

4 mit DNA unter denselben Bedingungen. Eine Konzentrationsbestimmung^[13] ergab, daß 0.26 % der in der DNA enthaltenen Desoxyguanosinmoleküle von 4 zum Desoxyguanosin-C8-Addukt der DNA aminiert worden waren.

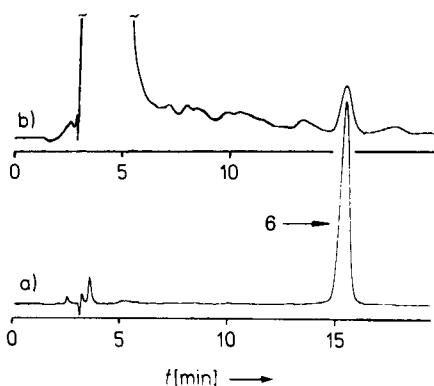


Abb. 1. a) HPLC-Profil von 6. b) HPLC-Profil des Hydrolysats aus der Umsetzung von 4 mit DNA. HPLC-Bedingungen: Nucleosil RP 18, 7 μ m, 230 \times 6 mm-Säule, UV-Absorption bei 260 nm, 35proz. CH₃OH, Durchfluß 0.7 mL min⁻¹, Retentionszeit von 6 15.4 min [12].

Fazit: 4, ein potentieller Metabolit und möglicherweise entscheidendes Carcinogen von Anilin 1, bindet in vitro kovalent an Desoxyguanosin 5 und DNA zum Desoxyguanosin-C8-Addukt 6.

Experimentelles

Herstellung von 4: 4 wurde erstmals von A. M. Lobo et al. [14] in Lösung hergestellt; wir haben es nun isoliert und vollständig charakterisiert: Zu einer Lösung von 3.27 g (30.0 mmol) 2 und 3.54 g (35.0 mmol) NEt₃ in 50 mL Et₂O wurden 2.07 g (30.0 mmol) AcCN in 20 mL Et₂O gegeben (-40°C , 20 min). Die Lösung wurde 3 h bei -15°C gerührt, mit MgSO₄ bei 0°C getrocknet und filtriert. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei 0°C im Vakuum verbliebene Öl wurde in 10 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit 120 mL Petrolether ($40-60^{\circ}\text{C}$) versetzt. Die Lösung wurde auf 70 mL konzentriert und 3 h auf -30°C gekühlt. Die dabei gebildeten gelben Kristalle wurden abgetrennt und bei -20°C getrocknet. Ausbeute: 2.95 g (65%); Fp = 27–29 °C (unkorr.); korrekte C,H,N-Analyse (die Probe wurde eingewogen und bis unmittelbar vor der Verbrennung bei -78°C gehalten). – NMR-Spektren (400 MHz-Gerät, CDCl₃, 230 K): δ (¹H) = 2.24 (s, 3H), 7.07 (d, 2H), 7.11 (t, 1H), 7.35 (t, 2H), 8.86 (s, 1H, NH); δ (¹³C) = 19.22, 116.36, 123.89, 129.00, 146.08, 170.78; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3253, 1758, 1603, 1494, 1378, 1220, 723.

Umsetzung von 4 mit 5 zu 6: 605 mg (4.00 mmol) 4, 1.07 g (4.00 mmol) 5 und 455 mg (4.50 mmol) N(C₂H₅)₃ in 70 mL eines 7:3:4-Gemisches aus EtOH, CHCl₃ und H₂O wurden unter N₂ 24 h bei 37°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 400 mL H₂O aufgenommen und diese Lösung mit 150 mL Et₂O (6 \times) und 100 mL nBuOH (5 \times) ausgeschüttelt. Nach Abziehen des nBuOH wurde der Rückstand in 10 mL 50proz. CH₃OH gelöst und 6 durch HPLC (30proz. CH₃OH, 230 \times 20 mm, LiChrosorb RP18, 7 μ m, 1400 psi = 98 bar rein erhalten (Ausbeute 6%). – NMR-Spektren (400 MHz-Gerät, [D₆]DMSO): δ (¹H) = 2.02 (m, 1H), 3.76 (m, 2H), 3.93 (m, 1H), 4.43 (m, 1H), 5.36 (s, 1H, OH), 5.98 (s, 1H, OH), 6.33 (q, 1H), 6.45 (s, 2H, NH₂), 6.90 (t, 1H), 7.25 (t, 2H), 7.73 (d, 2H), 8.63 (s, 1H, NH), 10.83 (s, 1H, NH), ein Zucker-H ist von DMSO-Signalen verdeckt; δ (¹³C) (¹J(C,H)[Hz]) = 38.39 (t, 131.28), 61.20 (t, 141.33), 71.14 (d, 150.52), 82.72 (d, 163.03), 87.08 (d, 146.00), 112.14 (s), 117.21 (d, 162.10), 120.44 (d, 160.00), 128.39 (d, 158.10), 140.77 (s), 143.11 (s), 149.39 (s), 153.01 (s), 156.03 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3343, 3206, 1681, 1600, 1562, 1498, 1355, 1099, 751; UV (CH₃OH): λ_{max} [nm] = 283.0, 204.0; FD-MS: *m/z* 358 (M⁺, 26.1%), 359 (M⁺ + H, 100), 381 (M⁺ + Na, 33.5).

