

## 95. Versuche zur Redox-Simulation der photochemischen A/D-Secocorrin → Corrin-Cycloisomerisierung. Elektrochemische Oxydation von Nickel(II)-1-methyliden-2,2,7,7,12,12-hexamethyl-15-cyano-1,19-secocorrinat-perchlorat

Vorläufige Mitteilung

von **Bernhard Kräutler**<sup>1)</sup>, **Andreas Pfaltz**, **René Nordmann**, **Keith O. Hodgson**<sup>2)</sup>, **Jack D. Dunitz** und **Albert Eschenmoser**

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Universitätsstrasse 16, CH-8006 Zürich

*Hans-Herloff Inhoffen* zum 70. Geburtstag gewidmet

(11. II. 76)

**Experiments on a simulation of the photochemical A/D-secocorrin → corrin cycloisomerization by redox processes. Electrochemical oxidation of nickel(II)-1-methylidene-2,2,7,7,12,12-hexamethyl-15-cyano-1,19-secocorrinate perchlorate.** – *Summary.* Can the act of light excitation in the photochemical A/D-secocorrin → corrin cycloisomerization be replaced by redox reactions in the dark? Electrochemical oxidation of nickel(II)-A/D-secocorrinate **4** in acetonitrile containing a trace of water produces the secocorrinoxide-nickel-complex **5** (structure determined by X-ray analysis) in almost quantitative yield. This two-electron oxidation involves a hydrogen shift from the methylene group C(19) in ring D to the methylenic carbon atom at ring A in the radical cation intermediate. Since the same type of hydrogen shift occurs in the photochemical A/D-secocorrin → corrin cycloisomerization, a close parallelism in their chemical reactivity seems to exist between electronically excited A/D-secocorrins and corresponding radical cations. Formation of the corrin complex **2** (M = Ni<sup>+</sup>) could be achieved (so far only in modest yields) by electrochemical one-electron oxidation of **4** in acetonitrile/acetanhydride/acetic acid 8:1:1 followed by one-electron reduction. – The transformation of the oxide nickel complex **5** to the corrinoid complex **10** – a new member in the family of dehydrocorrins – is also recorded.

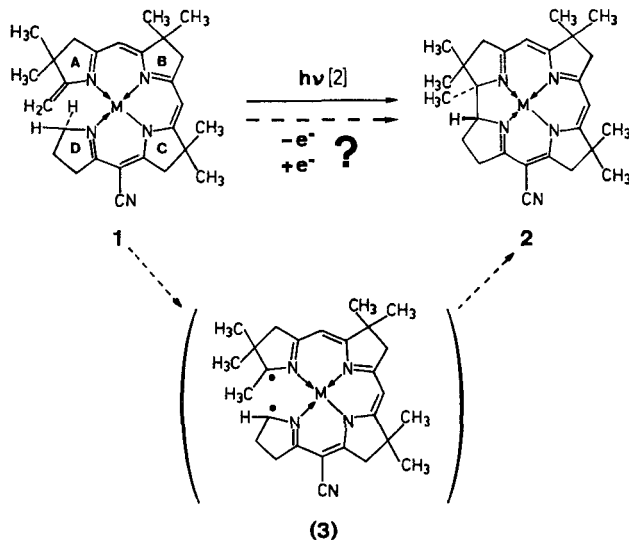
Mit Blick auf das Problem der Entstehung der natürlichen Corrinoide wurde kürzlich [1] auf drei bisher nicht zur Diskussion gelangte Bildungsmöglichkeiten des Corringerüstes hingewiesen und die Mitteilung experimenteller Ergebnisse zur Frage der chemischen Realisierbarkeit solcher Corrinbildungsweisen bei Modellsystemen in Aussicht gestellt. Die Verwirklichung einer dieser Corrinbildungen, nämlich die reduktive (A → D)-Cyclisierung eines  $\Delta^{18}$ -Dehydro-A/D-secocorrinkomplexes, ist bereits beschrieben worden [1]. Hier berichten wir über die bei Versuchen zur Redox-Simulation der photochemischen A/D-Secocorrin → Corrin-Cycloisomerisierung gewonnenen Erfahrungen<sup>1)</sup>. Auf eine inzwischen verwirklichte Möglichkeit der decarboxylativen Cyclisierung von 19-Carboxy-A/D-secocorrinen<sup>3)</sup> werden wir in einer späteren Mitteilung eingehen.

1) Der grösste Teil der hier beschriebenen Ergebnisse stammt aus der demnächst erscheinenden Promotionsarbeit von *B. Kräutler*, ETH-Z.

2) Postdoktorat ETH-Z 1972; heutige Adresse: Dept. of Chemistry, *Stanford University*, Stanford, Calif., USA.

3) Unveröffentlichte Ergebnisse von *A. Pfaltz*, *R. Neier*, *K. Hirai* & *N. Bühler* in unserem Laboratorium.

Schema 1



Kann der Akt der Lichtanregung der photochemischen A/D-Secocorrin  $\rightarrow$  Corrin-Cycloisomerisierung [2]<sup>4)</sup> durch chemische bzw. elektrochemische Redoxprozesse im Dunkeln ersetzt werden? (Vgl. *Schema 1*). Diese hier ursprünglich aus der biogenetischen Problemstellung heraus aufgekommene Frage ist Teil einer an sich umfassenden, vom präparativen Standpunkt aus jedoch nur wenig bearbeiteten Problematik aus dem Kontaktbereich zwischen Photo- und Elektrochemie; den in diesem Bereich zu stellenden Fragen kommt mehr als ausschliesslich theoretisches und spektroskopisches Interesse zu. Ausgelöst wurden unsere Versuche durch die einfache Vorstellung, wonach ein z.B. elektrochemisch erzeugtes A/D-Secocorrin-Komplex-Kationradikal bei Rückreduktion durch ein negatives Überschuss-Potential den elektronischen Grundzustand des Secocorrin-Edukts nicht unbedingt direkt, sondern wahrscheinlicher *via* eine Kaskade elektronisch angeregter Zustände erreichen würde; dabei sollte grundsätzlich beim Durchgang durch den tiefsten angeregten Zustand jene Strukturumwandlung eintreten, welche für das Verhalten des Edukts nach Lichtanregung bzw. Triplettensensibilisierung<sup>4)</sup> so charakteristisch ist. Wie insbesondere Resultate von Arbeiten über Elektrolumineszenz [5] zeigen, ist das Phänomen der Erzeugung elektronisch angeregter Zustände von  $\pi$ -Systemen durch alternierende Oxydations/Reduktionsprozesse bekannt. A/D-Secocorrin-Komplexe schienen uns ein geradezu ideales Modellsystem für eine präparative Illustration der diesem Phänomen entsprechenden Art «lichtfreier Photochemie» zu sein. Die Resultate dieser Versuche haben uns dann aber belehrt, dass diese Meinung nicht zutrifft; denn die als Edukt-Zwischenprodukte benötigten A/D-secocorrinoiden Kationradikale erwiesen sich als hochreaktive Teilchen, welche offenbar die Eigen-

<sup>4)</sup> Die Produkterzeugung bei der lichtinduzierten (A  $\rightarrow$  D)-Cycloisomerisierung der A/D-secocorrinoiden Zink- und Cadmiumkomplexe geschieht hauptsächlich *via* Triplettensensibilisierung des Edukts durch das Produkt (unveröffentlichte Ergebnisse von N. Bühler [3] & R. Neier [4], vgl. [2d]).

schaft besitzen, den (formal) ersten Teilschritt der photochemischen A/D-Secocorrin  $\rightarrow$  Corrin-Cyclisierung (d.h. die sigmatrope 1,16-Wasserstoffverschiebung) mit hoher Geschwindigkeit einzugehen. Dieser unerwartete Befund verhinderte vorerst die weitere Verfolgung des ursprünglichen Versuchsplans, war aber andererseits interessant genug, um als solcher näher studiert zu werden. Darüber berichten wir hier in vorläufiger Form. Schliesslich ergab sich aus diesen Untersuchungen die Verwirklichung einer Grundzustands-Version der Redox-A/D-Secocorrin  $\rightarrow$  Corrin-Cyclisierung, die mechanistisch zwar von der ursprünglich geplanten Version abweicht, jedoch gleichfalls das von jener erhoffte konstitutionelle Ergebnis gebracht hat.

