebenfleck bei R<sub>f</sub> 0,3 (möglicherweise Material mit isomerisierter Lage der Methyliden-(C=C)-Bindung (infolge der Gefahr eines raschen Rücktauschs der Methyliden-H-Atome wurde das Material nicht chromatographisch gereinigt). Nach 2-tägigem Trocknen bei RT/0,01 Torr wurde das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen (Spektrum C in [8], dort abgebildet auf S. 125). Anschliessend wurde die Messprobe nochmals aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOMe kristallisiert und nach Trocknung bei RT/0,01 Torr für die weitere Charakterisierung verwendet. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 241 (14500), 321 (23700), 331 (20600, Sch.), 386 (7700), 410 (7800), 470 (14500). IR (5% in CHCl<sub>3</sub>): u.a. 2215m, 1606m, 1583m, 1536m, 1514s, 1490m, 1461vw, 1445vw (Sch.), 1420w, 1395vw (Sch.), 1386w, 1367s, 1315vw (Sch.), 1302w, 1269w, 1170vw, 1128s, 1019s (br.). <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,35 (s, 3 H); 1,44 (s, 6 H); 1,50 (s, 3 H); 1,52 (s, 3 H); 1,54 (s, 3 H); 1,95–2,45 (m, 1 H); 2,81–3,50 (m, 1 H, CH<sub>2</sub> im Ring D), 3,05, 3,10 (Rest von AB System, 0,7 H) 3,29 (s, 1,2 H) und 3,36 (m, 1,6 H, Signale der partiell deuterierten CH<sub>2</sub>-Gruppen in den Ringen A, B und C), 3,70–4,67 (m, 2 H, CH<sub>2</sub> Ring D), 4,87 (s, 0,25 H) und 4,94 (s, 0,25 H, Methyliden-Signale Ring A), 6,17 und 6,34 (2 s, 1,3 H, Vinyl-H-Atome), + Lsgm.-H-Signale; vgl. Abb. in [8], dort Fig. 7 (S. 125); auf S. 123 ist dort in Fig. 6 auch das vorgängig in CF<sub>3</sub>COOD-haltigem Lsg. aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **82** abgebildet. Unterschiede zwischen den beiden Spektren wiesen darauf hin, dass bei der Aufarbeitung mit schwerem H<sub>2</sub>O zusätzlich D eingeführt wurde. MS: (200°): u.a. 542 (11), 541 (7), 540 (19), 539 (24), 538 (30), 537 (23), 536 (30), 535 (50), 534 (36), 533 (24), 532 (14), 526 (12), 525 (23), 524 (46), 523 (64), 522 (78), 521 (100), 520 (98), 519 (100), 518 (92), 517

(40), 516 (22), 515 (11). Bei niedrigem Potential: MS: (200°): 541 (9), 540 (11), 539 (11), 538 (29), 537 (34), 536 (31), 535 (34), 534 (31), 533 (21), 532 (10), 526 (9), 525 (21), 524 (44), 523 (58), 522 (100), 521 (86), 520 (88), 519 (85), 518 (81), 517 (42), 516 (22), 515 (10). Anal. ber. für  $C_{27}H_{30.4}D_{3.6}ClN_5O_4Pd + 6\%$  AcOMe (641,20): C 50,46, H 5,48, N 10,29; gef.: C 50,44, H 5,56, N 10,29.

Eine exakte Bestimmung des Deuterierungsgrades aus dem Massenspektrum ([8], S.126) war infolge der hohen Intensitäten der Peaks  $[M - 1]^+$  und  $[M - 2]^+$  schwierig. Die Auswertung auf Grund des Vergleichs des  $^1H$ -NMR-Spektren der polydeuterierten und der nicht-deuterierten Verbindung gab für erstere den in Formel **82** in Fig. 28,b, angegebenen Gehalt an D (zu dieser Zuordnung vgl. [8], S. 126–127).

