

Tabelle 1 zeigt Beispiele für die Schritte (3)→(4) und (4)→(5) und/oder (6).

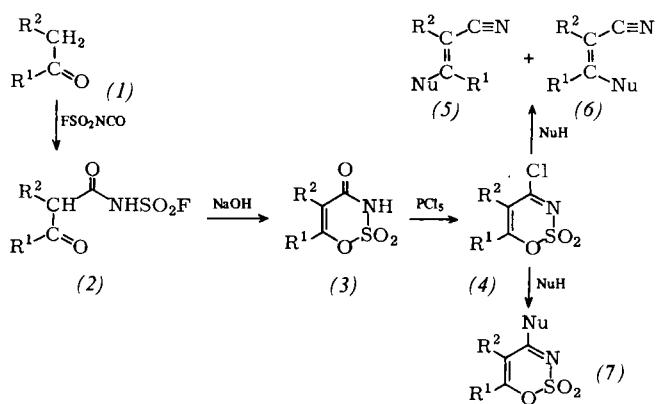


Tabelle 1. Chloroxathiazindioxide (4) aus Oxathiazinondioxiden (3) sowie Acrylnitrile (5) und/oder (6) aus Chloroxathiazindioxiden (4). Die Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

R ¹	R ²	Nu	Ausb. [%]	(4) Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C] [a]	(5) und/oder (6)		(1)	
							(5) : (6)	(7)		
a	CH ₃	H	NHC ₆ H ₅	90	24	58	112–114	90	10	Aceton [c]
b	CH ₃	CH ₃	NHC ₆ H ₅	80	Öl	46	122–124	1	99	2-Butanon
c	CH ₃	C ₆ H ₅	NHC ₆ H ₅	73	85	48	98–99	95	5	Phenylaceton
d	C ₆ H ₅	CH ₃	NHC ₆ H ₅	82	77	27	144–146	65	35	Propiophenon
e	C ₆ H ₅	H	NHC ₆ H ₅	76	126	29	128–130	60	40	Acetophenon [c]
f	CH ₃	Cl	NHC ₆ H ₅	87	36	38	134–136	—	100	Chloraceton
g	(CH ₂) ₄		NHC ₆ H ₅	75	53	60	95–98	—	100	Cyclohexanon
h	(CH ₂) ₂ o-C ₆ H ₄		NHC ₆ H ₅	30	172	31	147–148	—	100	β-Tetralon
i	o-C ₆ H ₄ (CH ₂) ₂		NHC ₆ H ₅	89	100	20	158–159	—	100	α-Tetralon
j	CH ₃	H	OC ₆ H ₅		38	Öl	95	5	Aceton [c]	
k	CH ₃	H	SC ₆ H ₅		40	Öl	90	10	Aceton [c]	
l	CH ₃	H	SC ₂ H ₅		38	Öl	50	50	Aceton [c]	

[a] Bezogen auf das angegebene Isomerenverhältnis. [b] Bestimmung des Isomerenverhältnisses und Zuordnung der Konfigurationsisomere mit NMR-spektroskopischen Methoden [4]. [c] Zur Synthese von (3) empfiehlt sich die Verwendung der acetylierten Ketone (1), R²=COCH₃.

Arbeitsvorschrift

(4): Eine Mischung aus 0.50 mol (3)^[3], 400 ml CCl₄ und 0.53 mol PCl₅ wird erwärmt und so lange gerührt, bis eine Lösung entstanden und die HCl-Entwicklung beendet ist. Nach Abkühlen werden Solvens und Phosphoroxidchlorid im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende Produkt (4) wird durch Hochvakuumdestillation im Dünnschichtverdampfer oder durch Kristallisation aus Diisopropylether gereinigt.

(5) und/oder (6): Zu einer Lösung von 30 mmol NuH in 50 ml CH₂Cl₂ und 90 mmol Triethylamin [(j)–(l)] bzw. 60 mmol Triethylamin und 30 mmol 4-Dimethylaminopyridin [(a)–(i)] tropft man bei 20 °C eine Lösung von (4) in 25 ml CH₂Cl₂. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird die organische Phase mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand über eine Silicagelsäule chromatographiert (70–230 mesh, Cyclohexan : Essigester = 1 : 1). Die Produkte (5) und/oder (6) werden destilliert oder aus Diisopropylether oder Acetonitril umkristallisiert.

