

bildete *ccctc*-(9) [oder die Gesamtfraction 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<sup>[9]</sup>). Reines (4) verändert sich unter diesen Bedingungen nicht. Damit ist eine unserer Fragen<sup>[1a,b]</sup> 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 tetrapyrrolic Porphyrinogene stabiler*<sup>[10]</sup>. In diesem Zusammenhang sei an den Kranz der Extra-Methylgruppen an der Peripherie des Ligandsystems der natürlichen Corrinole erinnert.

Innerhalb der Familie der hydroporphinoiden Ligandsysteme nimmt der corphinoide<sup>[11a]</sup> Strukturtyp (2) [= (9)] eine zentrale Stellung ein; er erweist sich präparativ als direktes Bindeglied zwischen Porphyrinogenen und den Chromophorsystemen des Sirohydrochlorins und Bacteriochlorophylls<sup>[11b]</sup>. Wir vermuten, daß es auch Bedingungen gibt, die einen Übergang von (2) [= (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. Zagalak, W. Friedrich: Vitamin B<sub>12</sub> 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-Fraktion ist nach [1a] (vgl. [12a]) ein Diastereomergemisch 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 „Octaethylgemini-porphintriketone“. 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  $\text{LiAlH}_4/\text{ZnCl}_2$  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. Schmidtchen*, *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 Ligandtyps (3) (vgl. [1a]). HPLC: Si 60; Pentan-Triethylamin 500:3; b) zu ca. 30% im Diastereomergemisch (5) vorhanden; c) zu ca. 15% im Diastereomergemisch (5) vorhanden und zu ca. 1/3 mit dem *ttct*-Diastereomer des Ligandtyps (3) (<sup>1</sup>H-NMR [1a]) verunreinigt.
- [6] In *ttcc*-(5) ist Ring C mit *cis*-Anordnung der Ethylgruppen leichter dehydrierbar als Ring A mit *trans*-Anordnung. Bei *ttct*-(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 *ttcc*-(5) liegen praktisch in einer Ebene (vgl. auch [1c], Abb. 3).
- [8] Zu 17% im Diastereomergemisch (9) anwesend. HPLC: Partisil 5; Pentan-Dimethoxyethan-Triethylamin 1000:10:6.
- [9] Von *ccctc*-(9) ausgehend enthielt die Mutterlauge des Reaktionsprodukts (HPLC, UV/VIS) noch ca. 1% (9) (nicht Edukt-Diastereomer), ca. 2% Bacteriochlorine und einige Prozent Isobacteriochlorine. Vom Gemisch 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 *ttct*-(9) und *ttctt*-(9), bestand (HPLC, <sup>1</sup>H-NMR und Dehydrierung zu Isobacteriochlorinen).
- [10] Vgl. auch die quantitative Isomerisierung [1a, b] zweier (diastereomerer) dipyrrolic Octaethyl-2,3,7,8,15,23-hexahydroporphyrine zu (4), sowie die

Deuterierung der *meso*-Stellungen von (4) mit  $\text{CH}_3\text{COOD}$  (*H. W. Whitlock, D. A. Buchanan*, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3711).

- [11] a) Konstitutionell ist der Chromophor von (9) ein monopyrrolicsches 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. Hardegger, W. S. Salmond, A. Eschenmoser*, *ibid.* 85, 954 (1973) bzw. 12, 914 (1973); b) vgl. 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. Linstead*, *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).

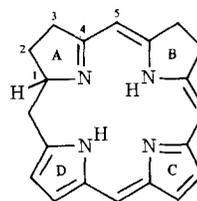
## Cyclisierung eines Seco-porphyrinogens zu Nickel(II)-C,D-tetradehydrocorrinaten<sup>[\*\*]</sup>

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

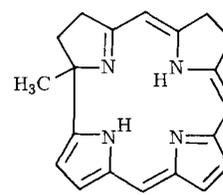
Professor *Hans Herloff Inhoffen*  
zum 75. Geburtstag gewidmet

Von den zu Porphyrinogen isomeren Ligandsystemen der Hexahydroporphyrin-Reihe bildet sich der Strukturtyp (1) auffallend leicht<sup>[1a-c]</sup>. 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<sup>[2]</sup> erhielten.