**82** → **83**: 25 mg (0,0355 mol, korrigiert für 9% Lsgm.) **82** wurden in 100 ml  $CH_2Cl_2$  in einer Dewar-Fritte (G4) unter RF und dauerndem Durchblasen von Ar während 5 Std. mit zwei 150-W-Lampen im Abstand von 10 cm belichtet. Das UV/VIS zeigte vollständige Cyclisierung an. Nach Entfernung des  $CH_2Cl_2$  filtrierte man das zurückbleibende gelbe Öl in wenig  $CH_2Cl_2$  durch eine G4-Nutsche und befreite vom Lsgm. i. WV. Da ein DC ( $CH_2Cl_2/MeOH$  10:1) neben dem gelben Hauptfleck bei  $R_f$  0,5 einen schwachen Nebenfleck bei 0,2 zeigte, wurde das Rohprodukt 2-mal an Kieselgel-Dickschichtplatten (1,25 mm;  $CH_2Cl_2/MeOH$  10:1) gereinigt und anschliessend in  $CH_2Cl_2$  mit 0,1N wässr.  $HClO_4$  geschüttelt. Aus AcOMe kristallisierten 14,5 mg (62%, Lsgm.-Gehalt von 6% berücksichtigt).  $^1H$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ) Daten der 2 Tage bei RT/0,01 Torr getrockneten Probe: 1,27 (s mit Sch., 4,5 H,  $CD_2H$ ); 1,38 (s, 3 H); 1,48 (s, 3 H); 1,50 (s, 3 H); 1,54 (s, 3 H); 1,56 (s, 3 H); 1,95–2,80 (m, 2 H); 2,94–3,60 (m, 2 H); 3,05, 3,41 (AB,  $J = 17, 0,8$  H); 3,42 (s, 3,7 H); 4,80 (t,  $J = 7, 1$  H); 6,16 (s, 0,75 H). 6,46 (s, 0,75 H); vgl. Fig. 101; Signal der Me-Gruppe bei 1,38 (Norm der Integration  $\pm ca.$  20%).

Ein Vergleichs- $^1H$ -NMR-Spektrum von **38** ist in Fig. 58 abgebildet. Der Vergleich der  $^1H$ -NMR-Spektren der Charakterisierungsproben von **82** und dessen Cycloisomerisierungs-Produkts **83** zeigte, dass die Aufarbeitung des letzteren nach der Cyclisierung mit verd. wässr.  $HClO_4$  den Deuterierungsgrad an den  $CH_2$ -Gruppen der Ringe A, B, C um etwa 20% verringert hat; die D-Atome an den *meso*-Stellungen C(5) und C(10) wurden hingegen kaum gegen H-Atome zurückausgetauscht.

Zur weiteren Charakterisierung wurde noch 2-mal aus AcOMe umkristallisiert und 24 Std. bei RT/0,01 Torr getrocknet:  $R_f$  (Kieselgel,  $CH_2Cl_2/MeOH$  10:1) 0,45 (gelber Fleck). UV/VIS (EtOH): 249 (15900), 309 (27100), 355 (4800, Sch.), 371 (7900), 393 (9100), 423 (11300, Sch.), 445 (18500), 458 (16900, Sch.). IR (5% in  $CHCl_3$ ): u.a. 2215m, 1622m, 1580s, 1549m, 1500s, 1475w, 1445w, 1438vw, 1422w, 1392w (Sch.), 1360s, 1340vw (Sch.), 1315vw, 1303vw, 1267vw, 1175w (Sch.), 1135s, 1090s (br.). MS: (245°): 553 (6), 552 (9), 551 (11), 550 (12), 549 (14), 548 (11), 547 (7), 546 (4), 540 (7), 539 (11), 538

