

Reaktionsprodukt nach konsequent anaerober Aufarbeitung laut  $^1\text{H}$ -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-dipyrrolischer Struktur auf der Seite der Porphyrinogene liegt<sup>[14]</sup> und daß Metall-Ionen diesen Gleichgewichtstrend umzukehren vermögen. Im Zusammenhang mit der hier beschriebenen Porphyrinogen  $\rightarrow$  Isobakteriochlorin-Umwandlung<sup>[15]</sup> durch Cobalt(II)-Ionen ist der Befund von *Eisner*<sup>[11b]</sup> sowie *Shul'ga* et al.<sup>[16]</sup> wichtig, wonach bei der Tetramerisierung von 2-(Dimethylaminomethyl)-pyrrol durch Grignard-Reagentien u. a. ebenfalls der Strukturtyp des Isobakteriochlorins entsteht.

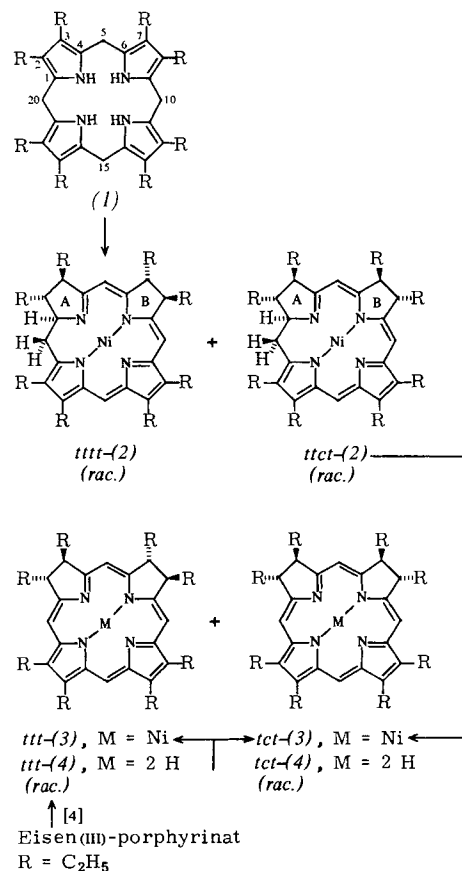
Eingegangen am 29. Oktober 1979 [Z 388 a]

- [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. Zagalak: Vitamin B<sub>12</sub> und 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 N<sub>2</sub> in einer „Dry-Box“; O<sub>2</sub>-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 ( $\epsilon$  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,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS sowie IR mit Vergleichsprodukten (hergestellt in Ablehnung 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; HPL-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 CH<sub>3</sub>COOD 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<sup>[\*\*]</sup>

Von Jon Eigill Johansen, Christof Angst, Christoph Kratky und Albert Eschenmoser<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>. 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  $10^{-4}\text{M}$ ) 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)  $\rightarrow$  (2): 1.0 (1) (ca.  $10^{-4}\text{M}$ ), 7.3 Ni(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O in *p*-Xylol, 2 Vol.-% AcOH/(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N (4:1), 140 °C im evakuierten Rohr, 15–21 h (vgl. auch [2]). – (2)  $\rightarrow$  (3): *ttct*-(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)  $\rightarrow$  (3): 1.0 *ttt*/*tct*-(3) (3:2) [4b, 1], 3.7 Ni(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, 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, Universitätsstrasse 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].

und Spuren an Nickel(II)-octaethyl-bakteriochlorinaten (ca. 1%)<sup>[2]</sup> (Schema 1).

Gemische der stereoisomeren Nickel(II)-hexahydorphyrinate (2) sind durch Säulenchromatographie an Silicagel von Nebenprodukten leicht abtrennbar und können durch HPLC<sup>[3]</sup> in die beiden kristallinen Hauptkomponenten *tttt*-(2) und *ttct*-(2) zerlegt werden. Das HPL-chromatographisch rascher laufende Isomer *ttct*-(2) ergibt bei Dehydrierung mit DDQ in Hexan/Ether das kristalline Nickel(II)-isobakteriochlorinat *tct*-(3), dessen Konfiguration sich aus den Befunden in <sup>[1]</sup> herleiten läßt. Das Gemisch der Nickel(II)-Komplexe (3) aus dem dort beschriebenen Cokristallisat *ttt/tct*-(4) (vgl. <sup>[1,4b]</sup>) ist HPL-chromatographisch im Unterschied zu den freien Liganden (4) leicht trennbar; der rascher laufende Nickel(II)-Komplex hat die Konfiguration *tct*<sup>[5]</sup> und ist mit dem Dehydrierungsprodukt von *ttct*-(2) identisch (HPLC, <sup>1</sup>H-NMR, UV/VIS, MS).