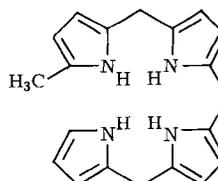
Wir hatten versucht, die beim (Octaethyl-)Porphyrinogen gefundene tautomerisierende Komplexierung<sup>[1a,b,d]</sup> auf das nicht-makrocyclische Analogon, d. h. den Strukturtyp eines Seco-porphyrinogens (3) (1-Methyl-bilinogens) zu übertragen, um dadurch möglicherweise direkt zu Komplexen des isomeren 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.*



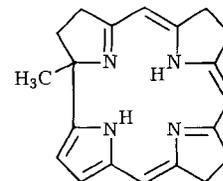
(1)



(2)



(3)



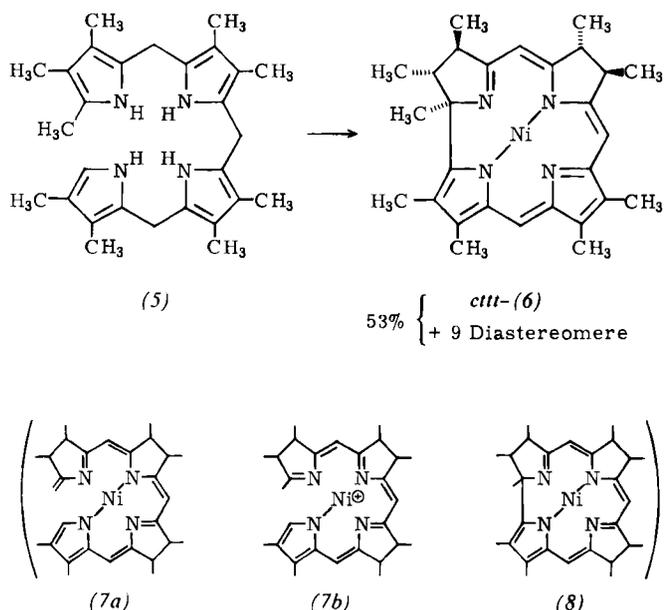
(4)

[\*] Prof. Dr. A. Eschenmoser, dipl. Naturwiss. ETH Ch. Angst,  
Laboratorium für Organische Chemie  
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. Dr. *E. Zass* danken wir für Mithilfe bei der Fertigstellung des Manuskripts und Dr. *J. Schreiber* für Beratung bei HPLC-Problemen.

Johnson et al.<sup>[3]</sup> auch auf der um zwei (bzw. drei) Doppelbindungen ärmeren Oxidationsstufe der Hexahydrobinline (bzw. Didehydrocorrins) auf nicht-oxidativem Wege realisierbar sei<sup>[4]</sup>.

Unter den Bedingungen in Schema 1 bildet sich aus Nona-methyl-bilinogen (5)<sup>[5]</sup> durch Tautomerisierung, Komplexbildung, Cyclisierung und (unerwartet) Didehydrierung ein Diastereomergemisch von *rac*-Ni<sup>2+</sup>-1,2,3,7,8,12,13,17,18-Nonamethyl-12,13,18,19-tetrahydro-[24H]corrinat (6) in respektablem Ausbeute. Nach anaerober Säulenchromatographie des tiefgrünen Reaktionsprodukts an Silicagel (Hexan/Ether (5:1)) wurden HPL-chromatographisch und UV/VIS-spektroskopisch zehn von insgesamt 16 erkennbaren Komponenten der Produktfraktion als diastereomere C,D-Tetrahydrocorrinate (6) identifiziert (Ausbeute 53%); davon konnten acht Diastereomere chromatographisch<sup>[6a]</sup> isoliert und kristallisiert werden. Der Hauptkomponente<sup>[6b]</sup> kommt nach einer Röntgen-Strukturanalyse (vgl. Abb. 1) die (vermutlich thermodynamisch stabilste) Konfiguration *cttt*-(6) zu (siehe Tabelle 1).



Schema 1. Anaerobe Cyclisierung des Seco-porphyrinogens (5) in Gegenwart von 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD) und Ni<sup>2+</sup>-Ionen. 12 TBD/AcOH (4:1), 0,9 Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, *p*-Xylol, 140 °C, 16 h. Eduktmolarität: 1,2 · 10<sup>-2</sup> M.