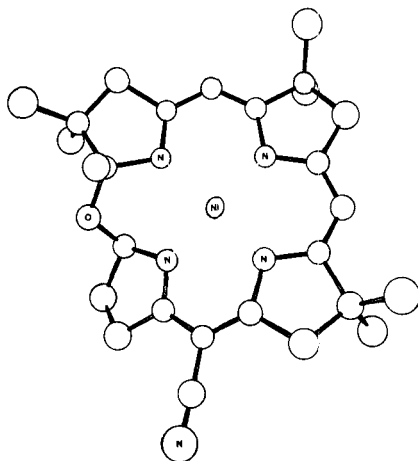
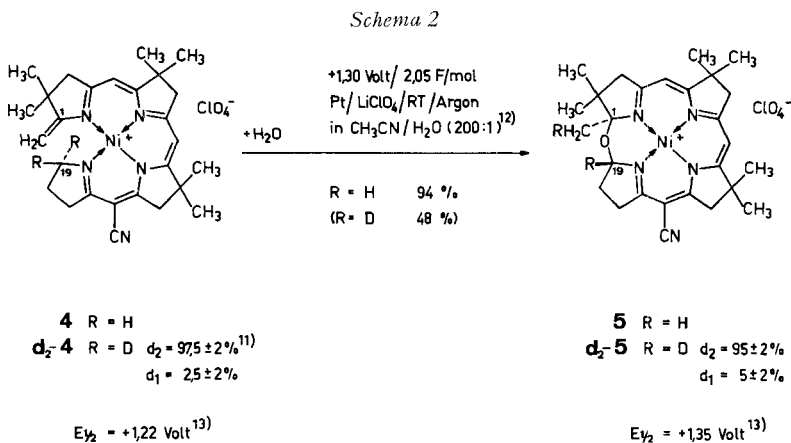


Fig. 1. Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des Oxydationsproduktes von **4**: Secocorrinoxid-Nickel(II)-Komplex **5**<sup>5)</sup>

Das Schema 2 zeigt den strukturellen Verlauf der elektrochemischen Oxydation des Nickel(II)-secocorrinkomplexes **4** unter den in zahlreichen Vorversuchen erarbeiteten, optimierten Reaktionsbedingungen. Konstitution und Konfiguration des in fast quantitativer Ausbeute gebildeten 1,19-*trans*-A/D-Secocorrinoxid-Komplexes **5**

ergaben sich aus einer in der Anfangsphase der Untersuchungen durchgeführten Röntgenstrukturanalyse (vgl. Fig. 1<sup>5</sup>); über die spektroskopischen Daten<sup>6</sup>) der Verbindung vgl. die Tabelle). Konstitutionell ist die Oxidbildung eine unter Einbau des Sauerstoffatoms einer Molekel Wasser ablaufende, zweielektronige Oxydation. Dies erhellt aus folgenden Befunden: Elektrolyseversuche in sogenannt «trockenem» Acetonitril<sup>7</sup>) ergaben **5** in stark verminderten Ausbeuten; Lithiumperchlorat liess sich in seiner Funktion als Elektrolyse-Leitsalz<sup>8</sup>) ohne wesentlichen Ausbeuteverlust an **5** z.B. durch Tetrabutylammonium-hexafluorphosphat ersetzen, Elektrolyse von **4** in Acetonitril/D<sub>2</sub>O 20:1 in Gegenwart von Aluminiumoxid<sup>9</sup>) bei +1,22 Volt unter sonst gleichen Elektrolysebedingungen wie im *Schema 2* ergab ein Oxydationsprodukt **5**, dessen <sup>1</sup>H-NMR.- und Massenspektrum keinen Einbau von Deuterium erkennen liessen (Erkennungsgrenze *ca.* 1%), und schliesslich: praktisch vollständigen Einbau von <sup>18</sup>O wies die massenspektroskopische Analyse einer solchen Probe des Oxidkomplexes **5** nach, welche man durch Elektrolyse von **4** in Acetonitril/H<sub>2</sub> <sup>18</sup>O 200:1 (99,8 Atom-% <sup>18</sup>O) gewonnen hatte.

Eines der beiden Wasserstoffatome der Stellung 19 des Eduktkomplexes **4** tritt im Produkt **5** in der Methylgruppe an der Stellung 1 auf. Diese Wasserstoffverschiebung entspricht konstitutionell jener, welche in A/D-Secocorrinkomplexen<sup>10</sup>) die photochemische (A → D)-Cycloisomerisierung einleitet. Nachgewiesen ist der Wasserstofftransport durch folgendes Experiment (vgl. *Schema 2*): Die Elektrolyse von spezifisch in Stellung 19 dideutertem Secocorrinkomplex d<sub>2</sub>-**4**<sup>11</sup>) führte bei einem im Vergleich zum Protonanalogon langsameren Stromverbrauch zum dideutertierten Komplex d<sub>2</sub>-**5** in (nur!) 48% Ausbeute<sup>12</sup>). Stellung und Konzentration der Deuteriumatome im

<sup>5</sup>) Vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit von K. O. Hodgson & J. D. Dunitz.

<sup>6</sup>) Aufgrund der Spektraldaten war für das ursprünglich bei einer Elektrolyse von **4** in *untrennten Elektrodenräumen* aufgefundene Reaktionsprodukt **5** die Struktur eines Nickel(II)-*cis*-corrinkomplexes vermutet worden.

<sup>7</sup>) «Wasserfreies» Acetonitril hergestellt nach der Vorschrift von O'Donell *et al.* [6]. Nach Angaben in [6] und [7] enthält auf solche Weise gereinigtes Acetonitril immer noch *ca.* 10<sup>-3</sup> mol Wasser pro l.

<sup>8</sup>) Bei den präparativen Elektrolysen war das Arbeiten mit dem Leitsalz Lithiumperchlorat einfacher und ergiebiger als z.B. mit Tetrabutylammonium-perchlorat (einfachere Isolierung des Produkts). Sowohl die präparativen Elektrolysen als auch die cyclischen Voltagramme wurden (mit vergleichbaren Resultaten) mit Tetrabutylammonium-perchlorat und mit Lithiumperchlorat durchgeführt.

<sup>9</sup>) Aluminiumoxid (neutral) wurde in diesen Versuchen mit Erfolg deshalb zugegeben, um eine eventuell störende Chromophordeuterierung *via* elektrophile Substitution durch die bei der Oxydation sich bildenden Deuterionen (aus D<sub>2</sub>O) zurückzudämmen.

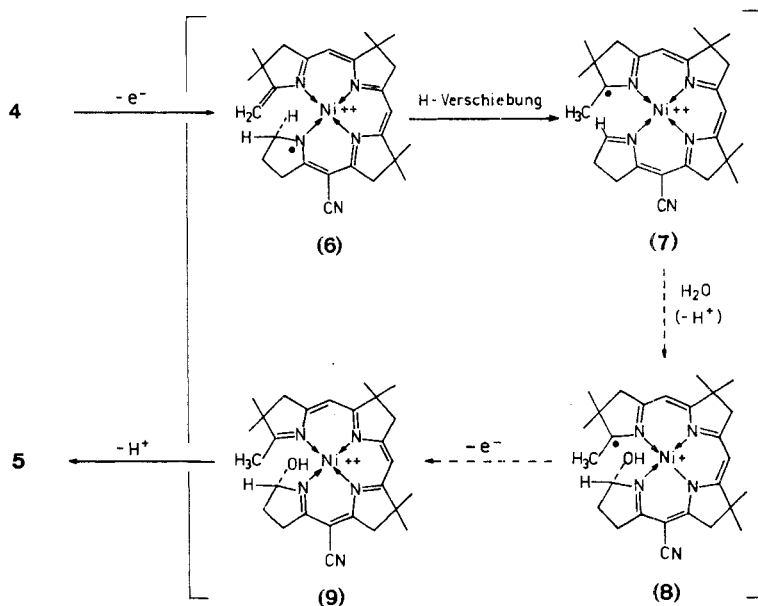
<sup>10</sup>) D.h. in Secocorrinkomplexen mit elektronisch inertem Zentralion. Der Nickel(II)-secocorrinkomplex **4** gehört zu jenen Komplexen, die durch Licht *nicht* cyclisiert werden, vgl. [2].

<sup>11</sup>) Die Synthese von d<sub>2</sub>-**4** erfolgte nach [2a] ausgehend von 5,5-Dideuterio-2-pyrrolidon (D-Gehalt 98,5 ± 3% d<sub>2</sub> nach <sup>1</sup>H-NMR. bzw. 98,0 ± 1% d<sub>2</sub> nach MS.), vgl. [9]. Die massenspektroskopische Bestimmung des D-Gehalts von d<sub>2</sub>-**4** erfolgte an dessen Tetraphenylborat und ergab 97,5 ± 2% d<sub>2</sub> [9]. Vorversuche der Elektrolyse von d<sub>2</sub>-**4** waren mit Material geringeren D-Gehalts durchgeführt worden (dargestellt von N. Bühler [3] im Zusammenhang mit Untersuchungen über die photochemische Cyclisierung).