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der am Grazer Laboratorium durchgeführten Röntgen-Strukturanalysen von *tttt*-(2) und *ttct*-(2). Sie bestätigen die spektroskopisch abgeleitete Konstitution<sup>[7]</sup> und erbringen die vollständige Konfigurationszuordnung der beiden Isomere<sup>[8]</sup>; darüber hinaus decken sie das bemerkenswerte Phänomen einer konformationellen Kopplung der Ringe A und B auf (offenbar über das koordinierte Nickel(II)-Ion): Die beiden Ethylgruppen am Ring B des *tttt*-Isomers besitzen quasi-diaxiale Konformation. Bestünde keine Kopplung der Konformation des Rings A mit jener des Rings B, so würden die Ring-B-Ethylgruppen von *tttt*-(2) die quasi-äquatoriale, oder dann jene des *ttct*-Isomers ebenfalls die quasi-diaxiale Konformation einnehmen<sup>[9]</sup>.

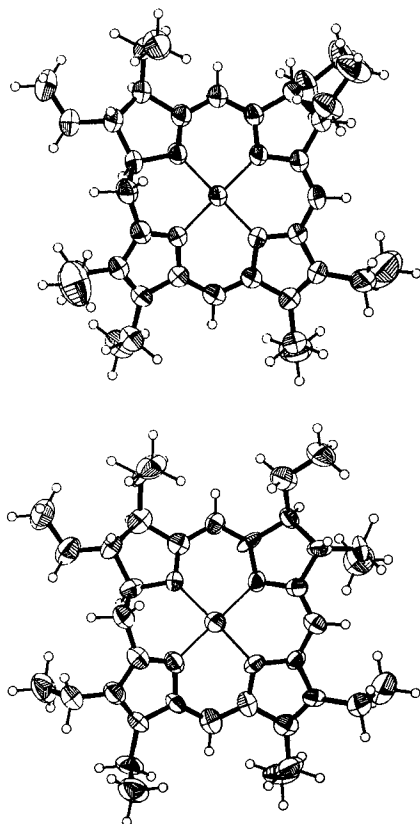
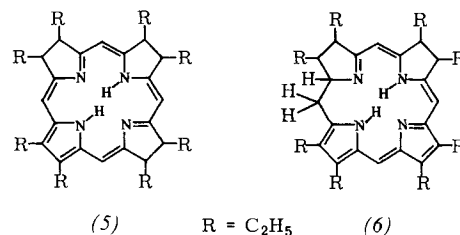


Abb. 1. ORTEP-Zeichnungen der Moleküle *tttt*-(2) (oben) und *ttct*-(2) (unten) im Kristall. *tttt*-(2): triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.485$ ,  $b = 11.702$ ,  $c = 13.376$  Å,  $\alpha = 72.06$ ,  $\beta = 76.92$ ,  $\gamma = 73.28^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $d_x = 1.23$  g cm<sup>-3</sup>; 4234 Reflexe verfeinert,  $R = 0.08$ . *ttct*-(2): triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.853$ ,  $b = 12.856$ ,  $c = 13.021$  Å,  $\alpha = 118.81$ ,  $\beta = 98.5$ ,  $\gamma = 100.44$ ,  $Z = 2$ ,  $d_x = 1.21$  g cm<sup>-3</sup>; 4869 Reflexe verfeinert,  $R = 0.058$ . Vollständige Beschreibung der Kristallstrukturen siehe Ch. Kratky, Mnatsh. Chem., im Druck.

Bei der Nacharbeitung der klassischen Versuche von Eisner<sup>[4a]</sup> (Reduktion von Eisen(III)-octaethylchlorinat mit Natrium und Isoamylalkohol zu Hydroporphyrinen) ergab das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[6]</sup>, daß das „Hexahydroderivat“ nicht wie ursprünglich angenommen<sup>[4a]</sup> dem Strukturtyp (5) (vgl. Schema 2) angehört, sondern ein Gemisch von vier diastereomeren Hexahydorphyrinen vom Typ (6) ist<sup>[10]</sup>.



Schema 2.

