

Synthese von Sulfolenobilinen und deren Cyclisierung zu Chlorinatozink-Fulleren-Dyaden¹⁾

von Olaf Kutzki, Andreas Walter, und Franz-Peter Montforts*

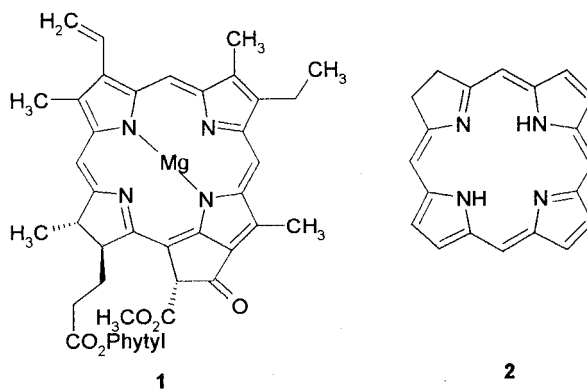
Institut für Organische Chemie des FB 2 der Universität Bremen, Leobener Strasse NW 2-C, D-28359 Bremen

Prof. Dr. Albert Eschenmoser zu seinem 75. Geburtstag gewidmet

Synthesis of Sulfolenobilins and Their Cyclization Directed to Chlorinatozinc-Fullerene Dyads

A novel chlorinatozinc-fullerene dyad **18** was synthesized to model the photosynthetic reaction center. The synthetic key step for the formation of the dyad **18** is an unusual one-pot reaction of the (sulfolenobilinato)-nickel *rac*-**16a,b** with concomitant generation of the chlorin macrocycle and linkage to the [5,6]fullerene-C₆₀-I_h. This one-pot reaction is a complex cascade of single reaction steps with a total yield of 32% and an average yield of 83% for the individual steps. The chlorinatozinc-fullerene dyad is so far one of three examples that contain chlorin moieties, the chromophores in naturally occurring photosynthetic systems.

1. Einleitung. – Porphyrinoide Naturstoffe sind an zahlreichen biochemischen Prozessen beteiligt [2], unter denen Atmung und Photosynthese wegen ihrer grundlegenden Bedeutung besonders herausragen. Die vollständig ungesättigten Porphyrine sind als eisenhaltige Häm-Pigmente am Sauerstoff- und Elektronen-Transport der Atmungskette beteiligt. Chlorophyll a (**1**), das grüne Photosynthese-Pigment der pflanzlichen Photosynthese, ist der Prototyp der Naturstoffklasse der Chlorine [2b][3].



Gemeinsames Strukturmerkmal dieser Verbindungsklasse ist das vom vollständig ungesättigten Porphyrin abgeleitete Chlorin-Gerüst **2** mit einem partiell gesättigten Pyrrol-Ring. Die sich gegenüber dem Porphyrin im Chlorin ergebende Strukturab-

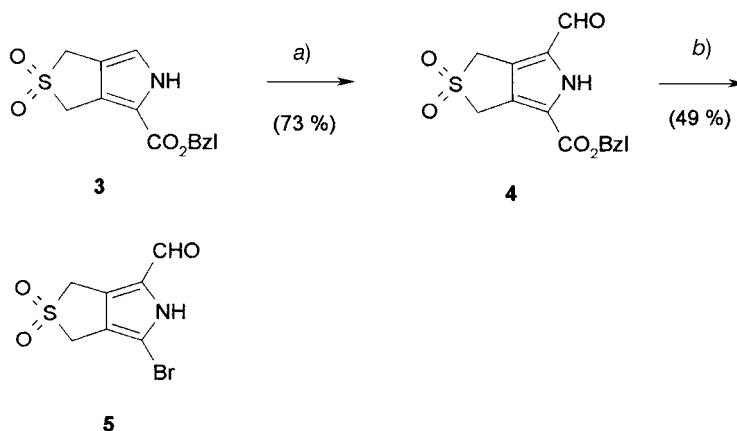
¹⁾ Kurzzmitteilung, s. [1].

wandlung hat Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der Chlorine und prädestiniert sie damit als Pigmente der Photosynthese [4]. Um die bei der natürlichen Photosynthese ablaufenden Schritte des lichtinduzierten Elektronen-Transfers zu analysieren und optimiert nachzuahmen, wurden zahlreiche künstliche Photosynthese-Systeme chemisch synthetisiert [5]. Bis auf wenige Ausnahmen [5b][6] besitzen die meisten der synthetisierten molekularen und supramolekularen Photosynthese-Systeme vollständig ungesättigte Porphyrine als zentrale Donor- und unterschiedliche Chinone als Akzeptor-Untereinheiten für den lichtinduzierten Elektronen-Transfer vom Donor zum Akzeptor. In jüngster Zeit haben porphyrinoide Photosynthese-Systeme, die *Buckminster*-Fulleren- C_{60} als Elektronen-Akzeptor enthalten, beträchtliches Interesse gefunden [7]. Der Vorteil dieser Systeme gegenüber den klassischen, Chinon-Akzeptoren besitzenden Photosynthese-Modellen könnte darin liegen, dass Fulleren- C_{60} bis zu 6 Elektronen aufnehmen kann und die Reorganisationsenergie gemäß der *Marcus*-Theorie [8] für Fulleren- C_{60} wesentlich geringer ist als für Chinone. Bis auf zwei Beispiele, in denen Derivate des natürlich vorkommenden Chlorophylls durch eine [2 + 3]- bzw. [4 + 2]-Cycloaddition mit Fulleren- C_{60} verknüpft wurden [9], enthalten alle bisher bekannten auf Fulleren basierenden Photosynthese-Modelle ungesättigte Porphyrine und Phthalocyanine als Donor-Einheiten [10]. Wir beschreiben hier die Totalsynthese von Dyaden mit [5,6]Fulleren- C_{60} - I_h als Akzeptor und einem Chlorin, dem Chromophor natürlich vorkommender Photosynthese-Systeme, als Donor-Untereinheit. Schlüsselschritt der Synthese ist eine neuartige, kaskadenartig ablaufende Ringschluss-Reaktion, die aus einem linearen tetrapyrrolichen Bilin das makrotetracyclische Chlorin bildet. Im Verlauf der Cyclisierung entsteht aus einer Sulfoleno-Einheit gleichzeitig ein Dien, das sich in einer *Diels-Alder*-Reaktion an den gewünschten Akzeptor addiert. Parallel zu unseren Arbeiten ist das Konzept, Akzeptoren an Porphyrine mit anellierten Sulfoleno-Ringen als Vorläufer für Dien-Einheiten durch [4 + 2]-Cycloaddition anzuknüpfen, auch in den Laboratorien von *Gunter* [11] und *Kräutler* [12] genutzt worden. Von *Kräutler* und *Rieder* konnten dabei mit einem Tetrasulfolenoporphyrin bis zu vier Fulleren- C_{60} -Moleküle an den Makrotetracyclus addiert werden [12b].