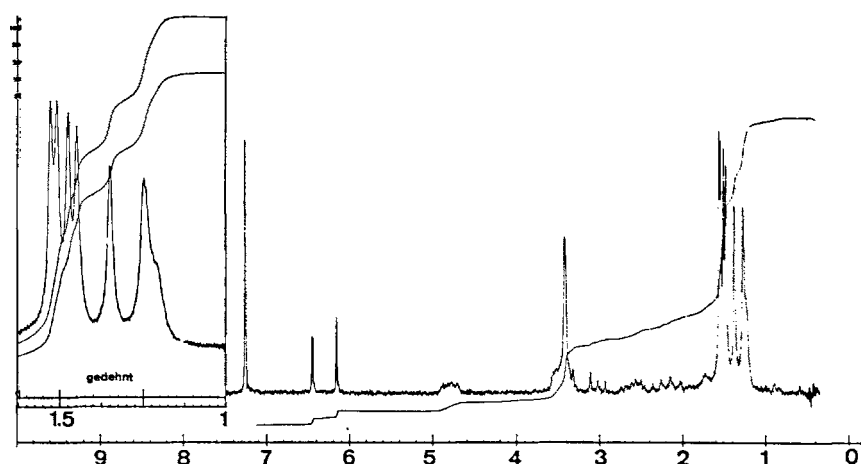


Fig. 101.  $^1H$ -NMR-Spektrum (100 MHz, in  $CDCl_3$ ) von polydeuterierten  $Pd^{II}$ -Corrinat **83**. Links: vierfach gedehntes Spektrum der Me-Gruppen-Region.

(14), 537 (20), 536 (24), 535 (26), 534 (24), 533 (17), 532 (10), 531 (4), 527 (4), 526 (12), 525 (24), 524 (43), 523 (60), 522 (79), 521 (89), 520 (100) 519 (86), etc. Anal. ber. für  $C_{27}H_{31.0}D_{3.0}ClN_5O_4Pd$  + 9% AcOMe (642,82): C 50,63, H 5,57, N 10,00; gef.: C 50,64, H 5,73, N 9,99. Weitere Angaben vgl. [8] (S. 129).

**Reaktionen in Fig. 44–46.** – S. Dissertation von R. Neier [9], S. 89–121. Dort finden sich auch Angaben über die Herstellung von in Fig. 41 aufgeführten Zn-Komplexen (S. 122–135).