Die chemische Umwandlung des Strukturtyps des Porphyrinogens [vgl. (1)] durch Tautomerisierung, Komplexbildung und Disproportionierung führt ebenso wie Reduktionen von Porphyrinkomplexen<sup>[4,11]</sup> bevorzugt zu Chromophorsystemen, die in den biologisch funktionellen hydroporphinoiden Cofaktoren vorkommen. Im Hinblick auf die Entdeckung des Sirohydrochlorins<sup>[12]</sup> ist von Interesse, daß sich auf der Tetrahydorphyrinstufe der Chromophortyp des Isobakteriochlorins chemisch besonders leicht bildet<sup>[11]</sup>. Als Ausnahmen sind (zur Zeit noch?) die Strukturtypen des 1,2,3,7,8,20-Hexahydorphyrins (6) und des Corrins zu betrachten: Ersterer ist anscheinend sowohl kinetisch als auch thermodynamisch begünstigt, wurde jedoch bisher in der Natur nicht angetroffen; beim Corrinsystem fehlt noch der experimentelle Nachweis, daß es sich durch einfache Tautomerisierungs- und Komplexbildungsprozesse aus dem Strukturtyp der Porphyrinogene bilden kann.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen *tttt*-(2), *ttct*-(2), *ttt*-(3) und *tct*-(3). Experimentelle Details siehe [6]. *ttct*: Methylengruppe mit C-20 an C-1 und R an C-2 *trans*-ständig, usw.

*ttct*-(2): Dunkelgrüne Würfel (enthält 3% *tct*-(3), HPLC [3]). – UV/VIS (Hexan, grün):  $\lambda_{\max} = 264$  (lg  $\epsilon = 4.24$ ), 300 (4.18), 370 sh (4.18), 381 (4.43), 407 sh (4.16), 440 (4.10), 465 sh (3.76), 550 sh (3.65), 591 (4.15), 642 nm (4.54). – MS:  $m/e = 596$  (100%,  $M^+$ , <sup>58</sup>Ni) + Isotopenpeaks, 581 (4%,  $M^+ - CH_3$ ), usw. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.8$ –2.0 (Signalhaufen/32 H/8 CH<sub>3</sub> + 4 CH<sub>2</sub>), 2.15–2.75 (10 H/4 CH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>C-20), 4.12 (m/HC-1?), 5.13 (s/HC-5), 5.69 (s/HC-10), 6.68 (s/HC-15). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 11.28/11.38/12.65$  (3q/4CH<sub>3</sub>), 15.82 (q/4CH<sub>3</sub>), 17.21/17.67/17.99/18.06 (4t/4CH<sub>2</sub>), 25.90/28.27/28.55/28.65 (4t/4CH<sub>2</sub>), 36.31 (t/C-20), 47.73/50.01/51.65/55.73 (4d/4CH), 69.74 (d/C-1), 92.33/93.14 (2d/C-5, 10), 113.46 (d/C-15), 126.53/130.01/130.65/133.83/136.22/143.29/149.13/152.62/157.97/167.07/167.37 (11s/11C)

Die spektroskopischen Daten von *tttt*-(2) (dunkelgrüne Plättchen, enthält 6% *ttt*-(3) (HPLC) [3]) zeigen gegenüber denjenigen von *ttct*-(2) folgende charakteristische Abweichungen: UV (Hexan):  $\lambda_{\max} = 634$  nm (lg  $\epsilon = 4.45$ ). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.0$ –3.3 (m/HC-20?), 3.4–3.7 (m/HC-1), 5.18 (s/HC-5), 5.80 (s/HC-10), 6.83 (s/HC-15). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 33.93$  (t/C-20), 89.74/93.81 (2d/C-5, 10)

*tct*-(3): Dunkelblaue Nadeln. – UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, violettblau):  $\lambda_{\max} = 281$  (lg  $\epsilon = 4.14$ ), 293 sh (4.09), 365 sh (4.55), 386 (4.71), 518 (3.22), 548 (4.03), 593 nm (4.75). – MS:  $m/e = 594$  (100%,  $M^+$ , <sup>58</sup>Ni) + Isotopenpeaks, usw. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.86$  (t/J = 4 Hz/2 CH<sub>3</sub>), 0.91 (t/J = 4 Hz/2 CH<sub>3</sub>), 1.37/1.45 (2t/J = 4 Hz/4 CH<sub>3</sub>, teilweise überlagert von Signalen von 4 CH<sub>2</sub>), 3.26 (q/J = 4 Hz/4 CH<sub>2</sub>, teilweise überlagert von Signalen von 4 CH), 6.58 (s/HC-5), 7.30 (2s/HC-10, 20), 8.34 (s/HC-15). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.78/11.50$  (2q/4CH<sub>3</sub>), 17.26/18.00 (2q/4CH<sub>3</sub>), 18.63/18.93 (2t/4CH<sub>2</sub>), 27.13/28.57 (2t/4CH<sub>2</sub>), 52.37/54.82 (2d/4CH), 91.24 (d/C-5), 95.61 (d/C-10, 20), 106.11 (d/C-15), 132.37 (s/4C), 139.99/142.42/150.49/161.55 (4s/8C)