2. Ergebnisse und Diskussion. – Unser makrotetracyclisches Syntheseziel war das (Hexamethylsulfolenochlorinato)zink **9**, für dessen Aufbau der bromierte Sulfolenopyrrol-carbaldehyd **5** gemäss eines von uns entwickelten Synthesekonzepts für Chlorine [3b][13] benötigt wurde (Sulfolan = Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid). Der Aldehyd **5** konnte aus dem kürzlich von uns beschriebenen Sulfolenopyrrolcarbonsäure-benzylester **3** [14] durch *Vilsmeier*-Formylierung, nachfolgende hydrogenolytische Debenzylierung und decarboxylative Bromierung in drei Schritten (*Schema 1*) gewonnen werden. Bei der Bearbeitung der hier beschriebenen Zielsetzung wurde eine neue, verbesserte Variante der ursprünglich eingesetzten Bilin-Chlorin-Cyclisierung [13] konzipiert, für die der zunächst nur als Zwischenprodukt für **5** vorgesehene formylierte Sulfolenopyrrolcarbonsäure-benzylester **4** als neuer Chlorin-Synthesebaustein ins Spiel kam.

Ausgangspunkt der Sulfolenochlorin-Synthesen ist der schon früher von uns zum Aufbau von Chlorinen [13] und Corrinen [15] benutzte Tripyrrolatonicke-Komplex *rac*-**6** (*Schema 2*). Nach alkalischer Hydrolyse der Ester-Gruppe in *rac*-**6** wurde der

Schema 1

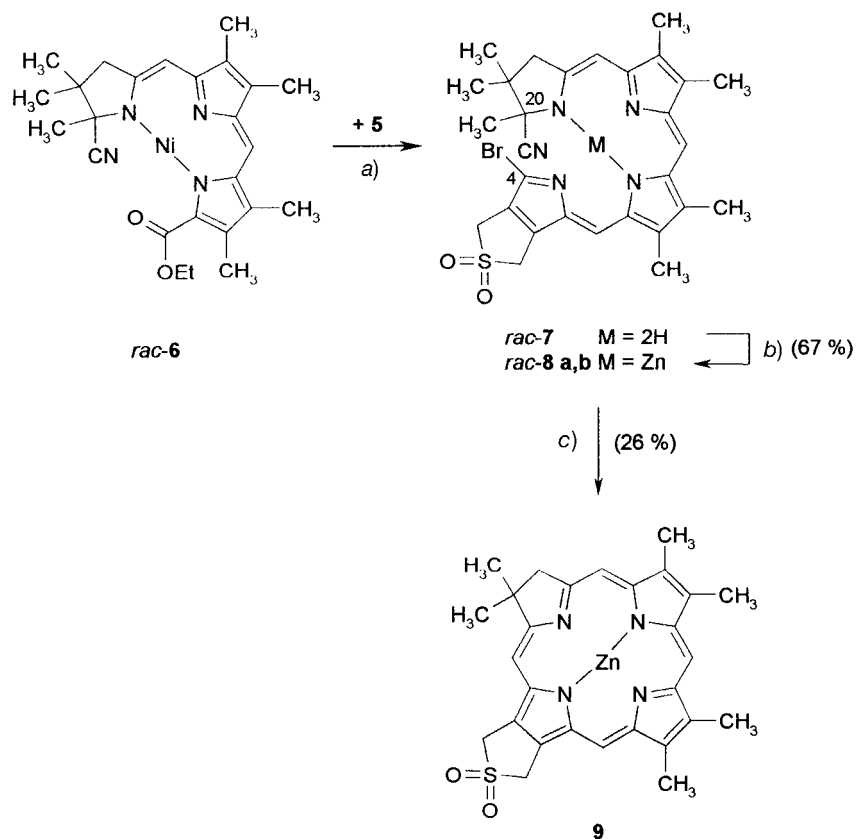


a) POCl_3 , DMF, 90° , 1 h; **4** (73%). b) 1) H_2 , Pd/C, MeOH, THF, Et_3N , quant.; 2) Pyridiniumbromid-perbromid, DMF, Py, 75° , 18,5 h; **5** (49%).

