

Synthesen von Verbindungen der Corrin-Reihe-XI ¹⁾

Darstellung eines Perchlorato-palladium(II)-tetrahydrocorrins.

A. Gossauer, H. Maschler, H. H. Inhoffen

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität

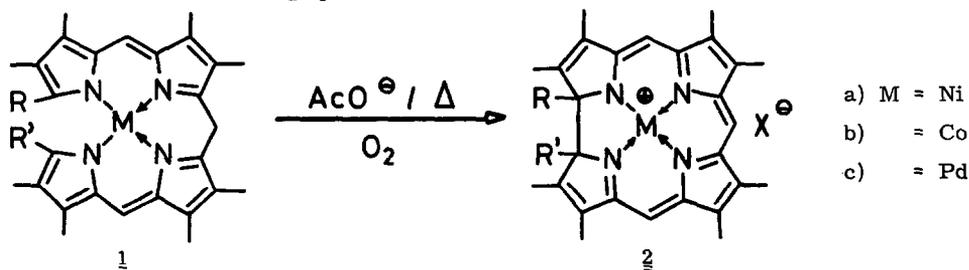
D-33 Braunschweig, Schleinitzstraße

(Received in Germany 22 January 1974; received in UK for publication 21 February 1974)

Tetrahydrocorrine, die als leicht zugängliche Edukte zur Darstellung von Corrin-Derivaten ²⁻⁶⁾ Interesse verdienen, waren bisher nur in Form ihrer Nickel ⁷⁻⁹⁾- und Cobalt-Komplexe ^{7, 9, 10)} (z. B. 2a bzw. 2b) bekannt.

Die herkömmliche Methode zur Darstellung von Tetrahydrocorrin-Metallkomplexen des Typs 2 besteht in der von A. W. Johnson und Mitarbeitern entdeckten basenkatalysierten oxidativen Cyclisierung von 1, 19-disubstituierten 1, 19-Didesoxy-biladienen-a, c ⁷⁾ oder -bilenen-b ⁸⁾ in alkoholischer Lösung in Gegenwart von überschüssigem Metallsalz. Die dabei primär gebildeten ungeladenen Biladien-Metallkomplexe 1 cyclisieren beim Einleiten von Luftsauerstoff unter Bildung von 2.

Unter analogen Bedingungen wurde nun auch das Perchlorato-palladium(II)-tetrahydrocorrin 2c (R=R' = COOC₂H₅, X=ClO₄) durch Umsetzung des entsprechenden Biladien-Metallkomplexes (1 R=R' = COOC₂H₅) dargestellt.



Die Konstitution von 2c wird durch die Lage der Estercarbonyl-IR-Absorption (1735 cm⁻¹)

in KBr-Preßling) sowie durch die Elektronen- ($\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 580, 540, 436, 394$ und 363 nm) und Massenspektren (M^+ bei $m/e = 659$ (ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}^{106} = 659$)) und durch die Daten der Verbrennungsanalyse der erhaltenen Verbindung bestätigt.

Insbesondere der Vergleich der PMR-spektroskopischen Daten (δ -Werte in ppm bez. auf Tetramethylsilan) zeigt die Analogie zu den entsprechenden Ni(II)- und Co-Komplexen:

| Verbindung ($R=R^t\text{COOC}_2\text{H}_5$) | $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | periph. CH_3 | meso-H |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| <u>2a</u> 2) | 3, 67 (q, 4H) | 0, 74 (t, 6H) | 2, 50 ; 2, 58 2, 65 (3s) | 7, 45 (2H) 7, 54 (1H) |
| <u>2b</u> (Co(III)) ¹¹⁾ | 3, 72 (2q, 4H) 3, 50 | 0, 84 (t, 6H) | 2, 42-2, 53 (m) | 7, 01 (2H) 6, 93 (1H) |
| <u>2c</u> | 3, 73 (q, 4H) | 0, 84 (t, 6H) | 2, 68 ; 2, 63 2, 47 (3s) | 7, 53 (2H) 7, 33 (1H) |

LITERATURANGABEN

1. X. Mitteilung : H. H. Inhoffen, H. Maschler, Liebigs Ann. Chem. im Druck
2. H. H. Inhoffen, J. Ullrich, H. A. Hoffmann, G. Klinzmann und R. Scheu, Liebigs Ann. Chem. 738 (1970), 1.
3. H. H. Inhoffen, N. Schwarz, K. -P. Heise, Liebigs Ann. Chem. 1973, 146.
4. H. H. Inhoffen, F. Fattinger, N. Schwarz, Liebigs Ann. Chem. im Druck.
5. A. W. Johnson, W. R. Overend, JCS (Perkin I) 1972, 2681.
6. A. W. Johnson, W. R. Overend, A. L. Hamilton, JCS (Perkin I) 1973, 991.
7. D. Dolphin, R. L. N. Harris, J. L. Huppertz, A. W. Johnson, I. T. Kay, JCS (C), 1966, 30.
8. I. D. Dicker, R. Grigg, A. W. Johnson, H. Pinnock, K. Richardson, P. van den Broek, JCS (C), 1971, 536.
9. T. A. Melent'eva, N. D. Pekel, V. M. Berezovskii, Zh. Obshch. Khim. 40 (1970), 165.
10. C. M. Elson, A. Hamilton, A. W. Johnson, JCS (Perkin I) 1973, 775.
11. G. Klinzmann, Dissertation Techn. Universität Braunschweig 1970.