## REFERENCES

- [1] A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **2015**, *98*, 1483 (*Part I*).
- [2] R. Scheffold, E. Bertele, H. Gschwend, W. Häusermann, P. Wehrli, W. Huber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **2015**, *98*, 1601 (*Part II*).
- [3] M. Pesaro, F. Elsinger, H. Boos, I. Felner-Caboga, H. Gribi, A. Wick, H. Gschwend, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **2015**, *98*, 1683 (*Part III*).
- [4] E. Bertele, R. Scheffold, H. Gschwend, M. Pesaro, A. Fischli, M. Roth, J. Schossig, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **2015**, *98*, 1755 (*Part IV*).
- [5] H.-U. Blaser, E.-L. Winnacker, A. Fischli, B. Hardegger, D. Bormann, N. Hashimoto, J. Schossig, R. Keese, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **2015**, *98*, 1845 (*Part V*). <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000090212>.
- [6] H.-J. Wild, 'Die Synthese von Corrin-Komplexen durch photochemische *A/D*-Cycloisomerisierung', Thesis ETH, No. 4848, Juris-Verlag, Zürich, 1972.
- [7] E. Götschi, 'Über den Aufbau corrinoider Systeme mit der Sulfidkontraktionsmethode', Thesis ETH, No. 4986, Juris-Verlag, Zürich, 1973. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000090309>.
- [8] N. Bühler, 'Synthetische und mechanistische Studien zum Aufbau corrinoider Metallkomplexe durch lichtinduzierte *A/D*-Cycloisomerisierung', Thesis ETH, No. 5154, Juris-Verlag, Zürich, 1973. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000107848>.
- [9] R. Neier, 'Über den Mechanismus der photochemischen *A/D*-Secocorrin → Corrin-Cycloisomerisierung', Thesis ETH, No. 6178, aku-Fotodruck, Basel, 1978. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000086601>.
- [10] R. Nordmann, 'Synthetische und mechanistische Studien über *A/D*-Secocorrin-Komplexe', Thesis ETH Zürich, No. 6300, Juris-Verlag, Zürich, 1978. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000216451>.
- [11] P. Löliger, 'Darstellung eines die Ringe *B* und *C* umfassenden Zwischenproduktes zur Synthese von Vitamin  $B_{12}$ ', Thesis ETH Zürich, No. 4074, Juris-Verlag, Zürich, 1968. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000093406>.
- [12] P. Dubs, 'Beiträge zur Synthese von Vitamin  $B_{12}$ : A. Überführung eines Ring *B*-Vorläufers in den Vorläufer von Ring *C*; B. Darstellung vinyloger Amidine mit der Sulfidkontraktions-Methode', Thesis ETH Zürich, No. 4297, Juris-Verlag, Zürich, 1969. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000093384>.
- [13] P. Wehrli, 'Versuche zur Synthese von Corphin-Komplexen', Thesis ETH Zürich, No. 4043, Juris-Verlag Zürich, 1967. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000085302>.
- [14] P. Schneider, 'Totalsynthese von Derivaten des Dicyano-cobalt(III)-5,15-bis-nor-cobyrinsäure-hepatamethylesters', Thesis ETH Zürich, No. 4819, Juris-Verlag, Zürich, 1972.
- [15] Walter Fuhrer, 'Totalsynthese von Vitamin  $B_{12}$ : Der Photochemische Weg', Diss. ETH Zürich, No. 5158, Juris-Verlag, Zürich, 1973. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000086601>.
- [16] Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löliger, R. Keese, K. Müller, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 301; Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löliger, R. Keese, K. Müller, A. Eschenmoser, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1969**, *8*, 343.
- [17] A. Eschenmoser, 'Current Aspects of Corrinoid Synthesis', Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res. *XX*, Organic Synthesis (11. – 13. November, 1968), 1968, p. 9–40.
- [18] A. Eschenmoser, 'The Role of Transition Metals in the Chemical Synthesis of Corrins', *Pure Appl. Chem.* **1969**, *20*, 1.
- [19] A. Eschenmoser, 'Roads to Corrins' (Centenary Lecture), *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1970**, *24*, 366.