<sup>12</sup>) Elektrolysegefäss mit getrennten Elektrodenkammern, Pt-Blech-Anode, Hg-Gegenelektrode, 0,1 N Calomel-Referenzelektrode, unter Argon und permanentem Rühren, Eduktkonzentrationen *ca.* 10<sup>-3</sup> M. Die Elektrolyse von d<sub>2</sub>-**4** erfolgte in CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 600:1 und verbrauchte 2,2 F/mol.

Reaktionsprodukt  $d_2$ -**5** ergaben sich eindeutig aus dem  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR.- sowie Massenspektrum (vgl. Tabelle). Dem  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum von  $d_2$ -**5** fehlte das Methinprotonensignal HC(19) bei 5,68 ppm, und das von allen Methylsingulettten bei tiefstem Feld liegende bei 1,67 ppm (Methyl am C(1)) wies  $67,7 \pm 2,7\%$  der Intensität einer undeutierten Methylgruppe auf. Der Sitz der Deuteriumatome in  $d_2$ -**5** zeigte sich zudem im  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum; in ihm waren im Vergleich zum Spektrum von **5** die beiden Signale bei 94,544 (deuterte Methingruppe C(19)) und 28,336 ppm (monodeuterte Methylgruppe am C(1)) nicht erkennbar<sup>14</sup>). Die quantitative Auswertung des Massenspektrums von  $d_2$ -**5** im Vergleich zu jenem von **5** im Bereich der Signale  $m/e = 503$  ( $M^+ - \text{HClO}_4$ ) und 488 ( $M^+ - \text{HClO}_4 - \text{CH}_3$ <sup>15</sup>) ergab für  $d_2$ -**5** einen Deuteriumgehalt von  $95 \pm 2\%$   $d_2$  und  $5\%$   $d_1$ . Demnach hatte bei der Elektrolyse von  $d_2$ -**4** weder ein signifikanter Verlust von Deuterium noch eine Verschmierung der Deuteriumstellungen, jedoch ein einheitlich verlaufener Sprung eines Deuteriumatoms von der Stellung 19 an das Methylidenkohlenstoffatom stattgefunden.

Schema 3



Der (mehrfach beobachtete) Abfall der Ausbeute an  $d_2$ -**5** gegenüber **5** (präparativer Isotopeneffekt) ist ein Hinweis darauf, dass die Wasserstoffverschiebung im produktbestimmenden Schritt abläuft. Aus den Ergebnissen umfangreicher Analysen des Oxydationsvorganges mit cyclischer Voltametrie<sup>13</sup>) folgern wir, dass die reaktions-

<sup>13</sup>) Oxydative cyclische Voltametrie von **4** und **5**: Pt/0,1N CE/0,1N LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN/RT/unter Argon. Daten für **4** (beinahe reversibel):  $E_{1/2} = +1,22$  V; Potentialdurchgangsgeschwindigkeit 100 V/Sek.; Pikpotentialdifferenz = 130 mV; Verhältnis der Pikstromstärken = 0,8. Daten für **5** (praktisch reversibel):  $E_{1/2} = +1,35$  V/0,1 V/Sek./75 mV/0,96. Reversibilitätskriterien vgl. [10]. Messapparatur PAR-Electrochemistry System 170; Metrohm-Polarographiezelle, Metrohm-Platindrahtelektrode, Quecksilberpool-Gegenelektrode.

entscheidende Wasserstoffverschiebung von der Stellung 19 des Ringes D an das Methylenkohlenstoffatom des Ringes A im Kationradikal (6), d.h. nach Entnahme des ersten Elektrons aus dem  $\pi$ -System des A/D-secocorrinoiden Eduktkomplexes, erfolgt (vgl. *Schema 3*). Das isomere Kationradikal (7) addiert dann vermutlich zuerst eine Molekel Wasser (wahrscheinlich in Stellung 19), bevor es (nach Verlust eines Protons) das zweite Elektron abgibt (ECCE-Prozess)<sup>16</sup>. Ein intramolekularer nukleophiler Ringschluss bildet abschliessend das Oxid 5, welches kraft seines im Vergleich zu 4 etwas positiveren Oxydationspotentials (vgl. Fussnote 13 und *Schema 2*) die Reaktionsbedingungen unbeschadet überlebt.

Die Befunde und Argumentationen, welche dieses (noch weitrasterige) Reaktionsbild stützen, sind die folgenden (vgl. Fig. 2).

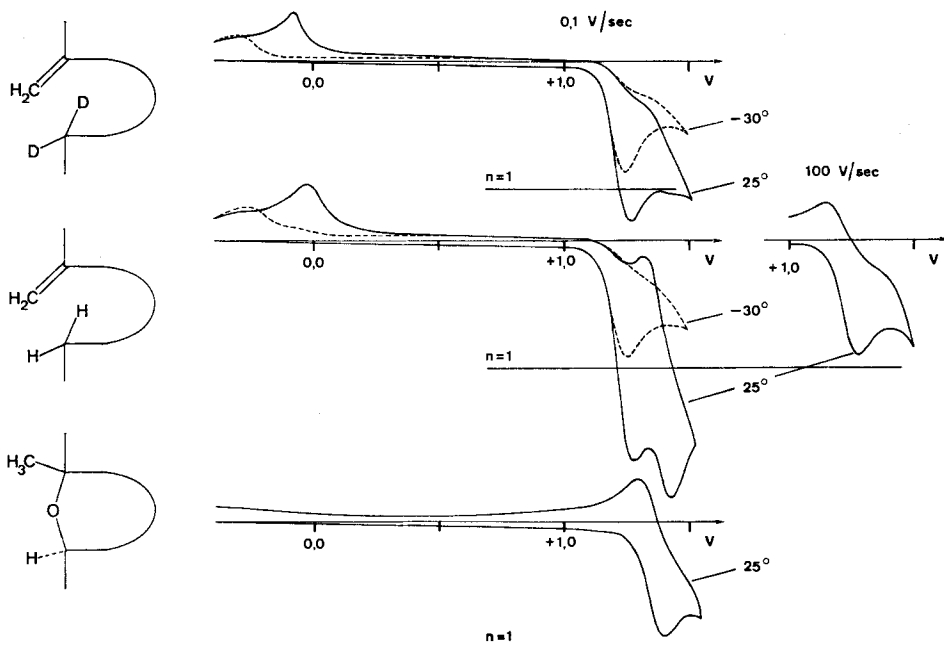


Fig. 2. *Spannungs/Strom-Kurven der cyclischen Voltametrie*<sup>13</sup> von 4, *d*<sub>2</sub>-4 und 5. Pt-Elektrode, 0,1 N Calomel-Referenzelektrode; 0,1 N LiClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN; 0,1 Volt/Sek., *c* (Substrat) =  $1 \cdot 10^{-3}$  M

Der Nickel(II)-secocorrinokomplex 4 zeigt bei der cyclischen Voltametrie in Acetonitril eine im gesamten Geschwindigkeitsmessbereich reversible, ein-elektronige erste *Reduktionswelle*<sup>17</sup>) mit  $E_{1/2} = -1,05$  Volt; für die Bestimmungen im *oxydieren-*

<sup>14</sup>) Über andere Beispiele des Intensitätsschwunds von <sup>13</sup>C-Signalen beim Ersatz von direkt gebundenem Wasserstoff durch Deuterium vgl. z.B. [8].

<sup>15</sup>) Die im MS. eliminierte Methylgruppe ist (sehr wahrscheinlich) jene am C(7).

<sup>16</sup>) Die umgekehrte Sequenz der Reaktionsschritte, d.h. die Oxydation des isomeren Kationradikals 7 vor Wasseranlagerung, ist nicht ausgeschlossen (das HMO-Modell von 7 enthält im Gegensatz zu jenem von 6 ein nichtbindendes Elektron).