Sulfolenopyrrol-carbaldehyd **5** unter Decarboxylierung und Dekomplexierung mit dem Tricyclus kondensiert (\rightarrow *rac*-**7**). Rekomplesierung des gebildeten tetracyclischen Bilins mit Zink(II)-acetat lieferte den Metallkomplex *rac*-**8a,b**, der aufgrund des Chiralitätszentrums an C(20) und wegen der Chromophor-Helizität als binäres Diastereoisomeren-Gemisch anfiel. Unter dem Templat-Einfluss des Zink-Ions liess sich der lineare tetrapyrrolische Metallkomplex *rac*-**8a,b** mit DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) zum (Hexamethylsulfolenochlorinato)zink **9** cyclisieren. Wie in früheren Arbeiten gezeigt [3b][13][16], wird der Ringschluss durch Dehydrocyanidierung und Ausbildung einer exocyclischen Enamin-Doppelbindung an C(20) eingeleitet und durch nucleophilen Angriff des Enamins an der Bromoimino-Struktur der Position 4 abgeschlossen. Bisherige Arbeiten zur Chlorin-Bildung [13] durch baseninduzierte Cyclisierung hatten gezeigt, dass DBU in Sulfolan oder KO^tBu in $^t\text{BuOH}$ geeignete Bedingungen darstellen, um aus den entsprechenden Bilinen in guten Ausbeuten Chlorine zu erhalten. Die Anwendung dieser Reaktionsbedingungen zur Synthese von (Sulfolenochlorinato)zink **9** aus dem Bilinato-Komplex *rac*-**8a,b** schlugen komplett fehl. Lediglich in CHCl_3 als weniger polarem Lösungsmittel konnte *rac*-**8a,b** in mässiger Ausbeute zum (Sulfolenochlorinato)zink **9** cyclisiert werden. Wir führen dieses Ergebnis darauf zurück, dass die Sulfoleno-Struktur im Bilinatozink *rac*-**8a,b** gegenüber Basen labil ist und dadurch zu nicht kontrollierbaren Folgereaktionen neigt.

In Arbeiten zur Bildung von Corrinen [15][17] wurde beobachtet, dass am endständigen Pyrrol-Ring α -unsubstituierte Bilinatonickele-Komplexe (Schema 3) über die protonierte Iminform **A** durch Cyclisierung zwischen C(1) und C(19) z.B. (Hexadehydrocorrinato)nickel-Komplexe ergeben. Dieses Reaktionsverhalten wird durch die Elektrophilie der 19-Position und die Nucleophilie der 1-Position des endständigen Pyrrol-Ringes in **A** bestimmt. Als sehr untergeordnetes Nebenprodukt der Corrinato-Bildung wurde auch das Chlorinatonickele **13** beobachtet, dessen Entstehung über die Cyclisierung der zu **A** tautomeren Enamin-Form **B** und nachfolgende Oxidation erklärt werden kann, wobei die nucleophile Enamin-Doppelbindung an C(19) wieder den endständigen Pyrrol-Ring angreift, dessen α -Position nun elektrophil reagiert. Die Bildung des Corrinato/Chlorinato-Gemisches konnte entweder unter protisch basischen Reaktionsbedingungen oder durch einfaches Erhitzen bis zum Schmelzpunkt des Bilinatonickeles erzielt werden.