Eingegangen am 23. November 1979 [Z 383]

[1] R. Graf, Angew. Chem. 80, 179 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 172 (1968); H. Bestian, Pure Appl. Chem. 27, 611 (1971); J. K. Rasmussen, A. Hassner, Chem. Rev. 76, 389 (1976).

[2] G. Lohaus, Chem. Ber. 100, 2719 (1967); J. K. Rasmussen, A. Hassner, Synthesis 1973, 682.

[3] K. Claub, H. Jensen, Angew. Chem. 85, 965 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 869 (1973); DBP 2001017 (1970), Hoechst.

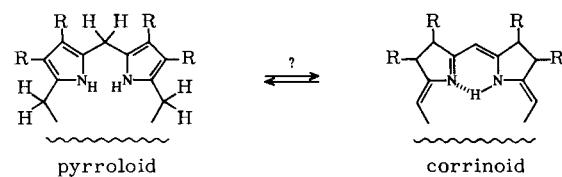
[4] F. Théron, R. Vessière, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 2994; J. C. Chalchat, F. Théron, ibid. 1974, 953; S. Deswarte, C. Belloc, P. Souchay, Bull. Soc. Chim. Belg. 84, 321 (1975); J. Dedina, J. Kuthan, J. Palacek, J. Schraml, Collect. Czech. Chem. Commun. 40, 3476 (1975).

Gegenseitige Umwandlung der Chromophorsysteme des Porphyrinogens und des Isobakteriochlorins^[**]

Von Christof Angst, Masahiro Kajiwara, Engelbert Zass und Albert Eschenmoser^[†]

Fragen nach Ursprung und Urform der Corrinstruktur^[1] sowie Einsichten in die Biosynthese von Vitamin B₁₂^[2] führen zur Forderung nach einer Ausweitung unserer Kenntnisse der anaeroben Chemie der Hexahydroporphyrine. Hier und in der nachstehenden Zuschrift^[3] berichten wir über ex-

perimentelle Befunde zur Einstellbarkeit und zur Lage von Gleichgewichten zwischen hydrophorinoiden Ligandsystemen mit pyrroloider und corrinoider Chromophorstruktur (vgl. Schema 1) sowie der Abhängigkeit solcher Gleichgewichte von Metall-Ionen.



Schema 1

Erhitzt man unter bestmöglichem Ausschluß von Sauerstoff^[4] hochverdünnte Lösungen von Octaethylporphyrinogen (1)^[5] in Xylol in Gegenwart von CoCl₂, Essigsäure und Triethylamin im geschlossenen Rohr (Lichtausschluß), so

[†] Prof. Dr. A. Eschenmoser, dipl. Naturwiss. ETH Ch. Angst, Dr. E. Zass
Laboratorium für Organische Chemie,
Eidgenössische Technische Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Dr. M. Kajiwara
Shiseido Laboratories
1050 Nippa-cho, Kohoku-ku, Yokohama 223 (Japan)

[**] Chemie der Hexahydroporphyrine, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

bildet sich ein Gemisch von hydroporphinoiden Cobalt(II)-Komplexen, das nach VIS-spektroskopischer Analyse^[6] vorwiegend und zu etwa gleichen Teilen aus Chlorin- und Iso-bakteriochlorin-Komplexen besteht (siehe Schema 2). Acidolytische Dekomplexierung des Gemisches mit Trifluoresigsäure bei Raumtemperatur ergab nebst 19% *trans*- und 10% *cis*-Octaethylchlorin^[8] ca. 30% eines UV/VIS- und ¹H-NMR-spektroskopisch erkannten Gemisches von diastereomeren Octaethyl-isobakteriochlorinen, hauptsächlich (ca. 60%) den Diastereomeren *ttt*-(2) und *tct*-(2) (Verhältnis ca. 2:1). Nach Säulenchromatographie an Silicagel und HPLC-Trennung^[9] wurde das Isomerenpaar *ttt*-(2) und *tct*-(2) (ca. 1:1-Cokristallisat)^[10] durch Vergleich mit dem durch Reduktion von Eisen(III)-octaethylporphyrinat mit Natrium in Isoamylalkohol bereiteten^[11] kristallinen „Octaethyl-isobakteriochlorin“ spektroskopisch identifiziert (UV/VIS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS; vgl. Tabelle 1).