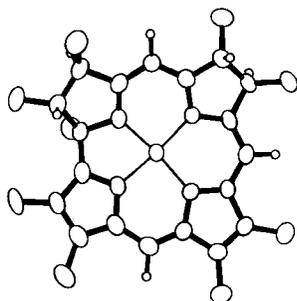
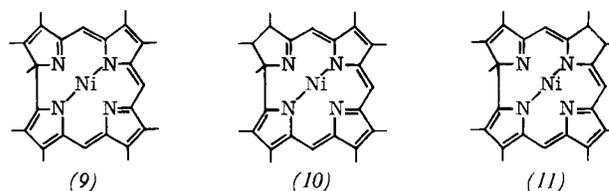


Abb. 1. Struktur von *cttt*-(6) im Kristall. Projektion in die Ebene der Atome N-21, N-22 und N-23; Schwingungsellipsoide der Nicht-Wasserstoff-Atome mit 50% Wahrscheinlichkeit; Wasserstoff-Lagen berechnet (vgl. auch Tabelle 1).

Fünf der sechs HPL-chromatographisch registrierten Nebenproduktfraktionen (vgl. oben) konnten UV/VIS-spektroskopisch konstitutionell wie folgt zugeordnet werden: Eine Fraktion bestand aus dem Ni<sup>2+</sup>-A,B,C,D-Octadehydro-corrinat (9) (ca. 2% des Produktgemisches)<sup>[7]</sup>, je zwei Fraktionen

enthielten den Chromophortyp des B,C,D- (10) (ca. 4%)<sup>[8a]</sup> und des isomeren A,C,D-Hexadehydrocorrins (11) (ca. 12%)<sup>[8b]</sup>. Der D-Didehydro-Chromophor (8)<sup>[1e]</sup> wurde nicht gefunden.

Entscheidend für die Umwandlung (5) → (6) war die Verwendung von 1,5,7-Triaza-bicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD)<sup>[9a]</sup> als Puffer-Partner; andere organische Basen führten zu Gemischen, die überhaupt kein (6) (Triethylamin, vgl.<sup>[1a,b]</sup>) oder nur geringe und nicht reproduzierbar sich bildende Mengen an (6) enthielten (Diazabicycloundecen). Die besondere Eignung von TBD kann nicht allein auf dessen hoher Basizität beruhen, denn der Ersatz von TBD durch *N*-Methyl-TBD<sup>[9b]</sup> führte – *ceteris paribus* – zu geringerer Ausbeute an (6). Eine Versuchsreihe mit über 30 Experimenten<sup>[1c]</sup> ergab, daß die Natur der Produkte in ungewöhnlich hohem Maße von Details der Reaktionsbedingungen abhängt<sup>[10]</sup>.



Der Reaktionsweg von (5) nach (6) braucht keineswegs einheitlich zu sein. Die wohl wahrscheinlichste Version ist eine komplexierende Tautomerisierung des Seco-porphyrinogens (5) zu seco-corrinoiden Zwischenprodukten des Typs (7), die mehrere Möglichkeiten zur Umwandlung in D-Didehydro-corrinate (8) bieten (vgl.<sup>[1d]</sup> sowie die äußerst leichte (A → D)-Cyclisierung eines zu (7a) analogen Nickel-seco-corrins<sup>[1e]</sup>). Die als abschließender Schritt zu postulierende Didehydrierung<sup>[11]</sup> zu (6) dürfte durch die vermutlich beträchtliche konjugative Stabilisierung mitbedingt sein, die mit der Bildung der pyrromethenischen Teilstruktur im C,D-Ringbezirk einhergeht. Auch im hexahydro-porphinoiden Ligandensystem (1) kommt diese Teilstruktur vor.

Die Umwandlung (5) → (6) ist eine weitere experimentelle Variante für das Johnsonsche Prinzip der Synthese corrinoider Strukturen aus tetrapyrrolischen Vorläufern<sup>[3]</sup>.



Abb. 2. Struktur von *cttt*-(6) im Kristall. Projektion senkrecht zur Ebene der Atome N-21, N-22 und N-23; Ring D im Vordergrund (Ligandensystem ohne Substituenten).



Abb. 3. Struktur von *tetcc*-Ni<sup>2+</sup>-2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-2,3,7,8,12,13-hexahydro-porphyrinat im Kristall (vgl. *tetcc*-(5) in [1d]). Gleiche Projektion, gleicher Maßstab wie Abb. 2.