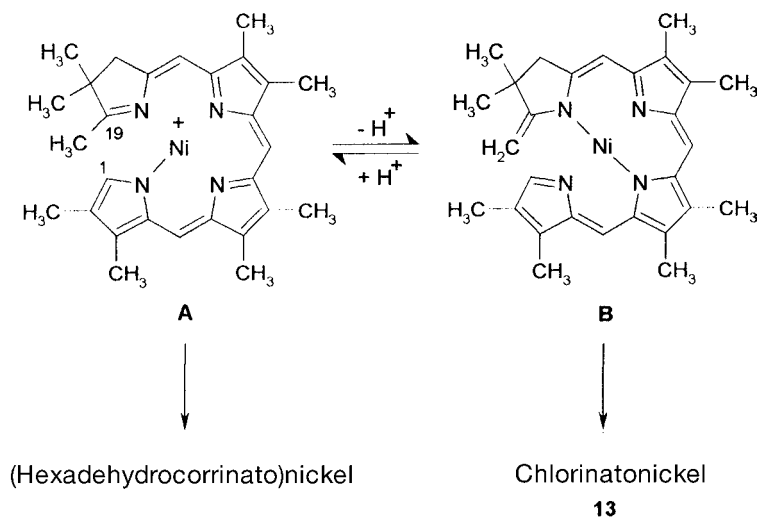
Schema 2



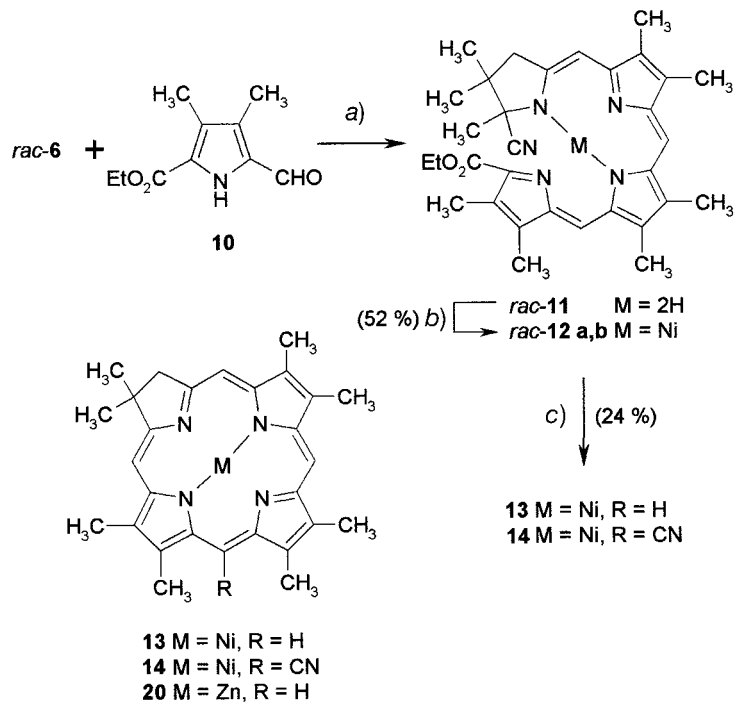
a) 1) 5N KOH, MeOH/H₂O 9 : 1, THF, Rückfluss, 45 min; 2) 1,5 equiv. **5**, TsOH, CHCl₃, Rückfluss, 20 min. b) Zn(OAc)₂, NaOAc, CH₂Cl₂, RT., 20 min; *rac-8a,b* (67% bzgl. *rac-6*). c) DBU, CHCl₃, Rückfluss, 4 h; **9** (26%).

Diese Befunde führten zur Überlegung, durch Einführung eines Akzeptor-Substituenten die Elektrophilie des endständigen Pyrrol-Ringes zu erhöhen und dadurch die Chlorinato- gegenüber der Corrinato-Bildung zu bevorzugen und die Cyclisierung unter rein thermischen, Base-vermeidenden Reaktionsbedingungen durchzuführen. Ein nicht weiter optimierter Cyclisierungsversuch mit dem aus dem Tricyclus *rac-6* und dem 5-Formyl-3,4-dimethyl-1*H*-pyrrolcarbonsäure-ethylester (**10**) via *rac-11* erhältlichen, binären Diastereoisomergemisch der Bilinatonicke(II)-Komplexe *rac-12a,b* ergab nach 30 min Erhitzen in siedendem 1,2,4-Trichlorobenzol das gewünschte Chlorinatonicke **13** (Schema 4) und als Nebenprodukt ein an C(15) Cyano-substituiertes Chlorinatonicke **14**. Die Chlorinato-Komplexe entstehen danach 1) durch Dehydrocyanidierung unter Bildung der Enamin-Doppelbindung an C(19), 2) Cyclisierung zwischen C(1) und der Enamin-Doppelbindung unter dem Templat-Einfluss des zentralen Nickel-Ions, 3) Deethoxycarbonylierung und schliesslich 4) Oxidation des primär gebildeten Dihydrochlorinato-Komplexes mit Luftsauerstoff, der nicht ausgeschlossen wurde. Das nur in Spuren anfallende und deshalb nicht vollständig

Schema 3



Schema 4

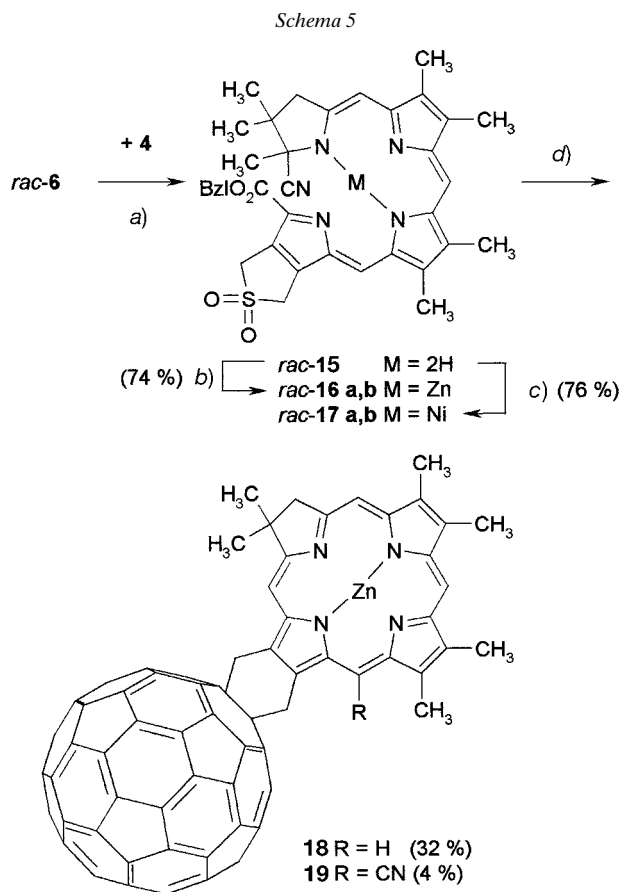


a) 1) 5N KOH, MeOH/H₂O 9 : 1, THF, Rückfluss, 45 min; 2) 1,8 equiv. **10**, TsOH, CHCl₃, Rückfluss, 30 min; *rac*-**11**. b) Ni(OAc)₂·4H₂O, NaOAc, RT., 20 min; *rac*-**12a,b** (52% bzgl. *rac*-**6**). c) 1,2,4-Trichlorobenzol, 220°, 30 min; **13** (24%) und **14** (Spuren).

charakterisierte 15-Cyano-substituierte Nebenprodukt **14**²⁾ könnte durch Cyanid-Addition an ein intermediär auftretendes Dihydrochlorinato-Tautomer entstehen.