Katalytische Hydrierung binärer Gemische von *ttt*/*tct*-(2) führt zu ¹H-NMR-spektroskopisch klar erkennbaren Gemischen der äußerst sauerstoffempfindlichen dipyrrolischen Octaethyl-hexahydroporphyrine *ttt*-(3) und *tct*-(3) (vgl. Tabelle 1). Die Methylenprotonen an C-15 des *ttt*-Isomers sind homotop und erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum als Singulett ($\delta = 3.79$), während jene im *tct*-Isomer diastereotop sind und zu einem AB-System ($\delta = 3.51$ und 4.07 , $J_{AB} = 8$ Hz) Anlaß geben. Im übrigen beweisen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren beider Komponenten das Vorliegen je einer zweizähligen Dreh- und Drehspiegelachse. Die mit dieser Symmetrieargumentation formal ebenfalls noch zu vereinbarenden Zuordnung *cic* und *ccc* entfällt, da Inhoffen *et al.*^[11a] als ausschließliches Autoxidationsprodukt ihres „Octaethyl-isobakteriochlorins“ reines *trans*-Octaethylchlorin erhielten^[13].

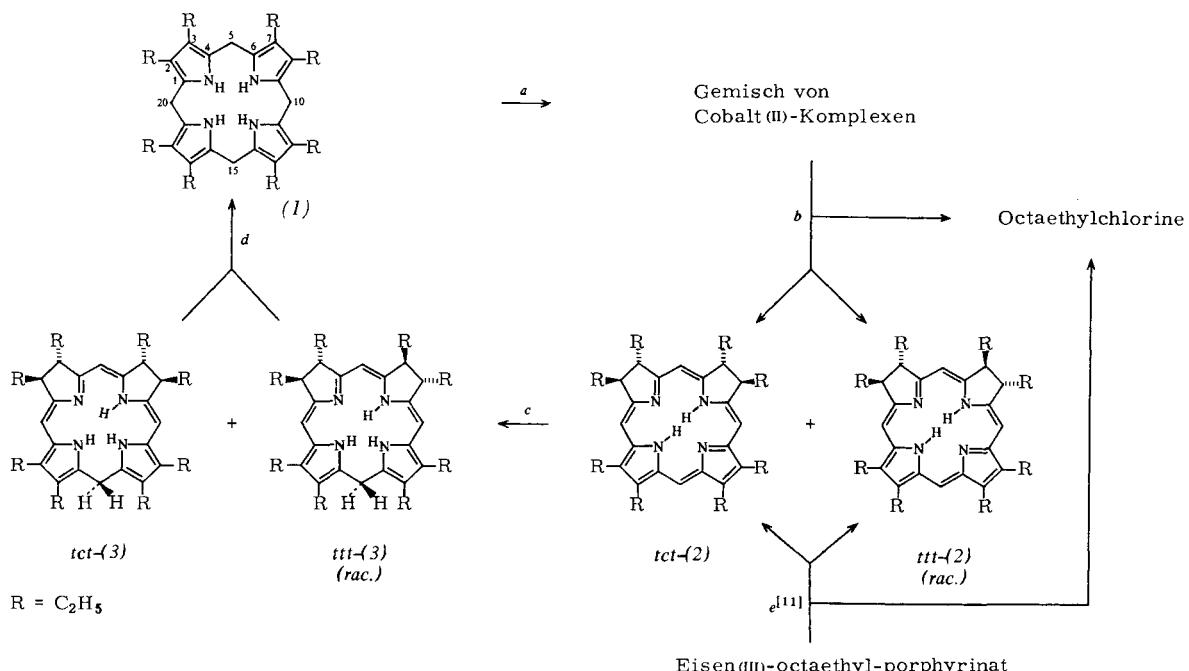
Beließ man das binäre Gemisch der dipyrrolischen Hexahydroporphyrine *ttt*/*tct*-(3) 40 h bei 60 °C in Pyridin/Essigsäure (1:1) unter Ausschluß von Sauerstoff, so bestand das

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungspaare *ttt*-(2)/*tct*-(2) und *ttt*-(3)/*tct*-(3) [12]. *tct* = *trans* (R an C-2/C-3), *cis* (C-3/C-7), *trans* (C-7/C-8).