Abbildung 2 zeigt das Molekül *cttt*-(6) (vgl. Abb. 1) in Seitenansicht. Die vier Koordinationszentren und das Metallion sind im wesentlichen koplanar angeordnet; die bei Nickel(II)-Komplexen der Tetrahydro-<sup>[12]</sup> und Hexahydro-porphyrin-Reihe<sup>[1a,d]</sup> beobachtete charakteristische Makroring-Deformation fehlt (zum Vergleich siehe Abb. 3). Diese Beobachtungen bestärken uns in der Vermutung, daß der Koordinationsraum corrinoider Ligandensysteme dem räumlichen Koordinationsoptimum von Übergangsmetall-Ionen wie

Tabelle 1. Spektroskopische und kristallographische Daten ( $\lambda_{\max}$  [nm];  $\delta$ -Werte,  $\delta(\text{TMS})=0$ ; experimentelle Details vgl. [1c]).

*ctt*-**(6)**: Dunkelgrüne Nadeln aus Ether/Hexan. UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max}=379$  (lg  $\epsilon=4.40$ ), 423 (3.94), 489 (3.79), 600sh (3.93), 641 (4.19). - MS:  $m/e=484$  (89%,  $M^+$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ) + Isotopenpeaks, 469 (100%,  $M^+-\text{CH}_3$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ), usw. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=1.19$  (s/ $\text{CH}_3$ ), 1.21/1.38/1.40/1.47 (4d/je  $J=7$  Hz/4  $\text{CH}_3$ ), 2.03 (m/ $\text{CH}$ ), 2.17/2.23/2.26/2.31 (4s/4  $\text{CH}_3$ ), 2.69 (m/ $\text{CH}$ ), 2.85 (m/2  $\text{CH}$ ), 5.28 (s/ $\text{H}-5$ ), 5.99 (s/ $\text{H}-10$ ), 7.04 (s/ $\text{H}-15$ ). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=9.7$  (2q/2  $\text{CH}_3$ ), 10.1/11.3/13.6/15.8/17.3/17.5/21.8 (7q/7  $\text{CH}_3$ ), 45.3/46.8/49.3/50.1 (4d/4  $\text{CH}$ ), 79.5 (s/ $\text{C}-1$ ), 86.7 (d/ $\text{C}-5$ ), 91.2 (d/ $\text{C}-10$ ), 113.2 (d/ $\text{C}-15$ ), 114.8/126.0/127.3/127.5/136.5/137.0/152.1/155.6/158.1/167.7/168.7 (11s/11  $\text{C}$ ). - Strukturbestimmung: Triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a=8.248(3)$ ,  $b=-1.855(3)$ ,  $c=14.700(8)$  Å,  $\alpha=90.42(1)$ ,  $\beta=103.77(1)$ ,  $\gamma=93.60(1)^\circ$ ,  $Z=2$ ,  $d_x=1.159$  g  $\text{cm}^{-3}$ , 4906 Reflexe verfeinert,  $R=0.097$  (298 Parameter) (vgl. Abb. 1 und 2)

$\text{Ni}^{2+}$  näher kommt als der Koordinationsraum hydrophorphaner Ligandsysteme.

Eingegangen am 14. Januar 1981 [Z 707b]