<sup>17</sup>) Pt-Elektrode, 0,1 N Calomel-Referenzelektrode, 0,1 N LiClO<sub>4</sub>, 25°; 0,1–0,5 V/Sek., Potentialdifferenz 60 mV, Pikstromverhältnis Reoxydation/Reduktion 0,91–0,97; Reversibilitätskriterien vgl. [10].

den Voltbereich diene deshalb diese Welle als Elektronizitäts-Standard. Die erste Oxydationswelle von **4** bei  $25^\circ$  ist bei der Potentialdurchgangsgeschwindigkeit von  $0,1 \text{ V/Sek.}$  *irreversibel* (Pikpotential  $+1,25 \text{ V}$ ), tendenziell *zwei-elektronig* ( $n = 1,73$ ) und unmittelbar gefolgt von einer deutlich in Erscheinung tretenden zweiten Welle mit dem Pikpotential von  $+1,43 \text{ V}$ ; aufgrund der Potentialübereinstimmung und den nachfolgend erörterten Beobachtungen ist diese Nachwelle dem Oxidkomplex **5** zuzuordnen. Bei  $100 \text{ V/Sek.}$  ist die erste Oxydationswelle von **4** beinahe *reversibel* ( $E_{1/2} = +1,22 \text{ V}$ ; vgl. Fussnote 13), *ein-elektronig* ( $n = 0,80$ ) und un gefolgt von der Welle des Oxydationsprodukts **5**. Eine bei langsamerem Potentialdurchgang für die Irreversibilität der Welle mitverantwortliche Folgereaktion verbraucht demnach ein zweites Elektron und führt zum Oxid **5**. Bei  $-30^\circ$  ( $0,1 \text{ V/Sek.}$ ) läuft diese oxidbildende Folgereaktion nicht mehr ab ( $n = 0,93$ ; keine erkennbare Oxidwelle um  $1,4 \text{ V}$ ). Dass die Ursache hierfür die thermisch zu überwindende Aktivierungsbarriere der Wasserstoffverschiebung ist, ergibt sich aus den Eigenschaften der Oxydationswelle des 19,19-Dideuterio-secocorrin-nickel-Komplexes  $d_2$ -**4**. Bei der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Voltmetrie von  $d_2$ -**4** erwies sich diese Oxydationswelle sowohl bei  $+25^\circ$  ( $n = 1,21$ ) als auch bei  $-30^\circ$  ( $n = 0,88$ ) als tendenziell ein-elektronig, und bei  $+25^\circ$  war die Nachwelle der oxidbildenden Folgereaktion kaum erkennbar (vgl. Fig. 2). Dieser Isotopeneffekt auf die Pikstromstärke (bzw. Elektronizität) der Oxydationswelle wurde nicht nur bei  $0,1 \text{ V/Sek.}$ , sondern in einer Serie von Versuchen bei  $+25^\circ$  und  $-30^\circ$  über den ganzen zugänglichen Bereich der Potentialdurchgangsgeschwindigkeit festgestellt (vgl. Fig. 3); dabei trat der Isotopeneffekt bei  $-30^\circ$  erwartungsgemäss wenig in Erscheinung. Aus diesen Befunden ist für den Mechanis-

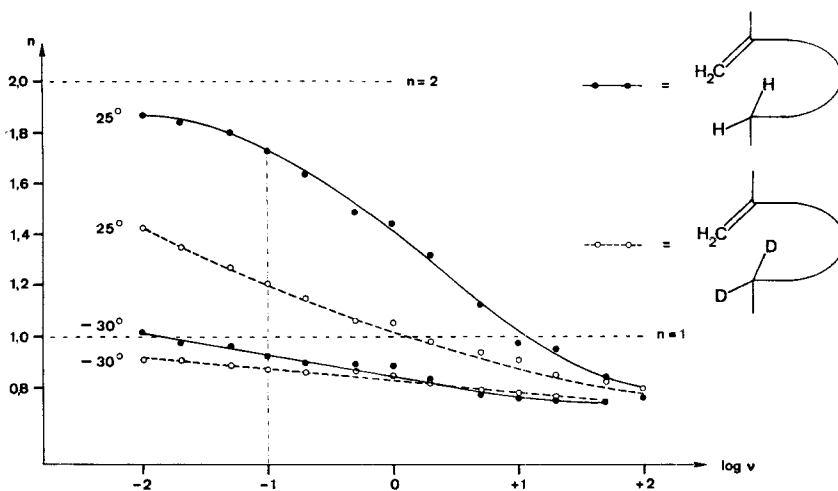


Fig. 3. Isotopeneffekt der Abhängigkeit der Elektronizität  $n$  von der Potentialdurchgangsgeschwindigkeit  $v$  (Volt/Sek.) bei der cyclischen Voltmetrie von **4** und  $d_2$ -**4** bei  $+25^\circ$  und  $-30^\circ$

mus des zwei-elektronigen Oxydationsprozesses **4**  $\rightarrow$  **5** zu folgern: Der Wasserstoffverschiebungsschritt ist geschwindigkeitslimitierend und erfolgt nach Übertragung des ersten, jedoch vor Übertragung des zweiten Elektrons, *er ist also eine Eigenschaft*

des Konstitutionstyps des secocorrinoiden Kationradikals **6**. Und ferner: Das zur Übertragung des zweiten Elektrons notwendige Oxydationspotential liegt weniger positiv als jenes der ersten Elektronenübertragung.

Wie aus den cyclischen Voltagrammen der Fig. 2 ersichtlich ist, erscheinen die Oxydationswellen von **4** und  $d_2$ -**4** bei 0,1 V/Sek. auch dann irreversibel, wenn sie ein-elektronig und demzufolge von keiner Nachoxydation gefolgt sind. Zudem zeigen die Voltagramme Rückreduktionswellen um 0 bis  $-0,3$  Volt, d.h. in einem weit gegen das Negative verschobenen Potentialbereich. Präparative Oxydation von  $d_2$ -**4** in Acetonitril ( $\text{LiClO}_4$ ) bei  $-35^\circ$  (Stromverbrauch 0,99 F/mol<sup>18</sup>) und Rückreduktion der Produktlösung bei  $-0,4$  Volt ( $-35^\circ$ ) ergab nach Aufarbeitung das Edukt  $d_2$ -**4** in 73% Reinausbeute. Arbeitete man indessen eine gleicherweise bei  $-35^\circ$  oxydierte Reaktionslösung ohne Rückreduktion auf<sup>19</sup>), so isolierte man in ca. 50% Ausbeute ein Kristallinat<sup>20</sup>), dessen analytischen und spektroskopischen Daten auf die Struktur eines 1,1'-Dihydroxy-Dimeren des Kationradikals **6** hinweisen, in welchem die zwei Secocorrinkerne über die (vormaligen) Methylidenkohlenstoffatome verknüpft sind. Eine solche Dimerisierung des Kationradikals **6** ist eine der möglichen Ursachen für die Irreversibilität der Oxydationswelle von **4** bzw.  $d_2$ -**4** bei solchen Temperaturen, wo die Wasserstoffverschiebung noch nicht eintritt<sup>21</sup>). Eine detaillierte Einsicht in die vermutlich sehr komplexen Vorgänge setzt weitere experimentelle Daten voraus; entsprechende Versuche sind geplant.

Die Frage, ob Wasserstoffsprung und Oxidbildung ein spezifisches Verhalten des Nickel-secocorrinkomplexes darstellen (Ni(II)-Komplex  $\leftrightarrow$  Ni(III)-Komplex?), kann verneint werden. Bei der elektrochemischen Oxydation des entsprechenden Zink(II)-secocorrinkomplexes **1** ( $M = \text{Zn}(\text{Cl})$  [11] [2b])<sup>22</sup>) in Acetonitril/Wasser 25:1 wurde ebenfalls – wenn auch in geringer präparativer Ausbeute – das entsprechende Oxid gebildet; seine Identifizierung erfolgte nach Umkomplexierung<sup>23</sup>) als Nickelkomplex **5**. Unspezifisch ist die Oxidbildung auch für die Methodik der elektrochemischen Oxydation. Bei der Umsetzung von **4** mit Eisen(III)-tris-phenanthrolin-triperchlorat [12]<sup>24</sup>) unter den im Schema aufgeführten Bedingungen entstand in relativ rascher und einheitlicher Reaktion der gleiche Secocorrinoxid-Nickel(II)-Komplex **5** wie bei der elektrochemischen Oxydation (vgl. *Schema 4*).

18) Cyclisches Voltagramm dieser Lösung bei  $-35^\circ/0,1$  V/Sek.: keine Oxydationswelle negativer als  $+1,6$  Volt, irreversible Reduktionswelle mit Pikpotential  $-0,29$  Volt. In einem orientierenden Vorversuch (mit **4**) konnte von einer solchen Lösung kein ESR.-Signal beobachtet werden.

19) Aufgewärmt auf RT. und mit Wasser versetzt oder (in einem analogen Versuch mit **4**) zuerst mit Wasser versetzt und dann aufwärmen lassen.

