

matographisch die Diastereomere trennen. Wir verwendeten deshalb das Diastereomerengemisch (8a) + (8b) [Ausbeute 80% aus (7a) + (7b)] für die Ringschlußreaktion. Auch hier bildete sich das „richtige“ Cyclopeptid (6a) leichter (Ausbeute 67%) als das Diastereomer (6b) (Ausbeute 30%). Die chromatographisch ohne Schwierigkeiten trennbaren Diastereomere (siehe Tabelle 1) wurden nach Entfernung der Boc-Gruppe mit Boc-Isoleucin nach dem DCCD-Verfahren zu (1c) bzw. (1d) verknüpft. Abspaltung der Boc-Gruppe (Trifluoressigsäure, Resorcindimethylether, 3 h, 20 °C) ergab in der *a*-Reihe Dihydro-zizyphrin G (1a) und in der *b*-Reihe das Isomer (1b).

Da die Acylierung mit Boc-Isoleucin nur langsam abläuft, wurde nach Hydrolyse von (1a) eine Aminosäureanalyse durchgeführt, bei der sich neben Prolin und Isoleucin keine Spur Allo-isoleucin nachweisen ließ.

Eingegangen am 29. Mai,
ergänzt am 9. Juni 1980 [Z 699 b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Übersicht: R. Tschesche, E. K. Kaußmann in R. H. F. Manske: *The Alkaloids*. Vol. 15, Academic Press, New York 1975.
- [2] R. Tschesche, I. Khokhar, Ch. Spilles, G. Eckhardt, B. K. Cassels, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2944.
- [3] J. Häusler, U. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 1881.
- [4] U. Schmidt, H. Griesser, A. Lieberknecht, J. Talbiersky, *Angew. Chem.* 93, 271 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, Nr. 3 (1981).
- [5] $[\alpha]_D^{20}$ des aus Zizyphrin G hergestellten Dihydro-zizyphins G = -67 (J. Khokhar, Dissertation, Universität Bonn 1974). Wir danken Dr. Eckhardt für diese Mitteilung. Zizyphrin G und Dihydro-zizyphrin G zum direkten Vergleich mit den Syntheseprodukten standen nicht zur Verfügung.

Gegenseitige Umwandlung der Chromophorsysteme des Porphyrinogens und 2,3,7,8,12,13-Hexahydroporphyrins^[**]

Von Jon Eiggill Johansen, Virginia Piermattei, Christof Angst, Eva Diener, Christoph Kratky und Albert Eschenmoser^[*]

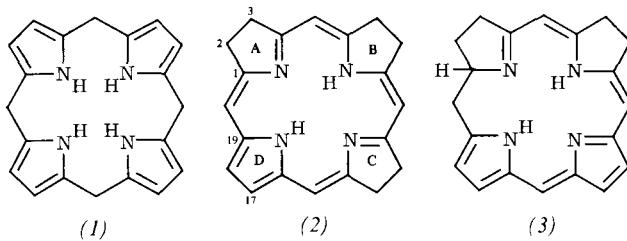
*Professor Hans Herloff Inhoffen
zum 75. Geburtstag gewidmet*

Unsere Suche nach Reaktionsbedingungen für eine nicht-oxidative Isomerisierung des Strukturtyps des Porphyrinogens (1) in das corphinoiden Ligandsystem des 2,3,7,8,12,13-Hexahydroporphyrins (2) führte zunächst nicht zu (2), sondern zum Isomer (3)^[1a,b], in welchem die cyclische Konjugation der Chromophordoppelbindungen unterbrochen ist. Es ist nun erstmals gelungen, ein Porphyrinogen in das bisher kaum bekannte^[2] Ligandsystem (2) umzuwandeln. Dieser Strukturtyp interessiert im Zusammenhang mit der Frage nach dem Ursprung der Corrinstruktur^[1b] und mit dem Problem der kontemporären Corrinbiosynthese^[3].

[*] Prof. Dr. A. Eschenmoser, Dr. J. E. Johansen, Dr. V. Piermattei, dipl. Naturwiss. ETH Ch. Angst, dipl. Naturwiss. ETH E. Diener 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)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, vom Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der Österreichischen Akademie der Wissenschaften unterstützt. Wir danken Professor H. H. Inhoffen für Octaethylporphyrin. Dr. E. Zass danken wir für Mithilfe bei der Fertigstellung des Manuskripts und Dr. J. Schreiber für Beratung bei HPLC-Problemen.