Charakteristische Abweichungen von *ttt*-(3) gegenüber *tct*-(3): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.7$ –2.1 (m/4CH<sub>2</sub>), 3.13/3.25 (2q/J = 4 Hz/4CH<sub>2</sub>), 2.3–2.6 (m/4CH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 27.27/27.10$  (2t/4CH<sub>2</sub>), 50.12/52.95 (2d/4CH)

Eingegangen am 29. Oktober 1979 [Z 388 b]

- [1] Ch. Angst, M. Kajiwaru, E. Zass, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 92, 139 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Nr. 2 (1980).
- [2] Der Anteil an (3), Ni<sup>II</sup>-Bakteriochlorinaten und -Chlorinaten wurde UV/VIS-spektroskopisch nach chromatographischer Abtrennung von (2) bestimmt. Charakterisierung der Ni<sup>II</sup>-7,8,17,18-Tetrahydroporphyrinat-Hauptfraktion (= Ni<sup>II</sup>-Bakteriochlorinat) nach säulenchromatographischer Abtrennung (Silicagel, Hexan/Benzol/Triethylamin 140:20:3.2) und HPLC-Auftrennung [3] in drei Fraktionen (ca. 6:3:1): UV/VIS (Pentan/Triethylamin, 1000:1):  $\lambda_{\max} = 743$  ( $\epsilon$  relativ = 100), 707 (12), 680 (6), 508 (4), 520 (4), 390 (74), 327 nm (48); MS:  $m/e = 597$  (19%), 596 (44), 595 (43), 594 (100,  $M^+$ ), 592 (28). Ein UV/VIS-Experiment (von HPLC) mit 2-Chlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon führte in Sekunden zum Spektrum eines Ni<sup>II</sup>-Chlorinats und in Minuten zu jenem des Ni<sup>II</sup>-Porphyrinats.
- [3] Stationäre Phase: Merck Alox T, 12  $\mu$ m; mobile Phase: Pentan/Triethylamin 1000:1; siehe E. Walter, J. Schreiber, E. Zass, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 62, 899 (1979).
- [4] a) U. Eisner, *J. Chem. Soc.* 1957, 3461; b) H. H. Inhoffen, J. W. Buchler, R. Thomas, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1141.
- [5] Durch elfmaliges Umkristallisieren aus Ether/Methanol auf 97% angereichertes *tct*-(4) [1, 4] wurde in den Nickel(II)-Komplex umgewandelt und dieser durch UV/VIS sowie HPLC [3] mit rascher laufendem Isomer von (3) identifiziert.
- [6] Ch. Angst, geplante Dissertation, ETH Zürich 1980.
- [7] Vgl. P. Naab, R. Lattmann, Ch. Angst, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 92, 143 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Nr. 2 (1980).
- [8] Die Diastereomere *tttt*-(2) und *ttct*-(2) dürften von den 16 möglichen Isomeren die thermodynamisch stabilsten sein (vgl. auch [9]). Im Isomerengemisch (2) der Umsetzung (1)  $\rightarrow$  (2) wurde HPL-chromatographisch ein drittes Isomer (?) (ca. 1%) beobachtet.
- [9] Nach orientierenden Versuchen läßt sich *tttt*-(2) zu über 50% in *ttct*-(2) epimerisieren; letzteres wird unter gleichen Bedingungen nur wenig umgesetzt (Kalium-*tert*-butoxid in Tetrahydrofuran, Raumtemperatur).
- [10] Eine nach [4a] mit modifizierter Aufarbeitung gewonnene und durch HPLC (Silicagel, Hexan/Triethylamin/Dimethoxyethan 200:1:1) isolierte (nicht kristalline) Fraktion des Eisnerschen „Hexahydroporphyrins“ (Ausb. 20%) zeigte: MS sowie FD-MS:  $M^+$  bei 540 (100%), UV/VIS (Hexan):  $\lambda_{\max} = 340$  sh ( $\epsilon$  relativ = 1.10), 355 (1.43), 374 (1.21), 444 (0.15), 486 sh (0.27), 520 (0.51), 553 (0.68), 630 (0.21), 667 nm sh (0.17); <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): drei Vinylproton-Signalgruppen um  $\delta = 4.75/5.30/6.55$  mit je vier (durch Entkopplung nicht beeinflussbaren) Signalen, vier Diastereomeren entsprechend. UV/VIS-Spektrum nach Einbau von Ni<sup>II</sup> (Ni(OAc)<sub>2</sub> in Ethanol, 60 °C) praktisch identisch mit Spektrum von *ttct*-(2) (vgl. Tabelle 1 und [6]).
- [11] G. R. Seely, K. Talmadge, *Photochem. Photobiol.* 3, 195 (1964); A. N. Sidorov, *Biofizika* 10, 226 (1965); *Biophysics* 10, 250 (1965); A. M. Shul'ga, G. P. Gurinovich, *ibid.* 13, 42 (1968) bzw. 13, 46 (1968); H. W. Whitlock, Jr., R. Hanauer, M. Y. Oester, B. K. Bower, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 7485 (1969); D. G. Whitten, J. C. Yau, F. A. Carroll, *ibid.* 93, 2291 (1971); J. W. Buchler, H. H. Schneehage, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3803; Y. Harel, J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6228 (1978).
- [12] M. J. Murphy, L. M. Siegel, H. Kamin, D. Rosenthal, *J. Biol. Chem.* 248, 2801 (1973); A. R. Battersby, E. McDonald, H.-R. Morris, D. C. Williams, V. Ya. Bykhovskiy, N. I. Zaitseva, V. N. Bukin, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2217; A. I. Scott, A. J. Irwin, L. M. Siegel, J. N. Shoolery, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 316, 7987 (1978); K. H. Bergmann, R. Deeg, K. D. Gneuss, H. P. Kriemler, G. Müller, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 358, 339 (1977).