tt/tct-(2): *ttt*:*tct* = 56:44 (¹H-NMR), dunkelviolette Nadeln aus Ether/Methanol, $F_p = 146\text{--}147$ °C. – UV/VIS ($CHCl_3$, rot): $\lambda_{max} = 360$ sh ($\lg \epsilon = 4.75$), 373 (4.96), 380 sh (4.90), 403 (4.64), 484 (3.76), 513 (3.95), 548 (4.21), 590 (4.46), 635 nm (3.89). – MS: $m/e = 538$ (100%, M^+), 509 (15%, $M^+ - C_2H_5$), usw. – ¹H-NMR [a] ($CDCl_3$): $\delta = 1.00$ ($t/J = 4$ Hz/2 CH_3), 1.03 ($t/J = 4$ Hz/2 CH_3), 1.47 ($t/J = 4$ Hz/2 CH_3), 1.52 ($t/J = 4$ Hz/2 CH_3), 1.7–2.3 ($m/4$ CH_2), 2.95 (s /verbreitert 2 NH), 3.26 ($q/J = 4$ Hz/2 CH_2), 3.40 ($q/J = 4$ Hz/2 CH_2), 3.5–3.8 ($m/4$ CH), 6.82 (s /HC-5 von *tct*), 6.84 (s /HC-5 von *ttt*), 7.43 (s /HC-10 und HC-20 von *tct*), 7.45 (s /HC-10 und HC-20 von *ttt*), 8.48 (s /HC-15 von *tct*), 8.50 (s /HC-15 von *ttt*). – ¹³C-NMR [a] ($CDCl_3$): $\delta = 10.81$ ($q/4$ CH_3), 17.42 ($q/2$ CH_3), 18.06 ($q/2$ CH_3), 18.65 ($t/2$ CH_2), 18.95 ($t/2$ CH_2), 29.09 ($t/2$ CH_2 von *tct*), 29.29 ($t/2$ CH_2 von *ttt*), 30.27 ($t/2$ CH_2), 50.10 ($d/2$ CH von *ttt*), 50.48 ($d/2$ CH von *tct*), 53.66 ($d/2$ CH), 90.92 ($d/C-5$), 93.53 ($d/C-10$ und $C-20$ von *ttt*), 93.76 ($d/C-10$ und $C-20$ von *tct*), 104.26 ($d/C-15$ von *ttt*), 104.50 ($d/C-15$ von *tct*), 131.64 ($s/2$ C), 134.32 ($s/2$ C von *ttt*), 134.46 ($s/2$ C von *tct*), 139.54 ($s/2$ C), 144.75 ($s/2$ C von *ttt*), 144.89 ($s/2$ C von *tct*), 157.21 ($s/2$ C von *tct*), 157.46 ($s/2$ C von *ttt*), 165.11 ($s/2$ C von *tct*), 165.37 ($s/2$ C von *ttt*).

tt/tct-(3): *ttt*:*tct* = 45:55 (¹H-NMR), nicht kristallin. – UV/VIS (Hexan, gelb): $\lambda_{max} = 281$ sh (ϵ relativ = 1.09), 288 (1.11), 302 sh (0.84), breite Absorption 350–550 nm (0.30). [b] – MS: $m/e = 540$ (100%, M^+), 511 (10%, $M^+ - C_2H_5$), usw. – ¹H-NMR [a] ($CDCl_3$): $\delta = 0.8\text{--}1.2$ (überlagerte $m/8$ CH_3), 1.3–1.8 ($m/4$ CH_2), 2.47 ($q/J = 4$ Hz/2 CH_2), 2.49 ($q/J = 4$ Hz/2 CH_2), offenbar noch überlagert mit Signalen von 4 CH , 3.51/4.07 (AB-System, $J_{AB} = 8$ Hz/ H_2C-15 von *tct*), 3.79 (s /H₂C-15 von *ttt*), 5.00 (s /HC-5 von *ttt*), 5.05 (s /HC-5 von *tct*), 5.61 (s /HC-10 und HC-20 von *ttt*), 5.64 (s /HC-10 und HC-20 von *tct*), 7.92 (s /verbreitert/3 NH). – ¹³C-NMR [a] ($CDCl_3$): $\delta = 10.66/10.91/11.05/11.45$ ($4q/j_2$ 2mal $2CH_3$ von *ttt* und *tct*), 16.64 ($q/2$ CH_3), 16.70 ($q/2$ CH_3), 17.57 ($t/2$ CH_2), 17.71 ($t/2$ CH_2), 22.40 ($t/C-15$), 27.18 ($t/2$ CH_2 von *ttt*), 27.42 ($t/2$ CH_2 von *tct*), 28.94 ($t/2$ CH_2), 47.07/52.15 (2d/2mal $2CH$ von *ttt*), 48.07/53.07 (2d/2mal $2CH$ von *tct*), 87.91 ($d/C-5$ von *ttt*), 88.46 ($d/C-5$ von *tct*), 96.16 ($d/C-10$ und $C-20$ von *ttt*), 96.64 ($d/C-10$ und $C-20$ von *tct*), 120.26 ($s/2$ C), 121.10/121.39 (2s/je 2 C von *ttt*/*tct*), 123.39 ($s/2$ C), 125.20 ($s/2$ C), 148.18 ($s/2$ C von *tct*), 148.43 ($s/2$ C von *ttt*), 167.50 ($s/2$ C) [c]