- [20] E. Götschi, W. Hunkeler, H.-J. Wild, P. Schneider, W. Fuhrer, J. Gleason, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 950; E. Götschi, W. Hunkeler, H.-J. Wild, P. Schneider, W. Fuhrer, J. Gleason, A. Eschenmoser, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1973**, 12, 910.
- [21] E. Götschi, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 952; E. Götschi, A. Eschenmoser, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1973**, 12, 912.
- [22] M. Roth, P. Dubs, E. Götschi, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1971** 54, 710.
- [23] A. Eschenmoser, 'Studies on Organic Synthesis', IUPAC, XXIII Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston, Suppl. Vol. 2, Butterworths London (1971), p. 69–106. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-010165162>.
- [24] A. Eschenmoser, 'Organische Naturstoffsynthese heute – Vitamin B<sub>12</sub> als Beispiel', *Naturwissenschaften* **1974**, 61, 513; A. Eschenmoser, C. E. Wintner, 'Natural Product Synthesis and Vitamin B<sub>12</sub>', *Science* **1977**, 196, 1410.
- [25] Hans Maag, 'Totalsynthese von Vitamin B<sub>12</sub>: Dicyan-Co(III)-Cobyrinsäure-Hexamethylester-f-Amid', Diss. ETH Zürich, No. 5173, Juris-Verlag, Zürich, 1973. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000085446>.
- [26] Walter Schilling, 'Totalsynthese von Vitamin B<sub>12</sub>: Darstellung von Zwischenprodukten und partialsynthetische Endstufen', Diss. ETH Zürich, No. 5352, Juris-Verlag, Zürich, 1974; the experimental part of the thesis records also the contributions of Andrew Holmes. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000085344>.
- [27] D. Shemin, J. W. Corcoran, C. Rosenblum, I. W. Miller, *Science* **1956**, 124, 272; D. Shemin, J. W. Corcoran, *Biochim. Biophys. Acta* **1957**, 25, 661; R. C. Bray, D. Shemin, *J. Biol. Chem.* **1963**, 238, 1501.
- [28] R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1968**, 17, 519.
- [29] A. H. Jackson, K. M. Smith, 'The Total Synthesis of Pyrrole Pigments' in 'The Total Synthesis of Natural Products', Ed. J. UpSimon, Wiley-Interscience, New York, Vol. 1, 1973, p. 144, 232–271.
- [30] 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, 'Ein synthetischer Zugang zum Corrinssystem', *Angew. Chem.* **1964**, 76, 393; A. Eschenmoser, R. Scheffold, E. Bertele, M. Pesaro, H. Gschwend, 'Synthetic Corrin Complexes', *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **1965**, 288, 306; I. Felner, A. Fischli, A. Wick, M. Pesaro, D. Bormann, E.-L. Winnacker, A. Eschenmoser, 'rac.-Dicyanocobalt(III)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-corrin', *Angew. Chem.* **1967**, 79, 863.
- [31] R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 23, 283.
- [32] R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1973**, 33, 145.
- [33] R. V. Stevens, 'Studies on the Synthesis of Corrins and Related Ligands' (Tetrahedron-Report No. 18), *Tetrahedron* **1976**, 32, 1599.
- [34] R. V. Stevens, 'Recent Studies on the Synthesis of Vitamin B<sub>12</sub>', in 'Vitamin B<sub>12</sub>' (Proceed. 3rd International Symposium on Vitamin B<sub>12</sub> and Intrinsic Factor, March 5.–8., 1979), Eds. B. Zagalak, W. Friedrich, Walter de Gruyter, Berlin, 1979, 119–136.
- [35] P. A. Jacobi, H. L. Brielmann, S. I. Hauck, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5013; P. A. Jacobi, H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1958; P. A. Jacobi, H. Liu, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1778.
- [36] P. A. Jacobi, H. L. Brielmann, M. Chiu, I. Ghosh, S. I. Hauck, S. Lanz, S. Leung, Y. Li, H. Liu, F. Löwer, W. G. O'Neal, D. Pippin, E. Pollina, B. A. Pratt, F. Robert, C. Tassa, H. Wang, *Heterocycles* **2011**, 82, 1029.
- [37] J. Mulzer, B. List, J. W. Bats, *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5512; J. Mulzer, D. Riether, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 6197; J. Mulzer, D. Riether, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3139; A. Innitzer, J. Mulzer, *Heterocycles* **2009**, 77, 873.
- [38] D. Riether, J. Mulzer, 'Total Synthesis of Cobyrinic Acid: Historical Development and Recent Synthetic Innovations', *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 30.
- [39] R. B. Woodward, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 651.
- [40] J. Schreiber, W. Leimgruber, M. Pesaro, P. Schudel, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 637.
- [41] A. Eschenmoser, 'Die Synthese von Corrinen' in 'Moderni Sviluppi della Sintesi Organica', X. Corso Estivo di Chimica, Frascati, 25. Sept.–5.Oct. 1967, Accademia Nazionale dei Lincei, Conferenze, 1968, 183–214.