20) Kristallisiert als Tetraphenylborat oder Perchlorat.

21) Eine Reduktionswelle um  $-0,3$  Volt ist für ein solches Dimeres von **6** (an den Stellungen 1 und 1' vor Aufarbeitung nicht aquotisiert!) plausibel; vgl. z.B. das *Halbwellenpotential* von  $-0,34$  Volt eines (protonierten, zweifach positiv geladenen) Nickel(II)- $\Delta^{18}$ -dehydro-A/D-secocorrinats (Formel **12a** in [1]). Die Annahme der Dimerisierung impliziert, dass das Dimere von **6** durch Rückreduktion wieder zum monomeren Edukt **4** spaltbar ist.

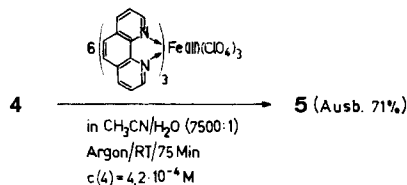
22) Halbwellenpotential des Zink(II)-Komplexes **1** ( $M = \text{Zn}^+/\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ ) = 1,08 Volt (Acetonitril, Pt, 0,1 N CE, 0,1 N  $\text{LiClO}_4$ , 20°, 100 V/Sek., Pikpotentialdifferenz 130 mV).

23) 5 mg Zink(II)-Komplex in 2 ml Acetonitril + 10  $\mu\text{l}$  Trifluoressigsäure + 10 mg Nickel(II)-dichlorid unter Stickstoff, 10 Min./50°.

24)  $E_{1/2} = +0,99$  (polarographisch und voltametrisch bestimmt), in Acetonitril, Pt, 0,1 N CE, 0,1 N Tetrabutyl-ammonium-perchlorat, RT.



Schema 4



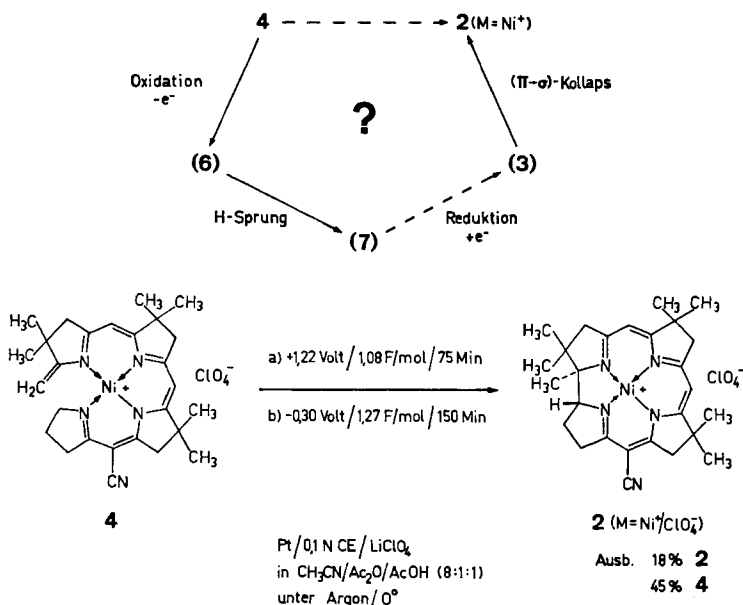
Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die (bislang allerdings nur für die elektrochemische Oxydation mechanistisch dokumentierte) Wasserstoffverschiebung eine allgemeine und präparativ verschiedenartig zugängliche Eigenschaft der Kationradikale von A/D-Secocorrin-komplexen darstellt, ähnlich wie dies für den elektronisch angeregten (photochemisch aktiven Triplett-<sup>4</sup>) Zustand gewisser solcher Komplexe [2] zutrifft. Diese Parallele im chemischen Verhalten vom elektronisch angeregten Zustand und entsprechendem Kationradikal scheint uns bemerkenswert zu sein und eine tiefere Einsicht in die Natur der Reaktivität des lichtangeregten Zustands des Secocorrin-Systems zu schaffen. Eine vergleichende Betrachtung der Strukturformeln **6** und **7** der isomeren Kationradikale lässt *a posteriori* die (exotherme?) Energetik der Wasserstoffverschiebung als nicht unbedingt unplausibel erscheinen («Radikalstellen» auf N-Zentren in **6** versus «Radikalstellen» ausschliesslich auf C-Zentren in **7**). In HMO-Modellen der isomeren Kationradikale **6** und **7** sind (gefälligerweise) deren  $\pi$ -Energien beinahe gleich<sup>25</sup>); dies ganz im Gegensatz zu den dem Wasserstoffsprung im elektronischen Grundzustand des Edukts entsprechenden  $\pi$ -Systemen **1** und **3**, wo ein Vergleich der HMO-Analogwerte klar zuungunsten des Secocorrin-«diradikals» **3** ausfällt. Dominiert wird die HMO-Endothermie dieses letzteren Prozesses durch das Ansteigen des *bindenden* HOMO-Elektronenpaares von **1** zum Niveau eines *nichtbindenden* HOMOs in **3**, nur ungefähr zur Hälfte kompensiert durch das Absinken eines doppelt besetzten, tiefliegenden MOs ( $\pi_4$ ). Im Kationradikal bedingt demnach die häftige Besetzung des HOMOs die HMO-energetische Balance zwischen **6** und **7**. Eine Wasserstoffverschiebung im elektronischen Grundzustand von **1** ist nicht nur thermodynamisch, sondern nach den Woodward/Hoffmann (*W/H*)-Regeln auch kinetisch «verboten» [2] und in der Tat (bislang) auch nie beobachtet worden. Demgegenüber ist die im Kationradikal **6** ablaufende Wasserstoffverschiebung eine sehr rasche Reaktion (spezifische Geschwindigkeit *ca.* 1 Sek.<sup>-1</sup> aus voltametrischen Daten geschätzt<sup>1</sup>)); sie entspräche<sup>26</sup>) somit dem Postulat [13], wonach von einer formalen Anwendung der qualitativen *W/H*-Regeln auf  $\pi$ -Systeme mit ungerader Elektronenzahl abzusehen ist.

Durch die bis anhin erwähnten Untersuchungen und Ergebnisse war man von der ursprünglichen Zielsetzung einer Redox-Simulation der photochemischen A/D-Secocorrin  $\rightarrow$  Corrin-Cycloisomerisierung anscheinend abgekommen. Aus dem im Schema 3 (vereinfacht) wiedergegebenen Mechanismus der Bildung des Oxidkomplexes **5** hatte sich indessen eine Möglichkeit zur Erreichung des gleichen Ziels auf anderem Wege ergeben (vgl. Schema 5): Wenn es gelänge, das Reaktionsmedium der Elektrolyse von **4** genügend frei von Wasser (und eventuell analog reagierenden Nukleophilen) zu halten und damit den Reaktionsschritt **7**  $\rightarrow$  **8** zu unterbinden, dann

<sup>25</sup>) HMO-Gesamt- $\pi$ -Energien (ohne Berücksichtigung des Metalls,  $\alpha_N = \alpha_C + \beta$ ,  $\beta_{CN} = \beta_{CC}$ ): +23,18 $\beta$  (**6**) und +23,13 $\beta$  (**7**), +23,63 $\beta$  (**1**) und 23,13 $\beta$  (**3**); vgl. [3] und Fussnote 1).

<sup>26</sup>) Dies unter Voraussetzung der Richtigkeit unserer Annahme, dass die Wasserstoffverschiebung in **6** intramolekular abläuft. Das intermolekulare Analogon der intramolekularen H-Verschiebung **6**  $\rightarrow$  **7** (d.h. H-Verschiebung aus Methylengruppe (C(19)) von **4** auf Methylenkohlenstoffatom von **6**, gefolgt von Protonierung des Produktradikals am Methylenkohlenstoffatom) ist mit der beobachteten Deuteriumverteilung der Reaktion  $d_2$ -**4**  $\rightarrow$   $d_2$ -**5** nicht vereinbar. Bei einem Kreuzversuch ( $d_2$ -**4**/**4** = 3:1; halber Umsatz; 1,1 F/mol) enthielt das Produkt  $d_2$ -**5**/**5** keine zusätzlichen  $d_1$ -Komponenten.