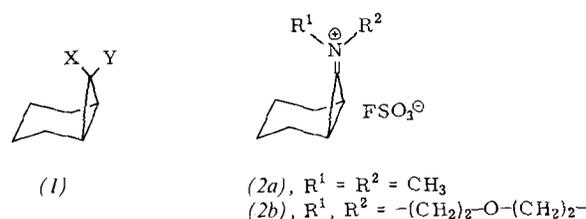
- [1] a) J. E. Johansen, *Ch. Angst, Ch. Kratky, A. Eschenmoser*, *Angew. Chem.* 92, 141 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 141 (1980); b) A. Eschenmoser in B. J. Zagalak, W. Friedrich: Vitamin B<sub>12</sub> and Intrinsic Factor (Proc. 3rd Eur. Symp., Zürich), de Gruyter, Berlin 1979, S. 89; c) *Ch. Angst, Dissertation*, ETH Zürich (Prom. Nr. 6783) 1981 (im Druck); d) J. E. Johansen, V. Piermatte, *Ch. Angst, E. Diener, Ch. Kratky, A. Eschenmoser*, *Angew. Chem.* 93, 273 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, Nr. 3 (1981); e) V. Rasetti, B. Kräutler, A. Pfalz, A. Eschenmoser, *ibid.* 89, 475 (1977), bzw. 16, 459 (1977); vgl. auch A. I. Scott, *Tetrahedron* 31, 2639 (1975).
- [2] Erstmals ist dieser Ligandtyp in unserem Laboratorium von S. Ofner bei Arbeiten zur Synthese von Isobacteriochlorinen beobachtet worden (S. Ofner, *Dissertation*, ETH Zürich 1981). Hieraus entwickelte de-novo-Synthese von metallfreien C,D-Tetrahydrocorrinen: S. Ofner et al., noch unveröffentlicht.
- [3] a) A. W. Johnson, *Chem. Soc. Rev.* 9, 125 (1980), zit. Lit.; D. Dolphin, R. L. N. Harris, J. L. Huppertz, A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc. C* 1966, 30; b) D. Dicker, R. Grigg, A. W. Johnson, H. Pinnock, K. Richardson, P. van den Brock, *ibid.* C 1971, 536.
- [4] Zur Nomenklatur vgl. R. Bonnett in D. Dolphin: *The Porphyrins*. Academic Press, New York 1978, Vo. 1, S. 1-27; J. E. Merritt, K. L. Loening, *Pure Appl. Chem.* 51, 2251 (1979).
- [5] Farblose Nadeln,  $\text{Fp}=166^\circ\text{C}$  (unter  $\text{N}_2$  im evakuierten Röhrchen), charakterisiert durch MS,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR; hergestellt durch Reduktion von 1,2,3,7,8,12,13,17,18-Nonamethyl-10,23-dihydrobilin-dihydrobromid mit  $\text{NaBH}_4$  in 80proz. Methanol (Ausbeute 51%). Zur Synthese des Edukts wurde eine Vorschrift von A. F. Mironov, O. D. Popova, Kh. Kh. Alarkon, V. M. Bairamov, R. P. Eustigheeva, *Zh. Org. Khim.* 15, 1086 (1979); *J. Org. Chem. USSR* 15, 970 (1979), modifiziert. Details vgl. [1c].
- [6] a) HPLC: Partisil 5; Pentan-Dimethoxyethan-Triethylamin 200:2:1; b) zu 21% im Diastereomerengemisch (6) anwesend.
- [7] a) Identifiziert durch UV/VIS- und MS-Vergleich mit (9) [7b], das aus dem Nonamethyl-10,23-dihydrobilin-dihydrobromid durch Johnson-Cyclisierung [3b] hergestellt wurde [1c]; b) D. A. Clarke, R. Grigg, R. L. N. Harris, A. W. Johnson, I. T. Kay, K. W. Shelton, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1648.
- [8] UV/VIS-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) eines durch MS und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum charakterisierten Kristallites; Isolierung und Konstitutionszuordnung vgl. [1c]. a) Binäres Diastereomerengemisch (10):  $\lambda_{\max}=295$  nm (lg  $\epsilon=4.20$ ), 330sh (4.11), 360sh (4.23), 408 (4.57), 476sh (3.72), 545 (3.52), 625sh (3.60), 657sh (3.72), 695 (3.86), 758 (4.23); b) Diastereomer (11) (aus Nonamethyl-5,15,21,24-tetrahydrobilin; vgl. [11]);  $\lambda_{\max}=303$  nm (lg  $\epsilon=4.25$ ), 399 (4.33), 455 (4.03), 508 (3.87), 675 (3.90).
- [9] a) Für eine Probe TBD danken wir Dr. R. Schwesinger; vgl. auch [1d], Zitat [4]; b) R. Schwesinger, unveröffentlicht.
- [10] So z. B. erzeugten die Reaktionsbedingungen  $1.15 \cdot 10^{-2}$  M (5) in *p*-Xylol, 1.5 DBU/ $\text{CH}_3\text{COOH}$  (2:1), 5  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , anaerob, 16 h,  $140^\circ\text{C}$  u. a. ein Diastereomerengemisch von  $\text{Ni}^{2+}$ -Octamethyl-isobacteriochlorinat (!) in 45% Ausbeute; gleiche Bedingungen, jedoch mit vierfacher Puffermenge ergaben [neben ca. 20% Isobacteriochlorinat, ca. 10% Chlorinat und Spuren von (6)] 16% einer Produktfraktion, welche nach UV/VIS-, MS- und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten überraschend ein  $\text{Ni}^{2+}$ -1,2,3,7,8,12,13,17,18-Nonamethyl(-)-1,7,8,20-tetrahydro-porphyrinat sein muß; Details vgl. [1c].
- [11] Die Natur des Wasserstoffacceptors bleibt unbekannt. Die Reaktionsfolge verläuft nicht über das didihydrobierte Edukt Nonamethyl-5,15,21,24-tetrahydrobilin, denn dieses gibt unter den Bedingungen des Schemas 2 praktisch kein (6); unter milderen Bedingungen (11 TBD, 1  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Benzol, anaerob, 2.5 h,  $60^\circ\text{C}$ ) bilden sich Diastereomere des Chromophortyps (11) bzw. (6) zu ca. 15 bzw. ca. 12% (vgl. [1c]).
- [12] Ch. Kratky, J. E. Johansen, *Ch. Angst*, *Angew. Chem.* 93, 204 (1981), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 211 (1981).