Die für die neue Cyclisierungsvariante geeigneten (Sulfolenobilinato)nickel-Komplexe *rac-17a,b* und -zink-Komplexe *rac-16a,b* wurden aus dem Tricyclus *rac-6* und dem Formyl-sulfolenopyrrolcarbonsäure-benzylester **4** via *rac-15* gewonnen (Schema 5). Die robusten, als binäres Diastereoisomeren-Gemisch anfallenden Bilinatonickele-Komplexe *rac-17a,b* wurden hergestellt, um eine exakte Charakterisierung der Bilinato-Komplexe vornehmen zu können.

Das labile Bilinatozink *rac-16a,b* wurde durch Erhitzen in Gegenwart von [5,6]Fulleren- C_{60} - I_h zur Chlorinatozink-Fulleren-Dyade **18** umgesetzt. Den für *rac-*

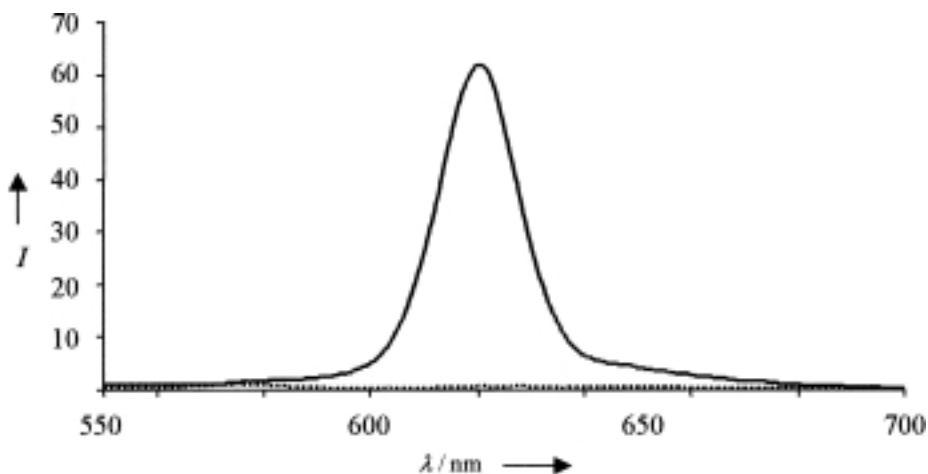


a) 1) 5N KOH, MeOH/H₂O 9 : 1, THF, Rückfluss, 45 min; 2) 1,8 equiv. **4**, TsOH, CHCl₃, Rückfluss, 30 min. b) Zn(OAc)₂, NaOAc, RT., 20 min; *rac-16a,b* (74% bzgl. *rac-6*). c) Ni(OAc)₂ · 4 H₂O, NaOAc, RT., 20 min; *rac-17a* (39% bzgl. *rac-6*) und *rac-17b* (37% bzgl. *rac-6*). d) *rac-16a,b*, 2,6 equiv. Fulleren- C_{60} , 1,2,4-Trichlorobenzol, 220°, 30 min; **18** (32%) und **19** (4%).

2) Die 15-Substitution nehmen wir aufgrund der Analogie mit den mit *rac-16a,b* durchgeführten Versuchen an, in denen wir die Position der Cyanid-Addition ermitteln konnten.

12a,b beschriebenen Cyclisierungsschritten schliessen sich hier noch die Schwefeldioxid-Extrusion und die *Diels-Alder*-Reaktion des gebildeten Diens mit Fulleren- C_{60} als Dienophil an. Auch hier wird ein Cyano-substituierter Chlorinato-Komplex **19** als Nebenprodukt beobachtet. Die 15-Position der Cyano-Gruppe konnte aufgrund der chemischen Verschiebung der Methin-H-Atome durch NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Im UV/VIS-Spektrum des Cyanochlorinato-Komplexes zeigen sich starke bathochrome Verschiebungen der *Q*-Bande und der *Soret*-Bande gegenüber dem unsubstituierten Chlorinato-Komplex von 622 nach 658 nm bzw. von 402 nach 419 nm. Trotz der komplexen Kaskade von Einzelschritten, deren genaue Reihenfolge noch nicht ermittelt werden konnte, und trotz der drastischen Reaktionsbedingungen liegt die Gesamtausbeute für die Bildung der Dyade **18** mit 32% bemerkenswert hoch. Für die Einzelschritte ergibt sich eine durchschnittliche Ausbeute von 83%. Ausserdem lässt sich der Pyrrol-Baustein **4** für *rac*-**16a,b** mit den Bilincarbonsäure-ester-Liganden leichter erhalten als der Bromopyrrol-carbaldehyd **5** des ursprünglichen Syntheseweges.

Die Eignung der synthetisierten Dyade **18** zur Untersuchung des lichtinduzierten Elektronen-Transfers ergibt sich aus dem Lumineszenz-Spektrum. Ein Vergleich der Lumineszenz-Spektren (*Fig.*) nach Anregung bei der Wellenlänge der *Soret*-Bande (395 bzw. 402 nm) des Chlorinatozinks **20** (s. *Schema 4*) ohne Fulleren-Teil und der Chlorinatozink-Fulleren-Dyade **18** zeigt, dass der Fulleren-Akzeptor in **18** eine Löschung der Lumineszenz bewirkt, während für das einfache Chlorinatozink **20** Lumineszenz beobachtet wird. Die Unabhängigkeit der Lumineszenz-Löschung von der Konzentration der Dyade **18** weist auf einen intramolekularen Elektronen- oder Energie-Transfer vom Chlorinato-Liganden auf den Fulleren-Akzeptor hin.