## Synthese und Umwandlungen des 5-Cyan-2,2,8,8,12,13,17,18-octamethyl-isobakteriochlorins<sup>[\*\*]</sup>

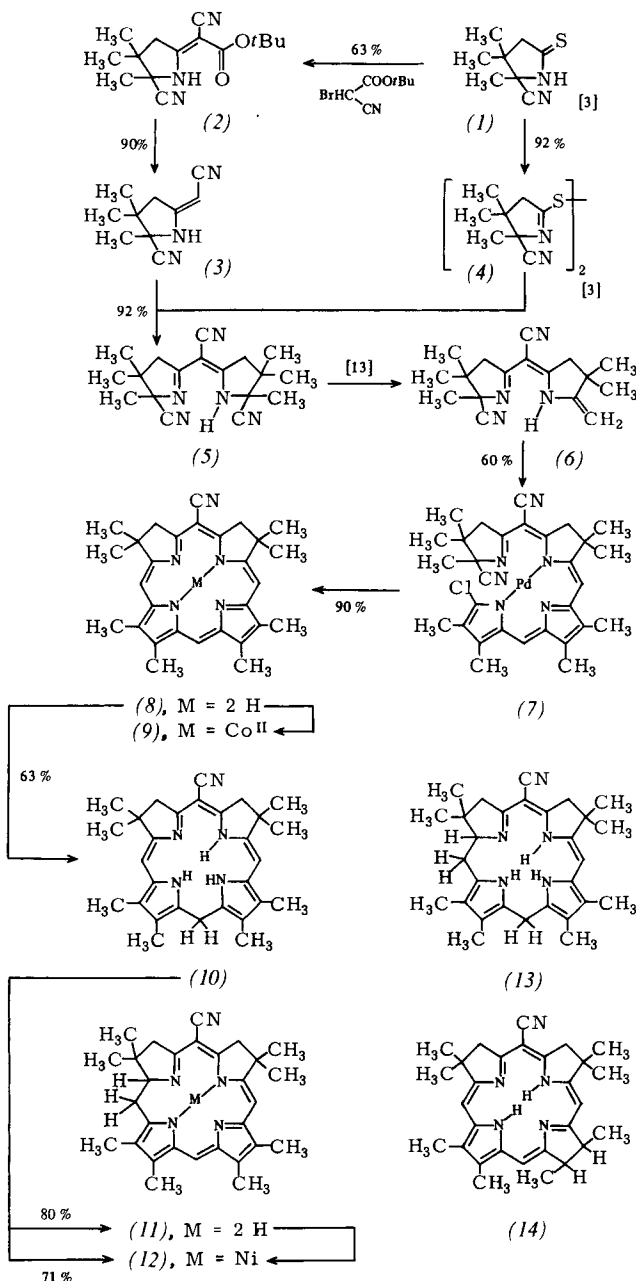
Von Paul Naab, René Lattmann, Christof Angst und Albert Eschenmoser<sup>[\*]</sup>