Die zu Nickelkomplexen des Ligantyps (3) führende, strikt anaerobe Tautomerisierung von Octaethylporphyrinogen (4)^[1a] verläuft rascher und ergibt andere Produkte, wenn man anstelle von Triethylamin die Guanidin-Base 1,5,7-Triaza-bicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD)^[4] verwendet. Unter den Bedingungen im Schema 1 bildet (4) ein Gemisch von Nickelkomplexen, das neben didehydrierten Komponenten^[5a] hauptsächlich aus einem Diastereomerengemisch (5) besteht (siehe Tabelle 1). Von den insgesamt sieben nach anaerover Säulenchromatographie an Silicagel HPL-chromatographisch erkennbaren Diastereomeren konnten drei durch HPL-Chromatographie an Silicagel abgetrennt und kristallisiert werden, darunter die Hauptkomponenten *tctcc*-(5)^[5b] und *tctct*-(5)^[5c]. Die Konfigurationszuordnung von *tctct*-(5) ergab sich aus der ¹H-NMR-evidenten Molekülsymmetrie sowie daraus, daß die spontane Didehydrierung an der Luft neben einem Ni²⁺-Bacteriochlorinat (*tcc*-(7), Tabelle 1) nur das bekannte^[1a,d] Ni²⁺-Isobacteriochlorinat *tcl*-(6) liefert. Bei der entsprechenden Didehydrierung von *tctcc*-(5) entsteht dagegen neben dem Hauptprodukt *tct*-(6)^[6] ein neues (demnach nicht *ttt*-konfiguriertes^[1a,d]) Isobacteriochlorinat, dem die Konfiguration *tcc*-(6) zukommen muß. Die Röntgen-Strukturanalyse von *tctcc*-(5) (Abb. 1) offenbart wiederum die besondere Makroring-Deformation, die schon in der isomeren Hexahydroporphyrinat-Reihe^[1a] sowie in der Reihe der Ni²⁺-Isobacteriochlorinate^[1d] angetroffen wurde, und die darauf hindeutet^[7], daß der innere Koordinationsraum der hexa- und tetrahydro-porphinoiden Ligandsysteme für Ionen wie Ni²⁺ zu groß ist.

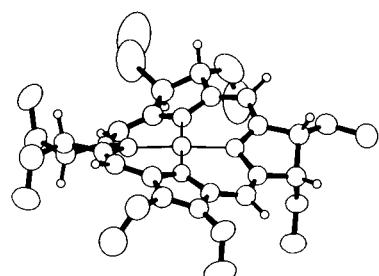
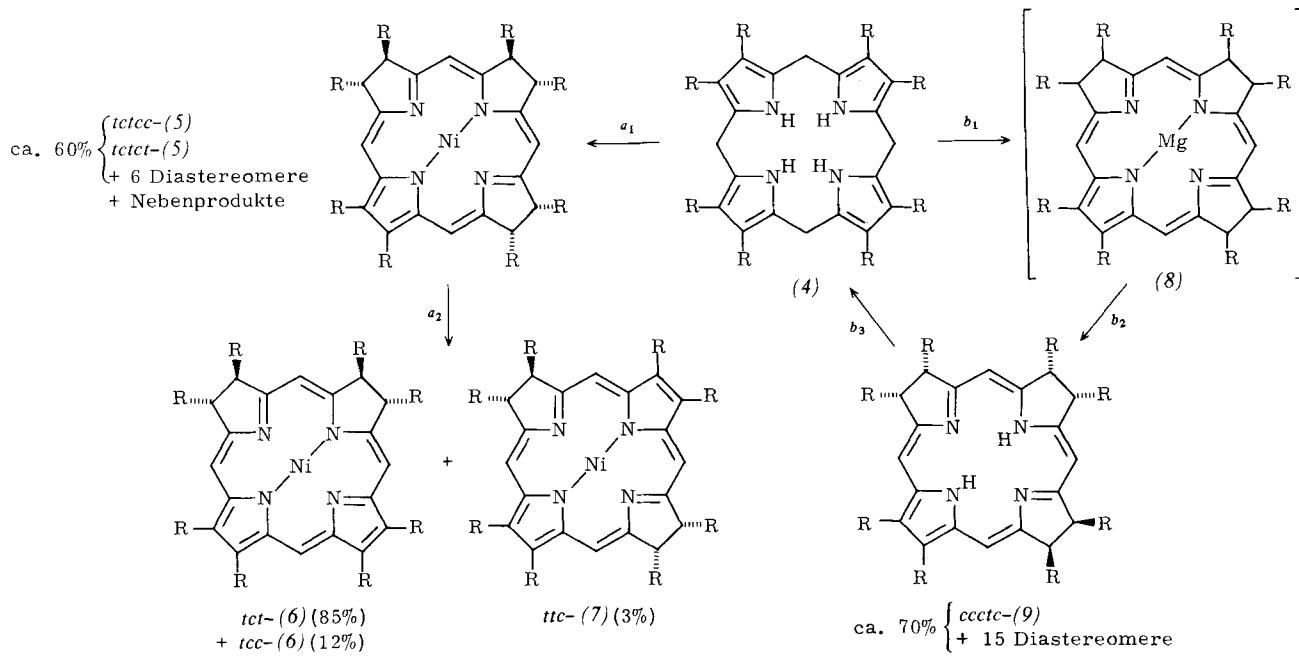