Umsetzung von 4 mit DNA zu 6: Eine Lösung von 30 mg DNA aus Kalbsthymus, 30 mg (0.2 mmol) 4 und 17 mg (0.17 mmol) NEt₃ in 20 mL H₂O/THF (1/1) wurde 20 h bei 37°C gehalten. Nach Entfernen des THF, Ausschütteln mit 25 mL Et₂O (3 \times) und Zusatz von 10 mL H₂O wurde die H₂O-Phase mit 2 mL 3 M NaOAc-Lösung und 50 mL EtOH versetzt, die DNA bei -20°C ausgefällt, 10 min mit 10 000 Umdrehungen pro min zentrifugiert und zweimal mit 70proz. EtOH gewaschen. Nach Zugabe von 30 mL H₂O enthielt 1 mL Lösung 0.95 mg DNA (UV-Konzentrationsbestimmung). Nach Vorschrift [15] wurden 0.95 mg DNA mit Nuclease P1 und alkalischer Phosphatase hydrolysiert und die Enzyme anschließend mit 800 μ L 3 M NaOAc-Lösung und 20 mL EtOH bei -20°C ausgefällt und abzentrifugiert. Der Überstand wurde vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 1 mL 35proz. CH₃OH gelöst und HPLC-chromatographisch analysiert.

eingegangen am 28. November 1988 [Z 3067]

CAS-Registry-Nummern:
4: 71825-04-2/6: 119878-68-1.

- [1] M. Kiese: *Ferrihemoglobinemia: A Comprehensive Treatise*. CRC Press, Cleveland, OH, USA 1974, S. 3ff.
- [2] D. Henschler (Hrsg.): *Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe*, 1.–14. Lieferung, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987, Anilin (Nachtrag 1983).
- [3] a) D. M. Maron, B. N. Ames, *Mutat. Res.* 113 (1983) 173; b) M. Nagao, M. Yahagi, Y. Honda, T. Senio, T. Matsushima, T. Sugimura, *Proc. Jpn. Acad.* 53 (1977) 34; c) J. Suzuki, N. Takahashi, Y. Kobayashi, R. Miyamae, M. Ohsawa, S. Suzuki, *Mutat. Res.* 178 (1987) 187.
- [4] *Bioassay of Aniline Hydrochloride for Possible Carcinogenicity*, Publication NCI CG TR 130, Washington, DC, National Cancer Institute, NIH, US PHS, Department of Health and Human Services 1978, S. 1–53.
- [5] D. J. McCarthy, W. R. Waud, R. F. Struck, D. L. Hill, *Cancer Res.* 45 (1985) 174.
- [6] a) C.-C. Lai, E. C. Miller, J. A. Miller, *Carcinogenesis (London)* 9 (1988) 1295; b) Übersicht: D. W. Hein, *Biochim. Biophys. Acta* 948 (1988) 37.
- [7] a) J. W. Gorrod, L. A. Damani (Hrsg.): *Biological Oxidation of Nitrogen in Organic Molecules*, Ellis Horwood, Chichester 1985; b) J. W. Gorrod, D. Manson, *Xenobiotica* 16 (1986) 933.
- [8] a) M. Famulok, F. Bosold, G. Boche, *Angew. Chem. 101* (1989) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 337, zit. Lit.; b) *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 321, zit. Lit.
- [9] a) F. F. Kadlubar, F. A. Beland, D. T. Beranek, K. L. Dooley, R. H. Heflich, F. E. Evans in T. Sugimura, S. Kondo, H. Takebe (Hrsg.): *Environmental Mutagens and Carcinogens*, A. R. Liss, New York 1982, 385; b) F. A. Beland, D. T. Beranek, K. L. Dooley, R. H. Heflich, F. F. Kadlubar, *EHP Environ. Health Perspect.* 49 (1983) 125.
- [10] M. D. Jacobson, R. Shapiro, G. R. Underwood, S. Broyde, L. Verna, B. E. Hingerty, *Chem. Res. Toxicol.* 1 (1988) 152.
- [11] Übersicht: H.-G. Neumann, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 112 (1986) 100.
- [12] Variation der HPLC-Bedingungen (30proz. CH₃OH, Durchfluß 0.7 mL min⁻¹, [Retentionszeit von 6: 26.3 min]) wie auch Beimischung von authentischem 6 zum DNA-Hydrolysat bestätigen das Vorliegen von 6 im DNA-Hydrolysat.
- [13] Die Konzentration von 6 im DNA-Hydrolysat wurde aus den Flächen der HPLC-Profile ermittelt.
- [14] A. M. Lobo, M. M. Marques, S. Prabhakar, H. S. Rzepa, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2925.
- [15] C. Gehrke, R. A. McCune, M. A. Gama-Sosa, M. Ehrlich, K. C. Kuo, *J. Chromatogr.* 301 (1984) 199.