- [42] A. Fischli, 'Die Synthese metallfreier Corrine', Thesis ETH Zürich, No. 4077, Juris-Verlag, Zürich, 1968; <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000267791>; A. Fischli, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 865; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1967**, *6*, 866.
- [43] H.-U. Blaser, 'Herstellung und Eigenschaften eines metallfreien Corrin-Derivates', Thesis ETH Zürich, No. 4662, Juris-Verlag, Zürich 1971. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000091385>.
- [44] a) A. P. Johnson, P. Wehrli, R. Fletcher, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 622; A. P. Johnson, P. Wehrli, R. Fletcher, A. Eschenmoser, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, *7*, 623; b) P. M. Müller, S. Farooq, B. Hardegger, W. S. Salmond, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 954; P. M. Müller, S. Farooq, B. Hardegger, W. S. Salmond, A. Eschenmoser, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1973**, *12*, 914.
- [45] H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang, *J. Prakt. Chem.* **1939**, *154*, 83; H. Meerwein, *Org. Synth.* **1966**, *46*, 120.
- [46] F. A. Cotton, G. Wilkinson, 'Advanced Inorganic Chemistry', Interscience (Wiley), New York, 1962, p. 863.
- [47] G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 15.
- [48] A. Eschenmoser, 'Post-B<sub>12</sub> Problems in Corrin Synthesis', *Chem. Soc. Rev.* **1976**, *5*, 377.
- [49] A. Pfaltz, B. Hardegger, P. M. Müller, S. Farooq, B. Kräutler, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1444.
- [50] V. Rasetti, A. Pfaltz, C. Kratky, A. Eschenmoser, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1981**, *78*, 16.
- [51] A. Pfaltz, N. Bühler, R. Neier, K. Hirai, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2653
- [52] P. Naab, R. Lattmann, C. Angst, A. Eschenmoser, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1980**, *19*, 143.
- [53] R. Schwesinger, R. Waditschatka, J. Rigby, R. Nordmann, W. B. Schweizer, E. Zass, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 600.
- [54] K. Hilpert, C. Leumann, A. P. Davis, A. Eschenmoser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1401.
- [55] K. Shiozaki, 'The Eschenmoser Coupling Reaction' in 'Comprehensive Organic Synthesis', Eds. B. M. Trost, I. Fleming, Vol. 2, Pergamon, Oxford, 1991, p. 865.
- [56] S. R. Hussaini, R. R. Chamala, Z. Wang, 'The Eschenmoser Sulfide Contraction Method and its Application in the Synthesis of Natural Products', *Tetrahedron* **2015**, *71*.
- [57] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395; R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2511.
- [58] R. B. Woodward, R. Hoffmann, 'The Conservation of Orbital Symmetry', Verlag Chemie GmbH, Academic Press Inc., 1970.
- [59] D.-P. Graddon, 'An Introduction to Coordination Chemistry', Pergamon Press, London, 1961, p. 29.
- [60] B. Hardegger, 'Untersuchungen in der Corrin-Reihe und eine neue Methode zur Reduktion der Lactam-Gruppe', Thesis ETH Zürich, No. 5347, Juris-Verlag, Zürich, 1974. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000282954>.
- [61] M. Currie, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 98.
- [62] M. Bartlett, J. D. Dunitz, private communication, 1971.
- [63] E. D. Edmond, D. Crawfoot-Hodgkin, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 641.
- [64] G. Quinkert A. Syldatk, unpublished work; private communication of Prof. Quinkert to A. E.; cf. A. Syldatk, Diss. Techn. Universität Braunschweig, 1974.
- [65] M. Gardiner, A. J. Thomson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 820.
- [66] A. Vogler, R. Hirschmann, H. Otto, H. Hunkely, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 420.
- [67] K. Shrinivasachar, Research Report, ETH, May 1978.
- [68] J. Schreiber, H. Maag, N. Hashimoto, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 355; J. Schreiber, H. Maag, N. Hashimoto, A. Eschenmoser, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1971**, *10*, 330.
- [69] B. Kräutler 'Eine elektrochemische Redox-Simulation der lichtinduzierten A/D-Secocorrin → Corrin Cycloisomerisierung', Thesis ETH Zürich, No. 5877, Juris-Verlag Zürich, 1977. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000153428>; p. 288–305.
- [70] B. Kräutler, A. Pfaltz, R. Nordmann, K. O. Hodgson, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 924.
- [71] A. G. Griesbeck, J. Mattay, 'Synthetic Organic Photochemistry', Marcel Dekker, New York, 2005.