Abb. 1. Struktur von *tctcc*-(5) im Kristall, Projektion schräg zur Ligandebene, Ring D im Vordergrund. Wasserstoffatom-Lagen berechnet, Schwingungsellipsoide der Nicht-Wasserstoff-Atome mit 50% Wahrscheinlichkeit (vgl. auch Tabelle 1 und [1c], Abb. 3).

Unter den Bedingungen, die aus (4) in hoher Ausbeute Nickelkomplexe des Typs (3) erzeugen^[1a] (Triethylamin/Essigsäure (4:1), 140 °C in Xylol), isomerisierte das Diastereomerengemisch (5) nicht zu Komplexen mit Liganden des Typs (3).

Die Porphyrinogen→Corphin-Tautomerisierung wird nicht nur – wie ursprünglich vermutet – durch Übergangsmetall-Ionen wie Ni²⁺ vermittelt, sondern ebenso gut durch Mg²⁺. Dies ermöglicht die Herstellung metallfreier Hexahydroporphyrine des Typs (2) [= (9)]. So führt die Umsetzung von (4) in Gegenwart von Brommagnesium-TBD/TBD unter extremem Sauerstoffausschluß zu einem fast aus-



Schema 1. Anaerobe Tautomerisierung von Octaethylporphyrinogen (4), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, in Gegenwart von 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD) und Ni^{2+} - bzw. Mg^{2+} -Ionen. a_1 : 20 TBD/AcOH (4:1), 1.2 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; *p*-Xylol, 140 °C, 15 min. a_2 : Luft, CH_2Cl_2 , Raumtemperatur. b_1 : 4.7 BrMg-TBD/TBD (2:3); *p*-Xylol, 80 °C, 2.5 h. b_2 : AcOH, Raumtemperatur. b_3 : Pyridin/AcOH (1:1.4), 80 °C, 4d. Eduktmolaritäten: $4.4 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1.6 \cdot 10^{-2}$ M für (4) → (5) bzw. (4) → (8). Konfigurationsangaben: *t* = trans, *c* = cis bezüglich aufeinanderfolgender Konfigurationszentren beginnend mit C-1 (bzw. C-2) im Ring A.