## Stereochemie der Substitution am Cyclopropanring in 7-Aminonorcaranen<sup>[\*\*]</sup>

Von Elmar Vilsmaier, Wolfgang Tröger und Michael Gewehr<sup>[\*]</sup>

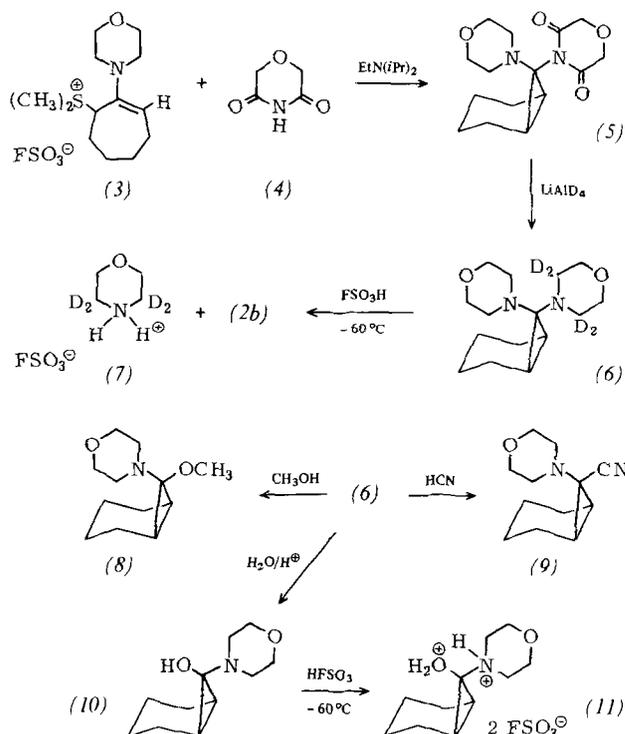
Bei nucleophilen Substitutionen an Norcaran-Derivaten (1), X, Y  $\neq \text{NR}_2$ , ist ein Substituent in der *endo*-Position eine bessere Abgangsgruppe als in der *exo*-Position<sup>[1a-d]</sup>. Als Zwischenstufe wird ein *cis*-Cycloheptenyl-<sup>[1a,c]</sup> oder ein teilgeöffnetes Cyclopropyl-Kation<sup>[1b,c]</sup> durchlaufen. Die unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten dieser Kationen verursachen die Diskriminierung von *endo*- und *exo*-Abgangsgruppen.

Im Gegensatz hierzu sind 7-Aminobicyclo[4.1.0]heptan-Derivate zur Bildung eines Kations mit ungeöffnetem Dreiring befähigt, z. B. (2a)<sup>[2]</sup>. Wir berichten über Unterschiede in der Reaktivität von *exo*- und *endo*-Abgangsgruppen bei Norcaran-Derivaten, aus denen ein Kation vom Typ (2) entstehen kann.



Da der Morpholinorest im Bicyclo[4.1.0]heptan-System ein einfacher „Stereoindikator“<sup>[3]</sup> ist, haben wir das Dimorpholin-Derivat (6) für unsere Untersuchungen gewählt; die Deuteriummarkierung ermöglicht die Unterscheidung von *exo*- und *endo*-Substituent.

Zur Synthese von (6) wurde das Enaminosulfonium-Salz (3) mit dem Imid (4) zum Bicyclus (5) umgesetzt, der im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das für einen *endo*-Morpholinorest typische



[\*] Prof. Dr. E. Vilsmaier, Dipl.-Chem. W. Tröger, M. Gewehr  
Fachbereich Chemie der Universität  
Paul-Ehrlich-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.