Eine einfache Synthese von Dioxoisobakteriochlorinen aus Hämatoporphyrin **

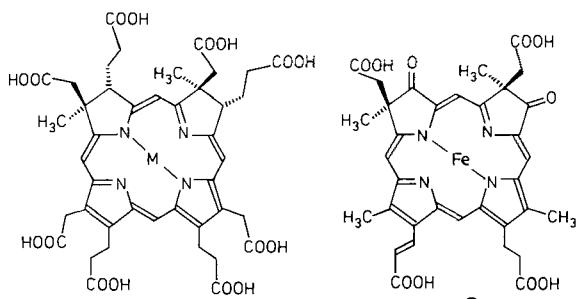
Von Franz-Peter Montforts*, Frank Romanowski und Jan W. Bats

Sirohydrochlorine 1a, b,^[1] Sirohäm 1c^[2] und Häm d₁ 2^[3] sind porphinoide Naturstoffe mit dem Isobakteriochlorin-Grundgerüst 3. Partiell hydrierte Derivate der metallfreien Makrocyclen 1a, b sind als Biosynthesevorstufen für Vitamin B₁₂ erkannt worden^[1, 4]; die eisenhaltigen Derivate spielen eine zentrale Rolle als Cofaktoren in nitrit- und sulfitreduzierenden Enzymen von Bakterien und Pflanzen. Metallfreie Dioxoisobakteriochlorine könnten möglicherweise auch medizinische Bedeutung als Photosensibilisatoren in der photodynamischen Tumortherapie gewinnen.

[*] Prof. Dr. F.-P. Montforts, Dipl.-Chem. F. Romanowski
Institut für Organische Chemie, Fachbereich 2 der Universität
Leobener Straße/NW2, D-2800 Bremen 33

Dr. J. W. Bats
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederseeler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

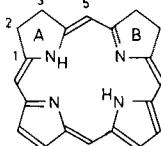
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dr. H. M. Schiebel (Braunschweig) für die Aufnahme der Massenspektren.