Tabelle 1. Spektroskopische und kristallographische Daten (λ_{\max} [nm], δ -Werte, δ (TMS) = 0) [12].

tctcc-(5): Dunkelgrüne Kristalle aus Ether/Methanol. UV/VIS (Hexan, grün): $\lambda_{\max} = 335$ ($\lg f = 4.18$), 342sh (4.17), 404 (4.13), 500 (3.36), 531 (3.57), 613 (3.77), 669 (4.29). – MS: $m/e = 596$ (100%, M^+ , ^{59}Ni) + Isotopenpeaks. – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.61/0.76/0.83/0.84/0.85/0.99$ (6t/6 CH_3), 1.23–1.53 (Signalhaufen/6 CH_2), 1.55/1.57 (2t/je $J = 7$ Hz/2 CH_3), 1.87/1.98 (2m/2 CH), 2.90–3.10 (Signalhaufen/2 CH_2), 3.16–3.40 (Signalhaufen/4 CH), 6.23/6.29 (2s/H-5,10), 7.29 (s/H-20), 7.43 (s/H-15). – Strukturbestimmung: Triklin, $P\bar{1}$, $a = 11.442(6)$, $b = 12.014(4)$, $c = 13.430(13)$ Å, $\alpha = 102.03(3)$, $\beta = 98.92(2)$, $\gamma = 112.55(2)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_s = 1.237$ g cm^{-3} , 5684 Reflexe verfeinert, $R = 0.097$ (245 Parameter) (vgl. Abb. 1).

ttc-(7): Braungrüne Kristalle aus Ether/Hexan. UV/VIS (Hexan, braungrün): $\lambda_{\max} = 331$ (4.54), 388 (4.75), 469 (3.40), 508 (3.51), 689 (3.64), 715 (3.97), 751 (4.84). – MS: $m/e = 594$ (100%, M^+ , ^{59}Ni) + Isotopenpeaks, 592 (70%, $M^+ \cdot \text{H}_2$) (8) (Reaktionsgemisch der Umwandlung (4) → (8); hauptsächlich (8) enthaltend): UV/VIS (Hexan + Spur Xylol, blau): $\lambda_{\max} = 343\text{sh}$ ($\epsilon_{\text{rel}} = 0.75$), 354 (0.88), 373 (0.56), 392 (0.87), 407 (1.00), 450–570 (≤ 10), 599 (0.28) [a], 651 (0.37), 740 (0.02) (Spuren von Mg-Bacteriochlorinat)

ccctc-(9): Rote Prismen aus Ether/Methanol. $F_p = 167$ °C. – UV/VIS (Benzol, rosa): $\lambda_{\max} = 330\text{sh}$ (4.62), 348 (4.71), 356sh (4.64), 380 (4.54), 450sh (3.64), 477sh (3.88), 504 (4.03), 548 (4.04), 593 (4.08) (vgl. Abb. 3). – MS: $m/e = 540$ (100%, M^+). – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.77/0.79/0.84/0.85$ (4t/je $J = 7$ Hz/2 CH_3), 1.02 (t/je $J = 7$ Hz/2 CH_3), 1.3–2.0 (Signalhaufen/6 CH_2) überlagert durch 1.54 (t/je $J = 7$ Hz/2 CH_3), 2.85–3.05 (Signalhaufen/2 CH_2), 3.1–3.4 (Signalhaufen/6 CH), 5.99/6.05 (2s/2H/H-5,10), 6.47/6.86 (2s, br/2 NH), 7.11 (s/2H/H-15,20). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 11.86/11.99$ (2q/2 CH_3), 12.43/13.05/18.11 (3q/je 2 CH_3), 18.77 (t/2 CH_2), 21.34 (t/4 CH_2), 20.25/20.45 (2t/2 CH_2), 47.23/47.51/52.30 (3d/je 2 CH), 91.00/91.60 (2d/2 CH), 99.70 (d/C-15,20), 125.29/127.87 (2s/je 2C), 151.17/151.56 (2s/2C), 153.45/171.90 (2s/je 2C). – Strukturbestimmung bei -170 °C: Monoklin, $P2_1/c$, $a = 15.086(4)$, $b = 12.419(3)$, $c = 20.086(5)$ Å, $\beta = 123.23(3)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_s = 1.146$ g cm^{-3} , 5252 Reflexe verfeinert, $R = 0.076$ (362 Parameter) (vgl. Abb. 2)

[a] Vermutlich auch Absorption von Isobacteriochlorinat-Komponenten enthaltend.