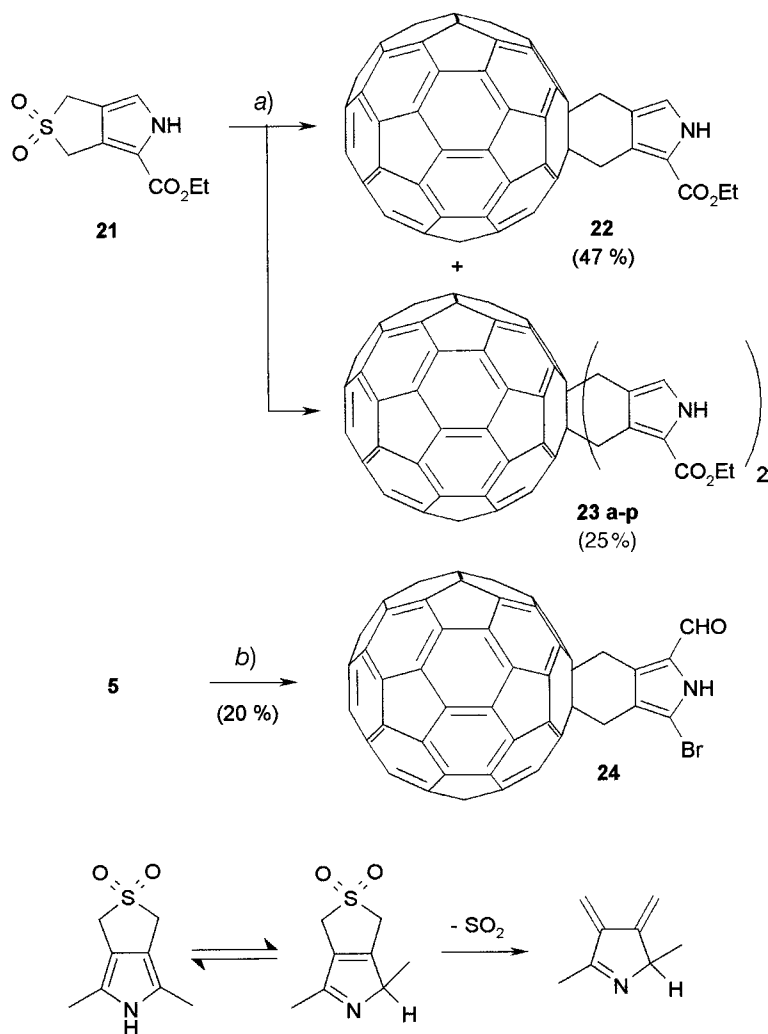


Figur. Lumineszenzspektren von **18** (· · ·) und **20** (—) in $CHCl_3$ ($c = 10^{-6}$ M) nach Anregung bei der Wellenlänge der jeweiligen *Soret*-Bande (400 bzw. 395 nm)

Obwohl der entsprechende Ethylester **21** [18] des Sulfolenopyrrols **3** und der Bromosulfolenopyrrol-carbaldehyd **5** anders als ein makrotetracyclisches Chlorin nach der Schwefeldioxid-Extrusion keine kanonisch formulierbaren Strukturen aufweisen –

es sei denn man nimmt eine zum *1H*-Pyrrol tautomere *2H*-Pyrrol-Form an, aus der heraus die Extrusion erfolgt – bilden die Pyrrole **21** und **5** mit Fulleren- C_{60} die entsprechenden *Diels-Alder*-Addukte **22** bzw. **24** (Schema 6). Im Falle des Sulfolenopyrrolcarbonsäure-ethylesters **21** konnten auch die Bis-addukte **23a–p** beobachtet werden. Das HPLC (Tab.) der Bis-addukt-Fraktion zeigt acht Peaks, die jeweils zu vier Paaren mit nur geringen Unterschieden in der Retentionszeit und nahezu gleicher Intensität der Partner auftreten. Die vier unterschiedlichen Paare dürften den für Additionsreaktionen an Fulleren- C_{60} beobachteten konstitutionsisomeren *e*-, *trans*-3-, *trans*-2- und *trans*-4-Addukten entsprechen [19], während die einzelnen Partner der

Schema 6



a) 1 Equiv. Fullerene- C_{60} , 1,2,4-Trichlorobenzol, 5,5 h, 220°, Chromatographie; **22** (47%) und **23a–p** (25%). b) 1 Equiv. Fullerene- C_{60} , 1,2,4-Trichlorobenzol, 5,5 h, 220°, Chromatographie; **24** (20%).

jeweiligen Doppelpeaks den beiden konstitutionsisomeren Möglichkeiten entsprechen, mit denen sich das durch die α -Carbonsäure-ester-Gruppe konstitutionell unsymmetrische Pyrrol in der Zweitaddition an Fulleren-C₆₀ anlagern kann. Ebenfalls im HPL auftretende Peaks geringerer Intensität mit fehlender paarweiser Auflösung könnten den weiteren möglichen, bisher nur in geringen Mengen und Spuren beobachteten, konstitutionsisomeren *cis*-3-, *trans*-1-, *cis*-2- und *cis*-1-Addukten entsprechen.