[a] Wenn die Angabe „*ttt*“ oder „*tct*“ fehlt, stimmen die NMR-Signale beider Isomere überein. [b] UV/VIS-Spektrum überlagert durch (schwache) Signale von ca. 1 Mol-% (2); vgl. Spektrum von (10) in [7]. [c] Die *ttt*/*tct*-Zuordnung der NMR-Signale von (2) und (3) ist aus den Intensitätsanteilen des Singulett/Doppeleddritt-¹H-NMR-Signalpaars der Methylengruppe H_2C-15 eines (1:2)-Gemisches von *ttt*/*tct*-(3) abgeleitet.



Schema 2 [12]. a: 1.0 (1) [5] ($2.7 \cdot 10^{-3} M$) in Xylol + 1.2 $CoCl_2$ (wasserfrei) + 4 CH_3COOH + 1.0 $(C_2H_5)_3N$ evak. Rohr, 145 °C, 6 d. – b: CF_3COOH , ca. 0.5 h, ca. 20 °C evak. Rohr. – c: H_2/Pt auf Kohle (5%) Ethylacetat, ca. 20 °C (Ausb. 70%). – d: in Pyridin/Essigsäure (1:1), 60 °C, 40 h, unter N_2 . – e: Natrium in Isoamylalkohol, 160 °C, unter Argon, Dekomplexierung des Rohprodukts mit conc. HCl unter Argon [11].

Reaktionsprodukt nach konsequent anaerobe Aufarbeitung laut ¹H-NMR-Spektrum zu über 98% aus Octaethylporphyrinogen (1). Präparativ haben wir aus einem solchen Tautomerisierungsexperiment das hochempfindliche (1) kristallin und instrumentalanalytisch einheitlich in guter Ausbeute isoliert.

Unsere Ergebnisse bedeuten, daß das Gleichgewicht zwischen 5,10,15,20,21,23-Hexahydroporphyrinen („Porphyrinogenen“) (1) mit tetrapyrrolischer Chromophorstruktur und den tautomeren 2,3,7,8,15,23-Hexahydroporphyrinen (3) mit hemicorrinoid-dipyrolicher Struktur auf der Seite der Porphyrinogene liegt^[14] und daß Metall-Ionen diesen Gleichgewichtstrend umzukehren vermögen. Im Zusammenhang mit der hier beschriebenen Porphyrinogen → Isobakteriochlorin-Umwandlung^[15] durch Cobalt(II)-Ionen ist der Befund von *Eisner*^[11b] sowie *Shul'ga* et al.^[16] wichtig, wonach bei der Tetramerisierung von 2-(Dimethylaminomethyl)-pyrrol durch Grignard-Reagentien u. a. ebenfalls der Strukturtyp des Isobakteriochlorins entsteht.