Schließlich (UV/VIS!) aus Verbindungen des Konstitutions-typs (8) bestehenden Produkt, dessen Komponenten wegen extrem hoher Luftempfindlichkeit (Didehydrierung zu Mg^{2+} -Isobacterio- und -bacteriochlorinaten in Sekunden; UV/VIS) nicht isoliert werden konnten. Durch Dekomplexierung mit Essigsäure und (anaerobe) säulenchromatographische Trennung wurde in über 70% Ausbeute eine Fraktion erhalten, die aus 16 HPL-chromatographisch und

UV/VIS-spektroskopisch erkennbaren Diastereomeren (9) bestand. Wegen der nun deutlich geringeren Luftempfindlichkeit der metallfreien Liganden konnten durch HPL-chromatographische Abtrennung und Kristallisation drei einheitliche Diastereomere isoliert werden. Die Hauptkomponente^[8] entpuppte sich bei der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 2) als das (thermodynamisch keineswegs stabilste!) Diastereomer *ccctc*-(9); Abbildung 3 zeigt das UV/VIS-Spektrum (siehe Tabelle 1).

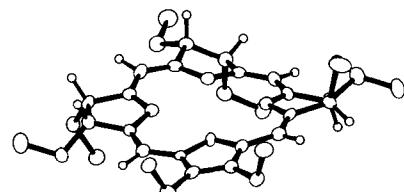


Abbildung 2. Struktur von *ccctc*-(9) im Kristall (vgl. Legende zu Abb. 1).

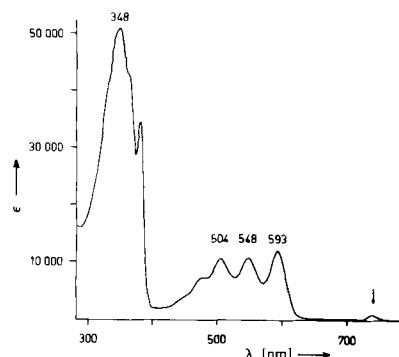


Abbildung 3. UV/VIS-Spektrum von *ccctc*-(9) in Benzol, $c = 17.3 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ (vgl. auch Tabelle 1). Die Absorption um 720 nm (Pfeil) röhrt von einer Spur (<1%) Didehydrierungsprodukt (Bacteriochlorin) her.

Durch tautomerisierende Äquilibrierung in Pyridin-Essigsäure unter striktem Sauerstoffausschluß (vgl. Schema 1),

bildete *ccctc*-(9) [oder die Gesamtfraktion der Diastereomere (9)] neben geringen Mengen an Dehydrierungsprodukten (d. h. UV/VIS-spektroskopisch erkannten Isobacterio- und Bacteriochlorinen) als Hauptprodukt Octaethylporphyrinogen (4) zurück (in 74% Ausbeute kristallin isoliert^[9]). Reines (4) verändert sich unter diesen Bedingungen nicht. Damit ist eine unserer Fragen^[1a,b] beantwortet: *Auf der Oxidationsstufe der Hexahydroporphyrine sind in Gegenwart geeigneter Metall-Ionen Ligandsysteme mit corrinähnlicher Anordnung der Chromophordoppelbindungen thermodynamisch bevorzugt; metallfreie und neutrale Ligandformen sind indessen als tetrapyrrolische Porphyrinogene stabiler^[10].* In diesem Zusammenhang sei an den Kranz der Extra-Methylgruppen an der Peripherie des Ligandsystems der natürlichen Corrinoide erinnert.

Innerhalb der Familie der hydrophosphinoiden Ligandsysteme nimmt der corphinoide^[11a] Strukturtyp (2) [\equiv (9)] eine zentrale Stellung ein; er erweist sich präparativ als direktes Bindeglied zwischen Porphyrinogenen und den Chromophorsystemen des Sirohydrochlorins und Bacteriochlorophylls^[11b]. Wir vermuten, daß es auch Bedingungen gibt, die einen Übergang von (2) [\equiv (9)] in den Strukturtyp der Corrine ermöglichen.