1a R = H, M = 2H

1b R = CH₃, M = 2H

1c R = H, M = Fe

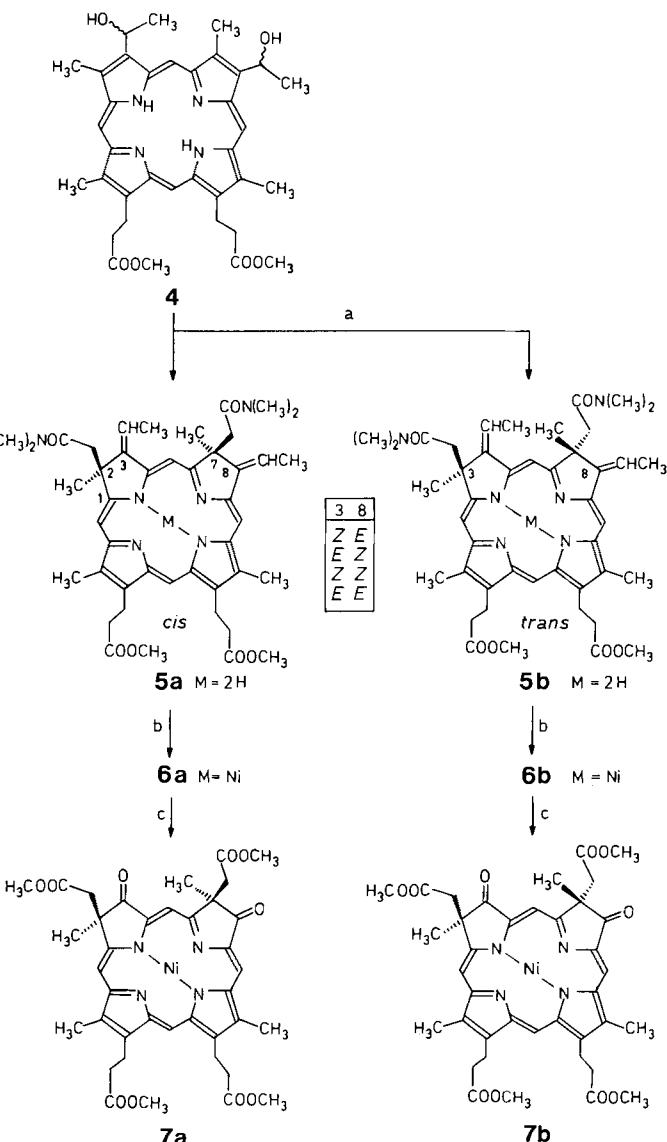


3

Die biologische und chemische Bedeutung dieser nur in Spuren vorkommenden Naturstoffe hat zusammen mit der Schwierigkeit, selbst geringe Mengen von ihnen zu gewinnen, die Suche nach selektiven Synthesen ausgelöst. Bisher wurden neben zahlreichen Synthesen von Modellverbindungen^[5] eine aufwendige Totalsynthese von **1a**^[6] und eine unselektiv verlaufende Partialsynthese von **2**^[5h] beschrieben. Wir berichten nun über einen einfachen Weg, das Isobakteriochlorin-Gerüst durch zweifache Amidacetal-Claisen-Umlagerung aus wohlfeilem Hämatoporphyrindimethylester **4** aufzubauen. Dabei werden zugleich die geminal dialkylierten Strukturelemente in den Ringen A und B, deren Aufbau präparativ schwierig ist, erhalten. Die Spaltung der eingeführten Amidgruppen und der neuen exocyclischen Doppelbindungen führt dann sehr direkt zu Isobakteriochlorinen **7** mit dem Substitutionsmuster von **2** (Schema 1).

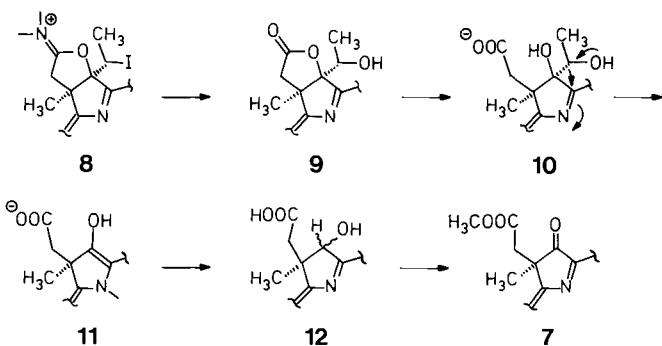
Der Ester **4**^[7] ist als unmittelbares Umwandlungsprodukt des roten Blutfarbstoffs Häm in beliebigen Mengen aus Schlachthofabfällen verfügbar und damit ein idealer ökonomischer und ökologischer Ausgangspunkt zur Synthese von Verbindungen mit komplexeren porphinoiden Strukturen. Der Isobakteriochlorin-Chromophor mit den dialkylierten Positionen 2 und 7 bildet sich bei der zweifachen Amidacetal-Claisen-Umlagerung^[8] an den Hydroxylalkylsubstituenten von **4**. Da **4** als binäres Diastereomerengemisch vorliegt, entstehen die beiden stereoisomeren Isobakteriochlorin-Typen **5a** und **5b** mit *cis*- bzw. *trans*-Anordnung der neuen Acetamidseitenketten. Die Isomere lassen sich leicht chromatographisch trennen. Innerhalb eines jeden dieser *cis*/ *trans*-Diastereomere gibt es vier Doppelbindungsisomere, die von den neuen exocyclischen Doppelbindungen an den Positionen 3 und 8 herrühren. Aufgrund des stereoselektiven Verlaufs der Claisen-Umlagerung überwiegen die *Z,Z*-Isomere^[8d]. Eine chromatographische Feinauf trennung der Doppelbindungs isomere erwies sich als äußerst schwierig; glücklicherweise ist sie wegen der 3,8-Oxosubstitution in den Zielstrukturen auch nicht notwendig. Die für die weitere Synthese erforderliche Spaltung der Amidgruppen und der Doppelbindungen scheiterte selbst mit den robusten Nickelkomplexen **6** bei konventionellen Hydrolyse- und Oxidationsbedingungen an der Labilität des chromophoren Systems. Sie gelingt aber überraschend leicht, wenn man beide Reaktionen miteinander koppelt (Schema 2). Iodlactonisierung führt über die Immoniumester **8** zur Hydrolyse der Amidgruppen und Oxidation der Doppelbindungen^[9]. Das primär eintretende Iod wird unter den Reaktionsbedingungen wahrscheinlich unter Nachbargruppeneinfluss