Tabelle. Zusammensetzung der Fullerenodiisoindeole **23a–h** gemäss HPLC (Polygosil 60-10, CH₂Cl₂, 1,5 ml/min, UV 254 nm)

	23a,b	23c,d	23e,f	23g,h
<i>t_R</i> [min]	1,6; 2,7	6,6; 8,0	13,6; 15,6	19,2; 22,4
rel. Intensität	5,00; 7,50	3,75; 5,13	3,21; 3,23	1,46; 1,00

Die mit den Sulfoleno-Ringen anellierten Pyrrole und Chlorine stellen interessante Bausteine dar, deren Reaktivitäten im Hinblick auf Bis-addukte des Fulleren-C₆₀ und die Bildung von [4 + 2]-Cycloaddukten mit anderen Dienophilen vielfältige Möglichkeiten für neue Strukturen und Materialien versprechen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie durch ein Doktoranden-Stipendium für Dr. O. Kutzki gefördert. Herrn Dr. F. Mayer-Posner von der Firma Bruker-Daltonik GmbH danken wir für die Messung der MALDI-TOF Massenspektren, der Firma Hoechst AG für die Fulleren-Spende, Frau A. Lincke für die HPLC-Untersuchungen und Frau I. Erxleben, Herrn Dr. P. Schulze sowie Herrn Dr. T. Dülcks für die massenspektrometrischen Messungen.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle verwendeten Chemikalien wurden in der Qualität 'zur Synthese' oder höherer Reinheit eingesetzt. Eine besondere Vorbehandlung von Edukten oder Reagenzien ist jeweils erwähnt. Die Lsgm. wurden nach allgemeinen Methoden getrocknet und gereinigt. Das Eindampfen erfolgte im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe. Schmelzpunkte: unkorrigiert. Dünnschichtchromatographie (DC): DC-Fertigplatten Kieselgel 60 *F*₂₅₄ (Riedel de Haën), Schichtdicke 0,25 mm, DC-Fertigfolien Kieselgel *SIL G/UV 254* (Polygram, Macherey & Nagel) und Alox Polygram *N/UV*₂₅₄, Schichtdicke 0,2 mm (Macherey & Nagel). Säulenchromatographie: Alox *N* Akt. II–III nach Brockmann (ICN Biomedicals) und Kieselgel 60 Å, 32–63 µ (ICN Biomedicals). HPLC: Knauer mit Pumpe 64, Zweikanal-Potentiometerschreiber BBC Metrawatt Servogor 120, UV-Spektrometer Knauer; die entsprechenden Angaben bedeuten der Reihe nach stationäre Phase, mobile Phase, Pumpenleistung und Detektionsweise. UV/VIS: Varian-Cary-50-Spektrometer: λ_{\max} (ϵ) in nm. Lumineszenz-Spektroskopie: Perkin-Elmer-LS-50-Spektrometer; λ_{\max} (Intensität der Emission) in nm, λ_{\max} = Emissionsmaximum, λ_{exc} = Anregungswellenlänge. IR: Perkin-Elmer-FT-IR-Spektrometer Paragon 500: $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹. NMR: Bruker AM 360 und DPX 200; chemische Verschiebungen δ in ppm rel. zu SiMe₄, *J* in Hz. MS: Finnigan MAT 8200 und Bruker Biflex III; *m/z* (rel. Intensität); NBA = 3-Nitrobenzyl-alkohol. HA-MS: Finnigan MAT 8200 nach der 'peak-matching'-Methode. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Benzyl-(6-formyl-3,5-dihydro-1H-thieno[3,4-c]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (**4**). Zu 0,5 ml unter Ar gerührtem DMF (getrocknet über CaH₂) wurden bei RT. 340 µl (3,71 mmol, 5 equiv.) POCl₃ langsam injiziert. Nach 15 min Rühren bei RT. kühlte man auf 0° und fügte dann 217,8 mg (0,75 mmol) **3**, gelöst in 2 ml trockenem DMF, hinzu. Diese Lsg. wurde 1 h unter Rückfluss auf 90° erhitzt, bevor die Reaktion durch Zugabe von 5 ml ges. NaOAc-Lsg. und 15 min Rühren bei 90° abgebrochen wurde. Nach Abkühlen des Gemisches und Zugabe von 20 ml H₂O extrahierte man 5-mal mit CH₂Cl₂ und 2-mal mit AcOEt. Die vereinigten org. Phasen trocknete man durch Filtration über heisse Watte und dampfte ein. Verbliebenes DMF destillierte man anschliessend im Kugelrohr bei 50° i. HV. ab. Chromatographie (Kieselgel, CH₂Cl₂/AcOEt 6 : 1) ergab einen hellgelben Feststoff, der aus CH₂Cl₂/Petrolether umkristallisiert wurde: 173,6 mg (72,7%) **4**. Farblose Kristalle. Schmp. 195–196°. DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/AcOEt 6 : 1): *R_f* 0,39. IR (KBr): 3212s (NH); 3043w (CH, Ph), 2975w (CH), 2932w

(CH), 2849w (HCO), 2823w (H–CO), 1714s (C=O, CHO), 1673s (C=O, CO₂Bzl), 1588m, 1501m, 1475m, 1460m, 1405w, 1390w, 1315s (SO₂), 1264s (CO), 1229m, 1188w, 1157m, 1135s (SO₂), 1073m, 1032w, 985m, 936w, 905w, 886w, 848w, 818m, 769m, 744m, 694m, 624w, 593w, 564m, 500m, 462w. ¹H-NMR (360 MHz, (D₆)DMSO): 4,36, 4,44 (2s, CH₂SO₂CH₂); 5,35 (s, CO₂CH₂Ph); 7,34–7,50 (m, CO₂CH₂Ph); 9,74 (s, CHO); 13,51 (br. s, NH). EI-MS: 319 (9, M⁺), 256 (20), 255 (97, [M–SO₂]⁺), 92 (9), 91 (100, C₇H₇⁺), 65 (13, [C₅H₅]⁺). Anal. ber. für C₁₅H₁₃NO₃S (319,34): C 56,41, H 4,11, N 4,38, S 10,04; gef.: C 56,42, H 4,14, N 4,32, S 9,99.