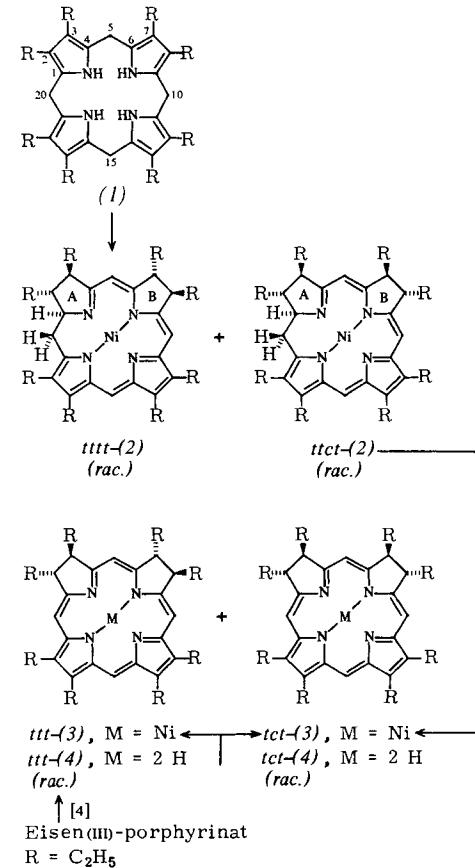
Eingegangen am 29. Oktober 1979 [Z 388 a]

- [1] A. Eschenmoser, Chem. Soc. Rev. 5, 377 (1976); Recordings Leermaker Symposium, April 1977, Wesleyan University; Jahrb. Akad. Wiss. Göttingen 1977, 29; vgl. auch K. Decker, K. Jungermann, R. K. Thauer, Angew. Chem. 82, 153 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 138 (1970); N. H. Georgopapadakou, A. I. Scott, J. Theor. Biol. 69, 381 (1977); A. Eschenmoser in [2], S. 89–117.
- [2] Vgl. die Vorträge von G. Müller, A. R. Battersby, A. I. Scott in B. J. Zagalaik: Vitamin B₁₂ and Intrinsic Factor, Proceedings of the 3rd European Symposium, Zürich, de Gruyter, Berlin 1979, S. 280, 217, 247.
- [3] J. E. Johansen, Ch. Angst, Ch. Kratky, A. Eschenmoser, Angew. Chem. 92, 141 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 2 (1980).
- [4] Alle Umsetzungen (inklusive Aufarbeitungen und chromatographische Reinigungen) unter N₂ in einer „Dry-Box“, O₂-Gehalt ca. 5 ppm (Modell Dri-lab DL 001-S-P/DriTrain HE-493; Vacuum Atmospheres Corporation, Hawthorne, Calif., USA).
- [5] Hergestellt durch katalytische Hydrierung von Octaethylporphyrin mit Platin in Eisessig; vgl. H. Fischer, W. Zerweck, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 137, 242 (1924); H. Budzikiewicz, R. Pesch, Org. Mass. Spectrom. 11, 821 (1976). Für Octaethylporphyrin danken wir Prof. H. H. Inhoffen, TU Braunschweig.
- [6] Beispiel eines VIS-Spektrums einer solchen Reaktionslösung in Benzol: $\lambda_{\text{max}} = 611$ (ε relativ = 0.62) (Chlorinat), 586 (0.92) (Isobakteriochlorinat), 550 (0.31), 518 (0.22), 490 nm (0.23). UV/VIS-Spektren eines Cobalt(II)-isobakteriochlorinats vgl. [7], eines Cobalt(II)-chlorinats vgl. A. W. Johnson, I. T. Kay, J. Chem. Soc. 1960, 2979.
- [7] P. Naab, R. Lattmann, Ch. Angst, A. Eschenmoser, Angew. Chem. 92, 143 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 2 (1980).
- [8] Das in Ether/Methanol schwerlösliche Chloringemisch wurde durch Kristallisation aus dem Rohprodukt abgetrennt, durch HPLC (Alox neutral, Pentan/Dimethoxyethan/Triethylamin 1000:30:15, ohne Luftausschluß) in einheitliche (kristalline) Diastereomere zerlegt und durch UV/VIS, ¹H- und ¹³C-NMR, MS sowie IR mit Vergleichsprodukten (hergestellt in Anlehnung an [11a]) identifiziert.
- [9] Alox neutral, Pentan/Dimethoxyethan/Triethylamin 2000:30:15.
- [10] Durch wiederholte Kristallisation aus Ether/Methanol läßt sich *tct*-(2) weitgehend anreichern; HPLC-chromatographisch sind die Nickel(II)-Komplexe von (2) leicht trennbar (Arbeiten von J. E. Johansen an nach [11a] gewonnenem Material, vgl. [3]).
- [11] a) H. H. Inhoffen, J. W. Buchler, R. Thomas, Tetrahedron Lett. 1969, 1141, 1145; R. Thomas, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1967; b) U. Eisner, J. Chem. Soc. 1957, 3461; c) R. Bonnett, I. A. D. Gale, G. F. Stephenson, ibid. C 1967, 1168.
- [12] Experimentelle Details siehe Ch. Angst, geplante Dissertation, ETH Zürich 1980.
- [13] Damit ist auch nachgewiesen, daß das in [11] beschriebene kristallisierte „Octaethyl-isobakteriochlorin“ ein (ca. 1:1)-Gemisch der *ttt*- und *tct*-Diastereomere war. Indirekt ist die Konfigurations-Zuordnung auch röntgenanalytisch gestützt (vgl. [3]).
- [14] Vgl. dazu, daß (1) in CH₃COOD ohne anderweitige konstitutionelle Veränderung an den vier *meso*-Methylengruppen leicht deuteriert wird; H. H. Whitlock Jr., D. H. Buchanan, Tetrahedron Lett. 1969, 3711.
- [15] Die gleichzeitige Bisdehydrierung kommt vermutlich durch Disproportionierung zustande, vgl. [7].
- [16] G. D. Egorova, K. N. Solov'ev, A. M. Shul'ga, Zh. Obshch. Khim. 37, 357 (1967); J. Gen. Chem. USSR 37, 333 (1967).