entfernt. Die dabei entstehenden Strukturen **9** mit fünfgliedrigem Lactonring, Hydroxysubstituenten und gut bekanntem Isobakteriochlorin-Chromophor konnten eindeutig aus IR-, Massen- und Elektronenspektren abgeleitet werden. Auf eine weitergehende Charakterisierung der Hydroxylactone **9** wurde wegen der komplexen stereochemischen Situation verzichtet.



Schema 1. Reaktionsbedingungen: a) CH₃C(OCH₃)₂N(CH₃)₂, *o*-Xylool, Molekularsieb 4 Å, Argon, 160 °C, 2 h; „Flash-Chromatographie“, Kieselgel, CH₂Cl₂ + Methylacetat + MeOH (10 + 5 + 0.5), Ausbeute an **5** 50%. b) 2 Äquiv. Ni²⁺-acetylaceton, CHCl₃, Rückfluss, Chromatographie Alox N III, CH₂Cl₂ + Methylacetat + MeOH (10 + 5 + 0.5), Ausbeute jeweils 90%. c) 3 Äquiv. I₂, THF + H₂O (1 + 1), Argon, 25 °C, 6 h; „Flash-Chromatographie“, Kieselgel, CH₂Cl₂ + Methylacetat + MeOH (10 + 5 + 0.5); 2. 5 M KOH, MeOH, 60 °C, 24 h; 5 M HCl, 60 °C, 30 min; 3. CH₂N₂, Et₂O/MeOH, 25 °C, 2 h; „Flash-Chromatographie“, Kieselgel, CH₂Cl₂ + Methylacetat (10 + 1); Ausbeute nach Kristallisation jeweils 47%. – Sämtliche Verbindungen wurden als Enantiomerengemische hergestellt. Alle neuen Verbindungen, sofern kristallin, sind durch Elementaranalyse, UV/VIS-, ¹H-NMR- und Massenspektren charakterisiert.

Die alkalische Hydrolyse der Lactone **9** ist begleitet von einer retroaldolartigen Fragmentierung, durch die die Kohlenstoffatome der ursprünglichen exocyclischen Doppelbindungen an den Positionen 3 und 8 auf einfache Weise entfernt werden. Retroaldolartige Prozesse dieses Typs sind in der Porphyrinchemie dokumentiert und schon früher synthetisch genutzt worden^[10]. Tautomerisierung, spontan er-



Schema 2. Spaltung der Amidgruppen und der exocyclischen Doppelbindungen von 6, um zu 7 zu gelangen.

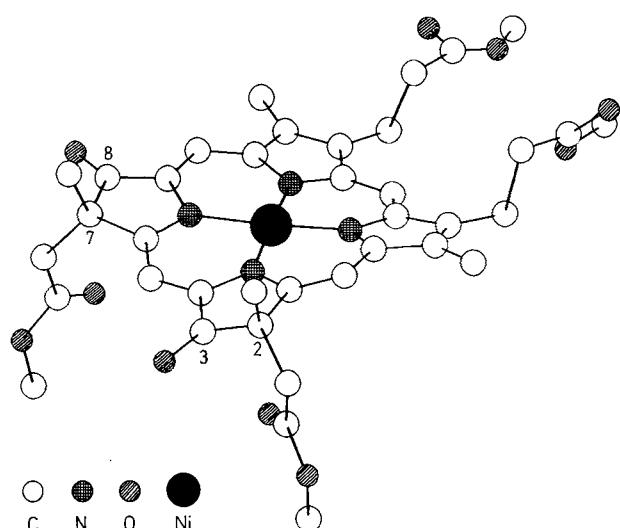


Abb. 1. Struktur von 7a im Kristall. Seitenansicht, die die sattelförmige Deformation des Ligandensystems erkennen lässt.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von 7a und 7b.