Eingegangen am 14. Januar 1981 [Z 707a]

- [1] a) Ch. Angst, M. Kajiwara, E. Zass, E. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 92, 139 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 140 (1980); J. E. Johansen, Ch. Angst, Ch. Kratky, A. Eschenmoser, *ibid.* 92, 141 (1980) bzw. 19, 141 (1980); b) A. Eschenmoser in B. J. Zagala, W. Friedrich: *Vitamin B₁₂ and Intrinsic Factor* (Proc. 3rd Eur. Symp., Zürich), de Gruyter, Berlin 1979, S. 89–117; c) Ch. Angst, Ch. Kratky, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 93, 275 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, Nr. 3 (1981); d) Ch. Kratky, J. E. Johansen, Ch. Angst, *ibid.* 93, 204 (1981) bzw. 20, 211 (1981).
- [2] Die von U. Eisner (J. Chem. Soc. 1957, 3460) durch Reduktion von Eisen(III)-octaethylchlorinat mit Natrium und Isoamylalkohol gewonnene und als Derivat des Chromophortyps (2) betrachtete Hexahydroporphyrin-Faktion ist nach [1a] (vgl. [12a]) ein Diastereomerengemisch des Chromophortyps (3). Das von G. R. Seely, M. Calvin (J. Chem. Phys. 23, 1068 (1955)) als Derivat von (2) betrachtete Hexahydro-Reduktionsprodukt des Zink(II)-tetraphenylporphyrinats war ungenügend charakterisiert. 3,8,13- oder 3,8,12-Trioxo-Derivate von (2) sind die von H. H. Inhoffen und W. Nolte (Justus Liebigs Ann. Chem. 725, 167 (1969)) beschriebenen „Octaethylgemiporphinonitrketone“. Ein unpubliziertes Palladium(II)-2,2,7,7,12,12,17,18-octaethyl-2,3,7,8,12,13-hexahydroporphyrinat ist von N. Müller und H. H. Inhoffen (vgl. N. Müller, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1969; S. 12–16) durch Reduktion des entsprechenden 3,8,13-Trioxo-Komplexes mit LiAlH₄/ZnCl₂ erhalten und spektroskopisch charakterisiert worden.
- [3] V. Rasetti, A. Pfaltz, Ch. Kratky, A. Eschenmoser, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 78, (1981), im Druck.
- [4] Anlaß zur Verwendung von TBD waren die Erfahrungen in [1c]. Für eine Probe TBD danken wir Dr. R. Schwesinger. Zur Synthese vgl. A. F. McKay, M. E. Kreling, Can. J. Chem. 35, 1438 (1957), F. P. Schmidchen, Chem. Ber. 113, 2175 (1980).
- [5] a) Nebenproduktgemische: ca. 30% Isobacteriochlorinate (6) (UV/VIS), ca. 1% Bacteriochlorinate *ttc*-(7) und *ttt*-(7) (krist., UV/VIS, MS) sowie wenige Proz. Nickelkomplexe des Ligantyps (3) (vgl. [1a]). HPLC: Si 60; Pentan-Triethylamin 500:3; b) zu ca. 30% im Diastereomerengemisch (5) vorhanden; c) zu ca. 15% im Diastereomerengemisch (5) vorhanden und zu ca. 1/3 mit dem *tctc*-Diastereomer des Ligantyps (3) (¹H-NMR [1a]) verunreinigt.
- [6] In *tctc*-(5) ist Ring C mit *cis*-Anordnung der Ethylgruppen leichter dehydrierbar als Ring A mit *trans*-Anordnung. Bei *tctc*-(5) (alle benachbarten Ethylgruppen *trans*) erfolgt die Didehydrierung der Ringe A, B und C ungefähr statistisch.
- [7] Die vier Stickstoffatome und das Nickel-Ion von *tctc*-(5) liegen praktisch in einer Ebene (vgl. auch [1c], Abb. 3).
- [8] Zu 17% im Diastereomerengemisch (9) anwesend. HPLC: Partisil 5; Pentan-Dimethoxyethan-Triethylamin 1000:10:6.
- [9] Von *ccctc*-(9) ausgehend enthält die Mutterlauge des Reaktionsprodukts (HPLC, UV/VIS) noch ca. 1% (9) (nicht Edukt-Diastereomer), ca. 2% Bacteriochlorine und einige Prozent Isobacteriochlorine. Vom Gesamtgemisch der Diastereomere (9) ausgehend wurden neben 71% kristallinem (4) und einigen Proz. Dehydrierungsprodukten noch 17% einer Fraktion isoliert, die zur Hauptsache aus zwei Edukten (9), vermutlich *tctc*-(9) und *tctc*-(9), bestand (HPLC, ¹H-NMR und Dehydrierung zu Isobacteriochlorinen).
- [10] Vgl. auch die quantitative Isomerisierung [1a, b] zweier (diastereomerer) dipyrrolischer Octaethyl-2,3,7,8,15,23-hexahydroporphyrine zu (4), sowie die Deuterierung der *meso*-Stellungen von (4) mit CH₃COOD (H. W. Whitlock, D. A. Buchanan, Tetrahedron Lett. 1969, 3711).
- [11] a) Konstitutionell ist der Chromophor von (9) ein monopyrrolisches Tautomer des Corphin-Chromophors; A. P. Johnson, P. Wehrli, R. Fletcher, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 80, 622 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 623 (1968); P. Müller, S. Farooq, B. Hardeger, W. S. Salmon, A. Eschenmoser, *ibid.* 85, 954 (1973) bzw. 12, 914 (1973); b) vg. auch die Bildung von Bacterio- und Isobacteriochlorin bei der Tetramerisierung von 2-(Dimethylamino)pyrrol durch Grignard-Reagens; G. D. Egorova, K. N. Solov'ev, A. M. Shul'ga, *J. Gen. Chem. USSR* 37, 333 (1967); vgl. auch U. Eisner, R. P. Linstrand, *J. Chem. Soc.* 1955, 3742, 3749.
- [12] Experimentelle Details siehe a) *Ch. Angst*, Dissertation, ETH Zürich, Prom. Nr. 6783, 1981 (im Druck); b) *E. Diener*, Dissertation, ETH Zürich (in Vorbereitung).