1,2,3,7,8,20-Hexahydroporphyrin, ein sich leicht bildendes, zu Porphyrinogen isomeres Ligandsystem^[**]

Von Jon Eiill Johansen, Christof Angst, Christoph Kratky und Albert Eschenmoser^[1]

Setzt man Octaethylporphyrinogen (1) in unpolarem Medium unter Sauerstoffausschluß und tautomerisierungsfördernden Bedingungen mit Nickel(II)-Salzen um, so ist das Reaktionsbild anders als in Gegenwart von Cobalt(II)-Salzen^[11]. Hauptprodukte der Umsetzung in hoher Verdünnung sind diastereomere Nickel(II)-Komplexe (2) eines bisher nicht erkannten, hemicorrinoid-pyrromethenischen Ligandsystems, des Octaethyl-1,2,3,7,8,20-hexahydroporphyrins; es ist ein Protomer des Octaethyl-porphyrinogens (Ausbeute bis 90%, siehe Schema 1). Bei höheren Eduktkonzentrationen (10⁻³ statt 10⁻⁴ M) entstehen je etwa 45% an (2) und einer Fraktion von (diastereomeren) Nickel(II)-isobakteriochlorinaten (3), darüber hinaus ca. 5% an Nickel(II)-chlorinaten



Schema 1. Experimentelle Details siehe [6]. (1) → (2): 1.0 (1) (ca. 10⁻⁴ M), 7.3 Ni(OAc)₂ · 4H₂O in *p*-Xylo, 2 Vol.-% AcOH/(C₂H₅)₃N (4:1), 140°C im evakuierten Rohr, 15–21 h (vgl. auch [2]). – (2) → (3): *tct*-(2) in Hexan, DDQ in Diethylether, ca. –10°C, Reaktion verfolgt durch UV/VIS [Ausb. 60% *tct*-(3) nebst 20% Edukt und 6% Chlorinat]. – (4) → (3): 1.0 *ttt*/*tct*-(3) (3:2) [4b, 1], 3.7 Ni(OAc)₂ · 4H₂O, in Ethanol, 70°C, evakuiertes Rohr (Ausb. 96%), HPLC-Trennung [3] von *ttt*-(3) und *tct*-(3).

- [*] Prof. Dr. A. Eschenmoser, Dr. J. E. Johansen, dipl. Naturwiss. ETH Ch. Angst, Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz) Dr. Ch. Kratky, Institut für Physikalische Chemie der Universität Heinrichstrasse 28, A-8010 Graz (Österreich)

[**] Chemie der Hexahydroporphyrine, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Ch. K. dankt dem Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 3763) und der Österreichischen Akademie der Wissenschaften. – 1. Mitteilung: [1].