Die C<sub>2v</sub>-symmetrische Titelverbindung (8) ist eines der Modellsubstrate in unseren Untersuchungen über die anaerobe Chemie der Hexahydroporphyrine. Wir beschreiben die Synthese sowie Umwandlungen von (8), die im Zusammenhang mit den vorstehenden Zuschriften<sup>[1a, b]</sup> von Belang sind.

[\*] Prof. Dr. A. Eschenmoser, dipl. Chem. ETH R. Lattmann, dipl. Naturwiss. ETH Ch. Angst  
Laboratorium für Organische Chemie,  
Eidgenössische Technische Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Dr. P. Naab  
Chemisch-wissenschaftliches Laboratorium, Bayer AG  
D-5600 Wuppertal 1

[\*\*] Chemie der Hexahydroporphyrine, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. P. N. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Ausbildungsstipendium (Postdoktorat ETH 1977–1978). – 2. Mitteilung: [1b].

Die Herstellung von (8) (Schema 1) folgt dem zusammen mit Battersby kürzlich beschriebenen Konzept der gezielten de-novo-Synthese von Isobakteriochlorinen<sup>[1c]</sup>. Die den Templateffekt des Palladium(II)-Ions<sup>[1d]</sup> erfordernde Kondensation der hemicorrinoiden A/B-Komponente (6) mit 5,5'-Dichlor-3,3'-4,4'-tetramethylpyrromethen<sup>[2]</sup> zu (7) sowie die Cyclisierung des intermediären Zink(II)-19,20-*seco*-isobakteriochlorins zu (8) verlaufen hier komplikationslos



Schema 1 [11]. (1)  $\rightarrow$  (2): 1.0 (1) [3] + 1.5 Brom(cyan)essigsäure-*tert*-butylester + 1.2 DBU [12] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT (Entfernung von S mit Hg). – (2)  $\rightarrow$  (3): a) CF<sub>3</sub>COOH, 0 °C; b) Schmelzen der Carbonsäure, 180 °C. – (3)  $\rightarrow$  (5): 1.0 (3) + 1.0 DBU + 1.0 (4) [3] in DMF, RT; dann (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>P in Xylol, 130 °C. – (5)  $\rightarrow$  (6): K-Salz von (5) in Toluol/Acetonitril (15:1), 80 °C [13]. – (6)  $\rightarrow$  (7): 1.0 (6) + 1.4 Pd(OAc)<sub>2</sub> + 2.65 DBU + 1.6 5,5'-Dichlor-3,3'-4,4'-tetramethylpyrromethen [2] in CH<sub>3</sub>CN, 80 °C, HV. – (7)  $\rightarrow$  (8): a) 10 KCN in CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, dann + 20 Zn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; b) 4 *t*BuOK in *t*BuOH, 140 °C, HV, dann CF<sub>3</sub>COOH unter N<sub>2</sub>. – (8)  $\rightarrow$  (9): 5 Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in CH<sub>3</sub>OH/CHCl<sub>3</sub> (1:1), 60 °C, HV (Aufarbeitung mit Benzol/H<sub>2</sub>O unter N<sub>2</sub>). – (8)  $\rightarrow$  (10): 3faches Gewicht Pt/C (5%), H<sub>2</sub>, in CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, RT. – (10)  $\rightarrow$  (11): in HCOOH (entgast), HV, 70 °C, 50 h. – (10)  $\rightarrow$  (12): ca. 7 Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in Benzol + 1 Vol.-% CH<sub>3</sub>COOH/(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N (4:1), 100 °C, HV. – (11)  $\rightarrow$  (12): ca. 5 Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, in CH<sub>3</sub>OH/CHCl<sub>3</sub> (1:1), 60 °C, HV. – (10)  $\rightarrow$  (8) + (13): Xylol + 4 Vol.-% Pyridin/HCOOH (1:1.3), 110 °C, HV (HV bedeutet hier Hochvakuum, geschlossenes Rohr; RT = Raumtemperatur).