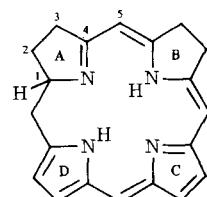
Cyclisierung eines Seco-porphyrinogens zu Nickel(II)-C,D-tetradehydrocorrinaten^[**]

Von Christof Angst, Christoph Kratky und Albert Eschenmoser^[*]

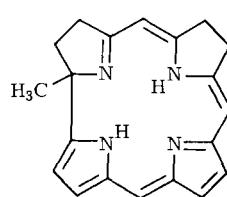
Professor Hans Herloff Inhoffen zum 75. Geburtstag gewidmet

Von den zu Porphyrinogenen isomeren Ligandsystemen der Hexahydroporphyrin-Reihe bildet sich der Strukturtyp (1) auffallend leicht^[1a–c]. Die Unterbrechung der cyclischen Konjugation des Doppelbindungssystems bei C-1 erinnert an den Corrinliganden. Der zu (1) exakt analoge Chromophortyp in der Corrin-Reihe ist das bisher unbekannte Ligandsystem des C,D-Tetradehydro-corrins (2). Wir berichten hier über Experimente, in denen wir Verbindungen dieses Typs^[2] erhalten.

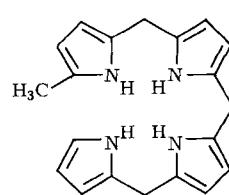
Wir hatten versucht, die beim (Octaethyl-)Porphyrinogen gefundene tautomerisierende Komplexierung^[1a,b,d] auf das nicht-makrocyclische Analogon, d. h. den Strukturtyp eines Seco-porphyrinogens (3) (1-Methyl-bilinogens) zu übertragen, um dadurch möglicherweise direkt zu Komplexen des isomeren D-Didehydro-corrins (4) zu gelangen. Damit war auch die Frage aufgeworfen, ob der oxidative Dihydrobilin \rightarrow Octadehydrocorrinat (A \rightarrow D)-Ringschluß nach A. W.



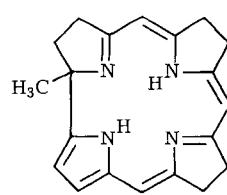
(1)



(2)



(3)



(4)

[*] Prof. Dr. A. Eschenmoser, dipl. Naturwiss. ETH Ch. Angst, Laboratorium für Organische Chemie Eidgössische 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)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, vom Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der Österreichischen Akademie der Wissenschaften unterstützt. Dr. E. Zass danken wir für Mithilfe bei der Fertigstellung des Manuskripts und Dr. J. Schreiber für Beratung bei HPLC-Problemen.