Schema 5



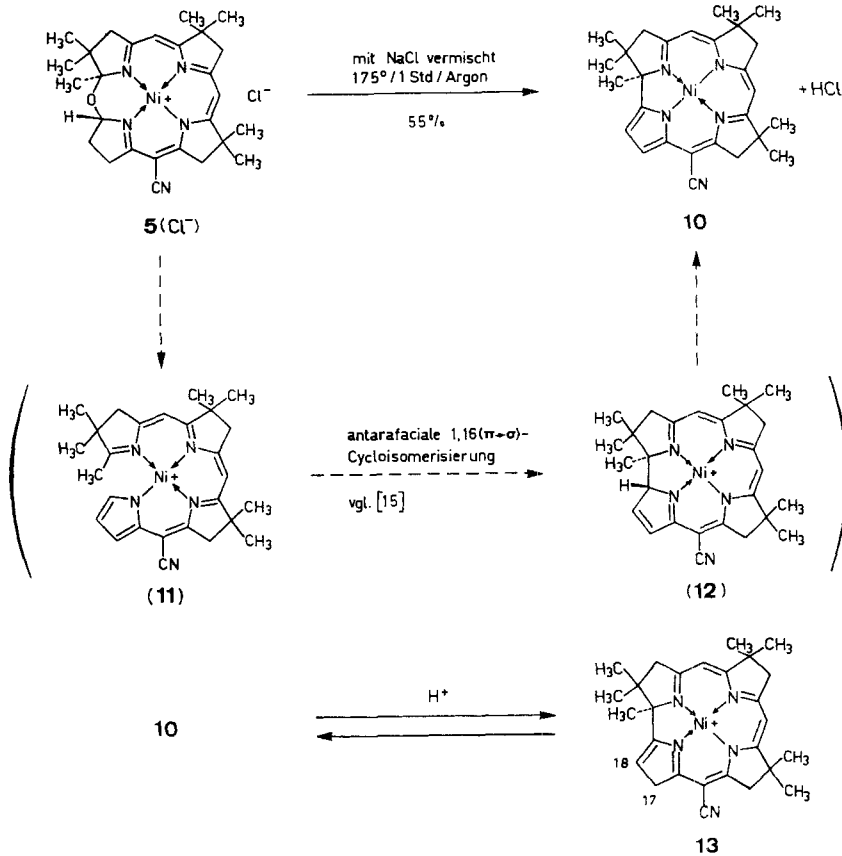
bestünde die Gelegenheit, in einem Rückreduktionsschritt dem aus dem Wasserstoffsprung hervorgehenden Kationradikal **7** ein Elektron anzubieten, damit zum «legendären» 1,19-Secocorrin-«diradikal» **3** und durch (π → σ)-Kollaps des letzteren zum Corrinssystem zu gelangen (A/D-Secocorrin → Corrin-Cycloisomerisierung durch alternierend-einelektronige Oxydation/Reduktion mit intermediärem Wasserstoffsprung im Kationradikal **6**).

Das Schema 5 beschreibt nebst der Arbeitshypothese 4 → 6 → 7 → 3 → 2 auch das präparative Ergebnis von einem der zahlreichen, in diesem Zusammenhang angestellten Cyclisierungsversuche. Im Reaktionsmedium Acetonitril/Acetanhydrid/Essigsäure 8:1:1 gab das Edukt **4** bei präparativer elektrochemischer Oxydation pauschal ca. 1,1 Äquivalente Elektronen ab und lieferte nach elektrochemischer Rückreduktion ein Produktgemisch, aus welchem in kristallisierender Form das Edukt **4** und der Nickel(II)-corrinkomplex **2**<sup>27)</sup> (M = Ni<sup>2+</sup>/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) im Mengenverhältnis 2,5:1 (Gesamtausbeute 63%) gewonnen wurden. Die mehrfach beobachtete Bildung des Corrinkomplexes bei Versuchen dieses Typs entspricht zwar an sich der Arbeitshypothese 4 → 6 → 7 → 3 → 2, doch weist schon die Rückgewinnbarkeit beträchtlicher Eduktmengen darauf hin, dass ein komplexeres Reaktionssystem vorliegen muss (vgl. die obenerwähnte reaktiv-reversible Dimerisierung des Kationradikals **6**). Offen bleibt vor allem auch die Frage, ob das zwecks extremen Wasserausschlusses verwendete Reaktionsmilieu Acetonitril/Acetanhydrid/Essigsäure 8:1:1 kovalent (jedoch reversibel) in das Reaktionsgeschehen eingreift; bei analogen Versuchen in

<sup>27)</sup> Identifiziert nach UV./VIS.-, IR.-, <sup>1</sup>H-NMR.- und Massenspektrum mit einer nach der klassischen Methode [14] [2b] synthetisierten Probe des Nickel(II)-corrinkomplexes **2** (M = Ni<sup>2+</sup>/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

«reinem»<sup>28)</sup> Acetonitril ist nämlich der Corrincomplex **2** ( $M = Ni^+/ClO_4^-$ ) bisher nicht erhalten worden. Mit dem bislang erzielten Ergebnis ist vorläufig die grundsätzliche Realisierbarkeit einer Redox-Variante der A/D-Secocorrin  $\rightarrow$  Corrin-Cycloisomerisierung **1**  $\rightarrow$  **2** aufgezeigt. Die Untersuchungen über diese Reaktion werden fortgesetzt.

Schema 6



Die Struktur von **5** liegt auf der Oxydationsstufe eines  $\Delta^{18}$ -Dehydro-A/D-seccorrincomplexes. Da in unserem Laboratorium eine Zeitlang das Problem der Herstellung solcher Komplexe bestand (vgl. die Synthese und reduktive Cyclisierung eines solchen  $\Delta^{18}$ -Dehydro-seccorrincomplexes in [1]), hatten wir in diesem Zusammenhang auch Versuche zur Öffnung der Oxidbrücke von **5** angestellt. Der Oxidcomplex erwies sich indessen gegenüber sauren und basischen Agentien als überraschend inert<sup>29)</sup>. Das einzige bemerkenswerte Resultat dieser Versuchsreihe war die im

<sup>28)</sup> Vgl. Fussnote 7. Elektrolyse in Acetonitril, das zusätzlich über Molekularsieb (3 Å) getrocknet wurde bzw. Elektrolyse in Gegenwart von Molekularsieb.

<sup>29)</sup> Hauptsächlich Edukt zurückgewonnen wurde nach folgenden Behandlungen: 0,1N K-*t*-butoxid in *t*-Butylalkohol 80°/6 Std.; CF<sub>3</sub>COOH in Tetrachloräthan (1%) 150°/7 Std.; BF<sub>3</sub>-ätherat in Acetanhydrid, 60°/1 Std.

*Schema 6* formulierte, thermisch induzierte Umwandlung des Chlorides<sup>30)</sup> von **5** in den pyrroloiden Nickel(II)-dehydro-corrinkomplex **10**, mit welcher Verbindung sich ein neuer Chromophortyp in die Reihe der bisher dargestellten corrinoïden Ligandensysteme stellt<sup>31)</sup>. Interesse beansprucht diese Umwandlung vor allem auch deshalb, weil der hypothetische Reaktionstyp **11** → **12** von *Scott* [15] als Möglichkeit für den natürlichen A/D-Secocorrin → Corrin-Ringschluss in der Biosynthese von Vitamin B<sub>12</sub> postuliert worden ist. Ob dieser Cyclisierungstyp in unserer Modell-Umwandlung **5** → **10** tatsächlich vorkommt, ist unbewiesen, aber einigermaßen wahrscheinlich. Die Reaktion wäre ein weiteres Glied eines breiten und nachgerade sich deutlich abzeichnenden Spektrums von möglichen (A → D)-Ringschlussprozessen in der Reihe corrinoïder Ligandensysteme; dieses Reaktionsspektrum reicht von der photochemischen Secocorrin → Corrin-Cycloisomerisierung [2] über verschiedene Oxydationsstufen bis zu den *Johnsonschen* Ringschlussreaktionen zu Tetradehydrocorrinen und Corrolen [16].