- [72] N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052.
- [73] N. Albini, M. Fagnoni, 'Handbook of Synthetic Photochemistry', Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2009.
- [74] K. Palczewski, *J. Biol. Chem.* **2012**, *287*, 1612.
- [75] A. Batschauer, *Cell. Mol. Life Sci.* **1999**, *55*, 1535.
- [76] W. R. Biggs, M. A. Olney, *Plant Physiol.* **2001**, *125*, 85.
- [77] W. Gärtner, S. E. Braslavsky, in 'Photoreceptors and light signaling', Ed. A. Batschauer, 'Comprehensive Series in Photochemical and Photobiological Sciences', Vol. 3, Series Eds. D. P. Häder, G. Jori, Royal Society Chemistry, Cambridge, UK, 2003, pp. 136–180.
- [78] H. Scheer in 'Advances in Photosynthesis and Respiration: Chlorophylls and Bacteriochlorophylls', Eds. B. Grimm, R. Porra, W. Rüdiger, H. Scheer, Springer, Dordrecht, Vol 25, 2006, p. 1.
- [79] T. Polivka, H. A. Frank, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1125.
- [80] M. Chen, M. Schliep, R. D. Willows, Z.-L. Cai, B. A. Neilan, H. Scheer, *Science* **2010**, *329*, 1318.
- [81] B. Kräutler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2439.
- [82] N. Turro, 'Modern Molecular Photochemistry', Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., Menlo Park, California 1978, a) pp. 184, 189, 190, 385; b) pp. 349–354; c) p. 314; d) pp.170–172.
- [83] D. R. Coulson, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4511.
- [84] C. A. Hutchison Jr., W. M. Mangrum, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1261.
- [85] M. R. Wright, R. P. Frosch, G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 934.
- [86] S. L. Murov, 'Handbook of Photochemistry', Marcel Dekker, Inc., New York, 1973, pp. 27–35.
- [87] P. Singh, E. F. Ullman, *J. Amer. Chem. Soc.* **1974**, *94*, 5077.
- [88] P. Singh, E. F. Ullman, *J. Amer. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3018.
- [89] M. C. DeRosa, R. J. Crutchley, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233–234*, 351–371.
- [90] H. E. Zimmerman, P. S. Mariano, *J. Amer. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1718.
- [91] H. E. Zimmerman, T. W. Flechtner, *J. Amer. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7178.
- [92] a) H. E. Zimmerman, K. S. Kamm, D. P. Werthemann, *J. Amer. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7821; H. E. Zimmerman, K. S. Kamm, D. P. Werthemann, *J. Amer. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3718.
- [93] H. E. Zimmerman, F. X. Albrecht, M. J. Haire, *J. Amer. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3726.
- [94] M. S. A. Abdel-Mottaleb, *Laser Chem.* **1984**, *4*, 305.
- [95] M. A. Haidekker, M. E. Nipper, A. Mustafic, D. Lichlyter, M. Dakanali, E. A. Theodorakis, in 'Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I'. Ed. A. Demchenko, Series Ed. O. Wolfbeis, Springer, New York, 2010, Vol. 8, p. 267.
- [96] M. A. Haidekker, E. A. Theodorakis, *J. Biol. Eng.* **2010**, *4*, 11.
- [97] F. Zhou, J. Shao, Y. Yang, J. Zaho, H. Guo, X. Li, S. Ji, Z. Zhang, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4773.
- [98] A. D. Campbell, C. L. Carter, S. N. Slater, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1741; J. W. ApSimon, R. P. Sequin, D. P. Huber, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 509.
- [99] C. Furlani, E. Cervone, V. Valenti, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25*, 159.
- [100] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem Ber.* **1961**, *94*, 1540.
- [101] A. Rüttimann, 'Untersuchungen über die photosensibilisierte Oxidation von 1,2-Dimethyl-cyclohexen(1) mit Corrinen als Sensibilisatoren', Teil B von August Rüttimann's ETH, Zürich, No. 5186, 1973. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000247836>.
- [102] H. Linschitz, L. Pekkarinen, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2411.
- [103] A. Pfaltz, 'Nicht-photochemische A → D-Ringschlüsse zu Corrin-Komplexen', Thesis. ETH Zürich, No. 6184, Juris-Verlag, Zürich, 1978. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000145573>.
- [104] U. Berg, J. Sandström, *Acta Chem Scand., Ser. A* **1966**, *20*, 683.