

Diss. Nr. 4662

Herstellung und Eigenschaften eines metallfreien Corrin-Derivates

ABHANDLUNG

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

HANS-ULRICH BLASER

dipl. Natw. ETH

geboren am 30. Juni 1943

von Bischofszell (Kt. Thurgau) und Langnau (Kt. Bern)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Eschenmoser, Referent

Prof. Dr. R. Scheffold, Universität Fribourg, Korreferent

Juris Druck+Verlag Zürich
1971

Zusammenfassung

- A. Die Synthese des rac. Chloro-Zink(II)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-15-cyanocorrins durch A/B-Cyclisierung mit der Sulfidkontraktionsmethode wird beschrieben. Der eigentliche Kontraktionsschritt (5 → 3) wurde UV-spektroskopisch untersucht und ein detaillierter Reaktionsablauf postuliert, der die Entfernung des Zinkions vor der entscheidenden Ringverengung fordert. Einige präparative Modifikationen zeigen, wie diese Synthesemethode zur Herstellung anders substituierter *Corrine* abgeändert werden kann.
- B. Ausgehend von Zn-Corrin 4 wurde rac.1,2,2,7,7,12,12-Heptamethyl-15-cyanocorrin-hydrobromid 10 und -hydrotrifluoracetat 11 hergestellt. Eine von 10 durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigte die bis anhin für protonierte metallfreie *Corrine* akzeptierte Konstitution und Konfiguration. Deprotonierung von 10 liefert das neutrale metallfreie Corrinn 12, das in "enaminisierter" Form vorliegt.
- C. In das Corrinn-System wurden folgende Metalle eingebaut: Zn (II), Li (I), Ni (II), Pd (II), Co (II/III), Rh (I/III), Cu (II). Li-Corrinn 13, Dicyano-Rh-Corrinn 17 und Cu-Corrinn-perchlorat 18 wurden erstmals beschrieben und charakterisiert.