Die spektroskopischen Daten von **10** finden sich in der Tabelle, und das UV./VIS.-Spektrum dieses neuen Chromophortyps ist in Fig. 4 abgebildet. Wie das Spektrum in Äthanol nach Zugabe von Säure zeigt, wird der Chromophor von **10** leicht protoniert. Das <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum von **10** in Trifluoressigsäure weist klar nach, dass diese Protonierung am pyrroloiden Ring D erfolgt (vgl. Tabelle); von den beiden NMR.-spektroskopisch in Frage kommenden Möglichkeiten, Protonierung an C(17) oder an C(18), geben wir jener an C(17) eindeutig den Vorzug, weil in diesem Fall ein mit der Zusatzdoppelbindung linear konjugierter und demzufolge ein nur un-

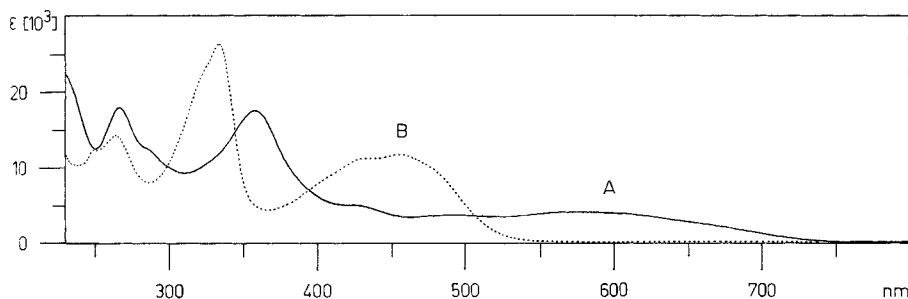


Fig. 4. UV./VIS.-Spektrum von **10** in Äthanol (Kurve A) und in Äthanol nach Zugabe von 60proz. wässriger Perchlorsäure (2  $\mu$ l pro ml Messlösung) (Kurve B);  $c = 0,35 \cdot 10^{-4}$  M

wesentlich gestörter Corrinchromophor zustande kommt (vgl. Formel **13** im *Schema 6*). Die Kurve B der Fig. 4 stellt demnach wohl das Elektronenspektrum des  $\Delta^{18}$ -Dehydro-corrinkomplexes **13**, d.h. des Vertreters einer bisher nicht dargestellten Verbindungsklasse, dar.

<sup>30)</sup> Pyrolyse des *Perchlorates* von **5** unter gleichen Bedingungen führte zu keiner Reaktion. Die Chloridionen erfüllen bei der Pyrolyse des Chlorides (vermutlich) die Funktion einer Base. Der Zusatz von Natriumchlorid erhöhte die Reproduzierbarkeit der Umsetzung.

<sup>31)</sup> Über die Resultate einer Röntgenstrukturanalyse von **10**, welche die aufgrund analytischer und spektroskopischer Daten vorgenommene Strukturzuordnung bestätigte, wird aus dem Stanford-Laboratorium (*K. O. Hodgson*) berichtet werden.

Tabelle<sup>32)</sup>. Spektroskopische Daten der Verbindungen **d<sub>2</sub>-4**, **5**, **d<sub>2</sub>-5** und **10**

**d<sub>2</sub>-4**: rac.-Nickel(II)-methyliden-2,2,7,7,12,12-hexamethyl-15-cyan-19,19-dideuterio-1,19-secocorrinat-perchlorat: Smp. 199°. – UV./VIS. ( $3,7 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ): 279 (4,16), 328 (4,29), 470 (4,10). – IR. u.a. 2220 *m* (CN), 1630 *m*, 1610 *m*, 1580 *s*, 1540 *m*, 1515 *s*, 1490 *m*, Perchloratbande bei 1090 *s*. – <sup>1</sup>H-NMR. (Varian HA-100): 1,25/1,30/1,38/1,44/1,52 (doppelte Intensität) (5*s*/18H/6H<sub>3</sub>C); 1,74–2,32 (*m*/2H/H<sub>2</sub>C(18)); 2,84/3,06 (*AB*-System/*J* = 18/H<sub>2</sub>C(3)) überlagert von *m* um 3,0 (H<sub>2</sub>C(17)); 3,12/3,30 (2*s*/je 2H/H<sub>2</sub>C(8 und 13)); 4,83/5,33 (*AX*-System/*J* = 2/2H/Methylidenprotonen); 6,09/6,25 (2*s*/je 1H/HC (5 und 10)). – MS. (155°): u. a. 487 (23) (*M*<sup>+</sup> – HClO<sub>4</sub><sup>58</sup>Ni), 476 (10), 475 (18), 474 (50), 473 (40), 472 (100) (*M*<sup>+</sup> – HClO<sub>4</sub>–CH<sub>3</sub>), 471 (5) usw. – MS. (130°) als Tetraphenylborat gemessen: u. a. 487 (22) (*M*<sup>+</sup> – HBPh<sub>4</sub><sup>58</sup>Ni) + Isotopenpike, 476 (8), 475 (15), 474 (44), 473 (33), 472 (100) (*M*<sup>+</sup> – HBPh<sub>4</sub>–CH<sub>3</sub>), 471 (3) usw.

Darstellung und Daten von **4** vgl. [11].

**5**: rac.-Nickel(II)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-15-cyan-1,19-trans-1,19-secocorrinatoxid-perchlorat: Smp. 222°. – UV./VIS. ( $4,48 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 267 (4,17), 305 (4,28), 316 (4,27), 448 (4,18), Schultern bei 394 (3,80), 467 (4,08),  $\lambda_{\text{min}}$  = 255 (4,15), 280 (4,06), 312 (4,26), 346 (3,35). – IR. u. a. 2220 *m* (CN), 1650 *m*, 1620 *m*, 1592 *s*, 1565 *m*, 1520 *s*, 1496 *s*, Perchloratbande bei 1090 *s*. – <sup>1</sup>H-NMR. (Varian HA-100): 1,11/1,17/1,38/1,42 (doppelte Intensität)/1,47 (5*s*/18H/6H<sub>3</sub>C); 1,69 (*s*/3H/H<sub>3</sub>C(1<sup>1</sup>)); 1,9–2,5 (*m*/2H/H<sub>2</sub>C(18)); 2,70/2,87 (*AB*-System/*J* = 18/2H/H<sub>2</sub>C(3)); 3,14 (*s*/H<sub>2</sub>C(8)); 3,22 (*s*/H<sub>2</sub>C(13)), überlagert von *m* um 3,2 (H<sub>2</sub>C(17)); 5,68 (doubletoides *m*/*J* ~ 6/1H/HC(19)); 5,96/6,32 (2*s*/je 1H/HC (5 und 10)). – <sup>13</sup>C-NMR. (Varian XL-100, 25,2 MHz): 179,57/175,93/172,53/172,11/171,00/169,43 (6*s*/C (4,6,9,11,14,16)); 116,64 (*s*/CN); 104,60 (*s*/C(1)); 99,83 (*d*/C(5)); 97,29 (*d*/C(10)); 94,54 (*d*/C(19)); 83,91 (*s*/C(15)); 49,91/49,38/47,25 (3*t*/C (8,3,13)); 45,96/43,77/42,22 (3*s*/C (2,7,12)); 34,35 (*t*/C(17)); 28,34 (*q*/C(1<sup>1</sup>)); 29,58/28,58 (entspricht 2 C)/(23,57/22,62/26,91 (5*q*/6 Methylgruppen/das Signal bei 26,91 überlagert von *t*/C(18)). – MS. (165°): u. a. 501 (25) (*M*<sup>+</sup> – HClO<sub>4</sub><sup>58</sup>Ni) + Isotopenpike; 492 (2), 491 (2), 490 (8), 489 (15), 488 (43), 487 (32), 486 (100) (*M*<sup>+</sup> – HClO<sub>4</sub>–CH<sub>3</sub><sup>58</sup>Ni) usw.

**d<sub>2</sub>-5**: rac.-Nickel(II)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-15-cyan-19,1<sup>1</sup>-dideuterio-1,19-trans-1,19-secocorrinatoxid-perchlorat: Smp. 222°. – UV./VIS.: ununterscheidbar vom Spektrum von **5**. – IR. nur geringe Veränderungen zwischen 1000 und 1300 verglichen mit dem Spektrum von **5**. – <sup>1</sup>H-NMR. (Varian HA-100): Veränderungen bezüglich **5**: Signal bei 5,68 (*m*/HC(19)) fehlt; Signal bei 1,69 (*s*/3H/H<sub>3</sub>C(1<sup>1</sup>)) verschoben nach 1,67 (*s*/2,03 ± 0,08 H/H<sub>2</sub>DC(1<sup>1</sup>)). – <sup>13</sup>C-NMR. (Varian XL-100, 25,2 MHz): Veränderungen bezüglich **5**: Signal bei 94,54 (*d*/C(19)) fehlt; Signal bei 28,34 (*q*/C(1<sup>1</sup>)) nicht erkennbar und Signal bei 26,91 (*q*+*t*) aufgespalten in Signale bei 27,01 (*q*/Methyl) und bei 26,77 (*t*/C(18)). – MS. (175°): u. a. 503 (23) (*M*<sup>+</sup> – HClO<sub>4</sub><sup>58</sup>Ni) + Isotopenpike; 494 (2), 493 (2), 492 (9), 491 (18), 490 (46), 489 (37), 488 (100) (*M*<sup>+</sup> – HClO<sub>4</sub>–CH<sub>3</sub><sup>58</sup>Ni) usw.