7a: UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 386 (39670), 437 (43940), 585 (12850), 619 nm (40692); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): δ = 1.65, 1.71 (2s, je 3H, CH_3 an C-2 und C-7), 3.56 (s, 2H, 2- oder 7- CH_2), 3.61 (d, $^2J = 3$ Hz, 2H, 2- oder 7- CH_2), 8.12, 8.17, 9.00, 9.07 (4s, je 1H, CH); MS (270 °C): m/z (rel. Int. [%]) 770 (100, M^+), 697 (45, $M^+ - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$)

7b: UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 385 (38900), 436 (43800), 586 (13660), 617 nm (39600); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): δ = 1.53, 1.57 (2s, je 3H, CH_3 an C-2 und C-7), 3.70 (AB-System, $J_{\text{AB}} = 17$ Hz, 2- oder 7- CH_2), 3.76 (AB-System, $J_{\text{AB}} = 17.5$ Hz, 2- oder 7- CH_2), 8.04, 8.12, 8.98, 9.03 (4s, je 1H, CH); MS (230 °C): m/z (rel. Int. [%]) 770 (100, M^+), 697 (68, $M^+ - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$)

folgende Oxidation von 12 zum stabilen Dioxoisobakteriochlorin-Typ und Veresterung zu 7 (Tabelle 1) schließen die Synthese ab.

Die Konfigurationszuordnung für die einheitlichen, kristallinen Diastereomere 7a und 7b basiert auf einer Kristallstrukturanalyse^[11] von 7a (Abb. 1), bei dem die natürlich vorkommende *cis*-Konfiguration gefunden wurde. Das Ligandensystem des planar tetrakoordinierten Nickelatoms ist wie erwartet selbst nicht planar, sondern sattelförmig deformiert. Die Kohlenstoffatome der Methinbrücken liegen paarweise über und unter der durch das Metallatom und seine koordinierenden Stickstoffatome aufgespannten Ebene. Die Gründe für die Deformation des Ligandensystems von Metallporphyrinen sind eingehend untersucht und diskutiert worden^[12]. Ein Vergleich mit diesen Befunden zeigt, daß das Dioxoisobakteriochlorin 7a mit seinen trigonal um-

gebenen Kohlenstoffatomen 3 und 8 weniger von der Planarität abweicht, als für Tetrahydroporphyrine mit tetraedrisch koordinierten Zentren 3 und 8 zu erwarten ist^[13]. Um zu klären, ob die sattelförmige Struktur für die biologische Funktion von Häm d₁, 2 mit entscheidend ist, wird zur Zeit die Synthese dieses Naturstoffs nach dem hier vorgestellten Konzept versucht.

Eingegangen am 7. November 1988 [Z 3038]