Pyrrloider  $\Delta^{18}$ -Dehydrocorrinnickel(II)-Komplex **10**: Smp. > 280° (Zers.). – UV./VIS. (vgl. Fig. 4): a) in Äthanol (Kurve A): 267 (4,26), 359 (4,25), ca. 493 (3,59/flach), ca. 580 (3,63/flach); Schultern bei 288 (4,10), 432 (3,71); b) in Äthanol + 2  $\mu$ l 60% HClO<sub>4</sub> pro ml Messlösung: 250 (4,07), 264 (4,13), 334 (4,40), 433 (4,03), 455 (4,05); Schultern bei 321 (4,31), ca. 400 (3,88), 485 (3,92). – IR.: u. a. 2220 *m* (CN), 1628 *m*, 1574 *s*, 1504 *s* mit Schultern bei 1528 *m*, 1512 *s* und 1487 *m*. – <sup>1</sup>H-NMR. (Varian HA-100) a) in CDCl<sub>3</sub>: 1,00 (*s*/3H/CH<sub>3</sub>); 1,26/1,31/1,34/1,37 (doppelte Intensität)/1,42 (5*s*/18H/6H<sub>3</sub>C); 2,61/3,06 (*AB*-System/*J* = 17/H<sub>2</sub>C(3)); 2,87 (*s*/H<sub>2</sub>C (8 oder 13)); 2,93/3,05 (*AB*-System/*J* = 16/H<sub>2</sub>C (13 oder 8))  $\Sigma$  6H; 5,47/5,66 (2*s*/je 1H/HC (5 und 10)); 6,01/6,36 (*AX*-System/*J* = 3,5/2H/HC(18) und HC(17) Pyrrrolprotonen); b) in CF<sub>3</sub>COOH: 1,20 (*s*/3H/H<sub>3</sub>C); 1,41 (*s*/3H/H<sub>3</sub>C); 1,52/1,53/1,55 (doppelte Intensität)/1,57 (4*s*/15H/5H<sub>3</sub>C); 2,95/3,43 (*AB*-System/*J* = 18/H<sub>2</sub>C(3)); 3,30 (*s*/H<sub>2</sub>C (8 oder 13)); 3,41 (singulettoides *AB*-System/*J* = 18/H<sub>2</sub>C(3)); 3,30 (*s*/H<sub>2</sub>C (8 oder 13)); 3,41 (singulettoides *AB*-System/*J* = 18/H<sub>2</sub>C(3)).

<sup>32)</sup> Alle hier beschriebenen Verbindungen wurden in kristallisierter, verbrennungsanalytisch reiner Form isoliert. UV./VIS.: in Äthanol:  $\lambda_{\text{max}}$  in nm (log  $\epsilon$ ); IR.: in Chloroform, ausgewählte Banden in cm<sup>-1</sup> (stark, mittel, schwach); <sup>1</sup>H-NMR.: in Deuteriochloroform, chemische Verschiebungen in  $\delta$ -Werten in ppm bezogen auf  $\delta$ (TMS) = 0; <sup>13</sup>C-NMR.: in Deuteriochloroform,  $\delta$ -Werte der Breitband-entkoppelten Spektren in ppm bezogen auf  $\delta$ (TMS) = 0; MS.: in *m/e* (relative Intensitäten in %). Numerierung des Corringerüstes: C(1) bis C(19) wie üblich; jedoch C der Methylgruppe an C(1) = C(1<sup>1</sup>) (vgl. Fussnote 6 in [17]).

H<sub>2</sub>C(13 oder 8)); 4,15 ( $d/J = 2/2H/H_2C(17)$ ); 6,10 (triplettoides  $m/J \sim 2/1H/HC(18)$ ); 6,16/6,48 (2s/je 1H/HC (5 und 10)). – MS. (180°):  $m/e = 486$  (8), 485 (21), 484 (16), 483 (46) ( $M^+ /^{58}Ni$ ), 472 (9), 471 (15), 470 (44), 469 (32), 468 (100) ( $M^+ - CH_3 /^{58}Ni$ ) usw.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. K.O.H. dankt für ein NATO-Postdoctoral Fellowship. Herrn Prof. Dr. J. F. M. Oth (Organisch-chemisches Laboratorium, ETH) danken wir für seine Hilfe an B.K. zu Beginn der elektrochemischen Arbeiten.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Pfaltz, B. Hardegger, P. M. Müller, S. Farooq, B. Kräutler & A. Eschenmoser, *Helv.* 58, 1444 (1975).
- [2] a) Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löliger, R. Keese, K. Müller & A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 81, 301 (1969); *Angew. Chem. Internat. Ed.* 8, 343 (1969); b) A. Eschenmoser, *Quart. Rev.* 24, 366 (1970); c) A. Eschenmoser, *Pure appl. Chemistry Suppl. Special Lectures* 23. Internat. Congress Boston, Butterworths London, Vol. 2, 69 (1971); d) A. Eschenmoser, *Naturwissenschaften* 61, 513 (1974).
- [3] N. Bühler, «Synthetische und mechanistische Studien zum Aufbau corrinoïder Metallkomplexe durch lichtinduzierte A/D-Cycloisomerisierung», Diss. ETH Zürich, Prom. Nr. 5154; Juris-Verlag Zürich 1973.
- [4] R. Neier, «Über den Mechanismus der photochemischen A/D-Secocorrin → Corrin-Cycloisomerisierung», Diss. ETH Zürich (noch nicht erschienen).
- [5] D. M. Hercules, *Science* 145, 808 (1964); D. M. Hercules, *Accounts chem. Res.* 2, 301 (1969); E. A. Chandross & R. E. Visco, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 5350 (1964); *Su Moon Park & A. J. Bard*, *J. Amer. chem. Soc.* 97, 2978 (1975) und frühere Arbeiten.
- [6] J. F. O'Donnell, J. T. Ayres & C. K. Mann, *Analyt. Chemistry* 37, 1161 (1965).
- [7] C. K. Mann in A. J. Bard (Edit.) «Electroanalytical Chemistry» 3, 57 (1969).
- [8] J. B. Stothers, C. T. Tan, A. Nickon, F. Huang, R. Sridhar & R. Weglein, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 8581 (1972); P. A. J. Gorin, *Canad. J. Chemistry* 52, 458 (1974).
- [9] R. Nordmann, Diss. ETH Zürich (noch nicht erschienen).
- [10] R. S. Nicholson & I. Shain, *Analyt. Chemistry* 36, 706 (1964).
- [11] H.-J. Wild, «Die Synthese von Corrין-Komplexen durch photochemische A/D-Cycloisomerisierung», Diss. ETH Zürich, Nr. 4848; Juris-Verlag Zürich 1972.
- [12] F. P. Dwyer & H. A. McKenzie, *J. Proc. Roy. Soc. New South Wales* 81, 93 (1947).
- [13] H. C. Longuet-Higgins & E. W. Abrahamson, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2045 (1965).
- [14] I. Felner, A. Fischli, A. Wick, M. Pesaro, D. Bormann, E. L. Winnacker & A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 79, 863 (1967); *Angew. Chem. Internat. Ed.* 6, 864 (1967); J. Schossig, unveröffentlichte Arbeiten, siehe auch M. Roth, Diss. ETH Zürich, Prom. Nr. 4668; Juris-Verlag Zürich 1971, S. 131.
- [15] A. I. Scott, *Heterocycles* 2, 125 (1974); A. I. Scott, *Science* 184, 760 (1974); A. I. Scott, *Tetrahedron* 31, 2639 (1975).
- [16] A. W. Johnson & I. T. Kay, *J. chem. Soc.* 1965, 1620; D. Dolphin, R. L. N. Harris, J. L. Huppertz, A. W. Johnson & I. T. Kay, *J. chem. Soc. C* 1966, 30; D. A. Clarke, R. Grigg, R. L. N. Harris, A. W. Johnson, I. T. Kay & K. W. Shelton, *J. chem. Soc. C* 1967, 1648; A. W. Johnson, *Chem. Soc. Reviews* 4, 1 (1975); H. H. Inhoffen, H. Maschler & A. Gossauer, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 141; H. H. Inhoffen & H. Maschler, *ibid.* 1974, 1269.
- [17] H. Falk, G. Hoornaert, H.-P. Isenring & A. Eschenmoser, *Helv.* 58, 2347 (1975).