- [1] a) V. Y. Bykhovsky, N. I. Zaitseva, V. N. Bukin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 224 (1975) 1431; b) A. R. Battersby, E. McDonald, H. R. Morris, M. Thompson, D. C. Williams, V. Y. Bykhovsky, N. I. Zaitseva, V. N. Bukin, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2217; c) A. R. Battersby, K. Jones, E. McDonald, J. A. Robinson, H. R. Morris, *ibid.* 1977, 2213; d) R. Deeg, H. P. Kriemler, K. H. Bergmann, G. Müller, *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.* 358 (1977) 339; e) A. I. Scott, A. J. Irwin, L. M. Siegel, J. M. Shoolery, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1978) 316, 7987; f) K. H. Bergmann, R. Deeg, K. D. Gneuss, H. P. Kriemler, G. Müller, *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.* 358 (1977) 1315; g) G. Müller, K. D. Gneuss, H. P. Kriemler, A. I. Scott, A. J. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3655.
- [2] a) L. M. Siegel, M. J. Murphy, H. Kamin, *J. Biol. Chem.* 248 (1973) 251; b) M. J. Murphy, L. M. Siegel, *ibid.* 248 (1973) 6911; c) M. J. Murphy, L. M. Siegel, H. Kamin, D. Rosenthal, *ibid.* 248 (1973) 2801; d) M. J. Murphy, L. M. Siegel, S. R. Tove, H. Kamin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 71 (1974) 612.
- [3] a) T. Kuronen, M. Ellfok, *Biochem. Biophys. Acta* 275 (1972) 308; b) R. Timkovich, M. S. Cork, P. V. Taylor, *J. Biol. Chem.* 259 (1984) 1577, 15089; c) W. Wu, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3149, zit. Lit.
- [4] a) A. R. Battersby, E. McDonald in D. Dolphin (Hrsg.): *Vitamin B₁₂*, Vol. 1, Wiley, New York 1982, S. 107; b) A. R. Battersby, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 147.
- [5] a) F.-P. Montforts, S. Ofner, V. Rasetti, A. Eschenmoser, W. D. Woggon, K. Jones, A. R. Battersby, *Angew. Chem. 91* (1979) 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 675; b) P. Naab, R. Lattmann, C. Angst, A. Eschenmoser, *ibid.* 19 (1980) 143 bzw. 19 (1980) 143; c) S. Ofner, V. Rasetti, B. Zehnder, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 1431; d) P. J. Harrison, C. J. R. Fookes, A. R. Battersby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 797; e) D. M. Arnott, A. R. Battersby, P. J. Harrison, G. B. Henderson, Z. C. Sheng, *ibid.* 1984, 525; f) A. R. Battersby, L. A. Reiter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1984, 2743; g) H. M. Inhoffen, W. Nolte, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 725 (1969) 167; h) [3c].
- [6] M. H. Block, S. C. Zimmerman, G. B. Henderson, S. P. D. Turner, S. W. Westwood, F. J. Leeper, A. R. Battersby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1061.
- [7] R. K. DiNello, C. K. Chang in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins*, Vol. 1, Academic Press, New York 1978, S. 297.
- [8] a) H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 641 (1961) 1; b) D. Felix, K. Gschwend-Steen, A. E. Wick, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1030; c) A. E. Wick, D. Felix, K. Steen, A. Eschenmoser, *ibid.* 47 (1964) 2425; d) F.-P. Montforts, G. Zimmerman, *Angew. Chem.* 98 (1986) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 458.
- [9] a) G. W. J. Fleet, M. J. Gough, T. K. M. Shing, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3661; b) Y. Tamura, M. Mizutani, Y. Furukawa, S. Kawamura, Z. Yoshida, Y. Yanagi, M. Minobe, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1079.
- [10] a) R. B. Woodward, W. A. Ayer, J. M. Beaton, F. Bickelhaupt, R. Bonett, P. Buchschacher, G. L. Closs, H. Dutler, J. Hannah, F. P. Hauck, S. Ito, A. Langemann, E. LeGoff, W. Leimgruber, W. Lwowski, J. Sauer, Z. Valenta, H. Volz, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 3800; b) R. B. Woodward, *Angew. Chem.* 72 (1960) 651; c) R. Schwesinger, R. Waditschatka, J. Rigby, R. Nordmann, W. B. Schweizer, E. Zass, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 600.
- [11] 7a: tetragonal, Raumgruppe 14_1 , $a = 31.190(4)$, $c = 16.218(2)$ Å, $V = 15777(6)$ Å³, $Z = 16$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.300$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_\text{K}) = 11.7$ cm⁻¹. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden bestimmt. $R(F) = 0.073$ für 4635 Reflexe mit $I > 0$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; SDP-Programmsystem. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53390, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] a) A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 100 (1988) 5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 5; b) C. Kratky, R. Waditschatka, C. Angst, J. E. Johansen, J. C. Plaquevent, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1312.
- [13] Für das Ausmaß der Deformation des Liganden durch Sattelung ist in [12b] ein Parameter d_m definiert worden. In bisher bekannten porphinen und corrinoiden Nickelkomplexen liegen die Werte für d_m zwischen 0.738 bei stark deformierten Nickelhexahydroporphyrinen und 0.181 bei fast planaren Nickeltetrahydrocorrinen. Das Nickelisobacteriochlorin 7a weist eine schwache Deformation mit einem d_m -Parameter von 0.32 auf.