6-Bromo-3,5-dihydro-1H-thieno[3,4-c]pyrrol-4-carbaldehyd-2,2-dioxid (5). MeOH (8 ml) wurde mit 10 Tropfen Et₃N (über CaH₂ destilliert) versetzt und unter Rühren im Wasserstrahlpumpenvakuum über einen Reimeyer-Aufsatz 3-mal entgast. Anschliessend gab man eine Spatelspitze 10% Pd/C hinzu und begaste die Apparatur 3-mal mit H₂. Nach Zugabe von 155,5 mg (0,49 mmol) **4** in 10 ml THF (getrocknet über Na) wurde wieder 3-mal mit H₂ begast und bei RT. unter H₂ 30 min gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle (Kieselgel, CH₂Cl₂/AcOEt 3:1): R_f 0,00) filtrierte man den Katalysator über *Celite* ab und wusch mit MeOH und wenig H₂O nach. Nach Eindampfen trocknete man i. HV., wodurch die rohe Carbonsäure als weissgraues Pulver erhalten wurde. Dieses Rohprodukt löste man in 10 ml trockenem DMF und gab es unter Ar zu einer Lsg. von 347,0 mg (0,98 mmol, 2,01 equiv.) Pyridiniumbromid-perbromid und 200 µl (2,48 mmol, 5,10 equiv.) Pyridin (getrocknet über CaH₂) in 2 ml trockenem DMF. Dann rührte man 18,5 h bei 75°. Nach dem Abkühlen wurde mit 20 ml H₂O versetzt, mit 7 Tropfen 2N HCl-Lsg. angesäuert und zunächst 4-mal mit CH₂Cl₂ und dann 3-mal mit AcOMe extrahiert. Die gelben org. Phasen wurden 1-mal mit ges. NaHCO₃-Lsg. gewaschen, durch Filtration über Watte getrocknet und eingedampft. Nachdem das verbliebene DMF im Kugelrohr abdestilliert worden war, chromatographierte man an Kieselgel (CH₂Cl₂/AcOEt 3:1). Umkristallisation aus AcOEt/Petrolether ergab 62,5 mg (49,0%) **5**. Schmp. Zers. ab 150°. DC (Kieselgel, CH₂Cl₂/AcOEt 3:1): R_f 0,48. IR (KBr): 3400w (NH), 3117m, 3025m, 2973m (CH), 2928m (HCO), 2857m (HCO), 1720w, 1648s (C=O), 1585m, 1493s, 1433m, 1406w, 1365s, 1310s (SO₂), 1237s, 1198s, 1157m, 1128s (SO₂), 1076m, 890w, 813w, 772m, 754m, 701m, 555m. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 4,24, 4,61 (2s, CH₂SO₂CH₂); 9,42 (s, CHO); 13,24 (br. s, NH). EI-MS: 265 (13, M(⁸¹Br)⁺), 263 (12, M(⁷⁹Br)⁺), 202 (9), 201 (95, [M(⁸¹Br)–SO₂]⁺), 200 (12), 199 (100, [M(⁷⁹Br)–SO₂]⁺), 173 (25, [M(⁸¹Br)–SO₂–CO]⁺), 171 (27, [M(⁷⁹Br)–SO₂–CO]⁺), 92 (71, [M–SO₂–CO–Br]⁺), 65 (61, C₅H₅⁺), 64 (22), 63 (23), 52 (17), 39 (38, C₃H₃⁺). HA-MS: 262,92434 (C₇H₆BrNO₃S⁺; ber. 262,92528).

[(4-Bromo-1,3,18,19,20,24-hexahydro-8,9,13,14,19,19,20-heptamethyl-22H-thieno[3,4-b]bilin-20-carbonitril)-2,2-dioxidato(2–)-κN²¹,κN²²,κN²³,κN²⁴]zink(II) (rac-8a,b). Eine Lsg. von 13,7 mg (28,71 µmol) [Ethyl-(14-cyano-12,13,14,17-tetrahydro-2,3,7,8,13,13,14-heptamethyl-15H-tripyrin-1-carboxylato)(2–)]nickel(II) (rac-6) in 5 ml THF wurde mit 2,30 ml (11,50 mmol, 401 equiv.) 5N KOH-Lsg. in H₂O/MeOH 9:1 versetzt. Nach 45 min Erhitzen unter Rückfluss und Ar überführte man die Lsg. in 20 ml ges. NaHCO₃-Lsg. Nach erschöpfender Extraktion mit CH₂Cl₂ trocknete man die vereinigten org. Phasen durch Filtration über Watte und dampfte ein. Nach kurzem Trocknen i. HV. belüftete man mit Ar und injizierte eine Lsg. von 15,8 mg (59,83 µmol, 2,1 equiv.) **5** in 7 ml CHCl₃ (getrocknet über P₂O₅). Dann wurden sofort 0,68 ml (272 µmol, 9,5 equiv.) einer 0,4N H₂O-freien TsOH-Lsg. in trockenem CHCl₃ (H₂O-Entfernung durch Erhitzen unter Rückfluss einer TsOH-Lsg. in CHCl₃ in einem mit Molekularsieb (3 Å) gefüllten Soxhlet-Extraktor) mittels einer Spritze addiert und dann unter Ar 40 min unter Rückfluss erhitzt. Die nun grünblaue Lsg. überführte man mit CH₂Cl₂ in 20 ml ges. NaHCO₃-Lsg. Nach erschöpfender Extraktion mit CH₂Cl₂ wurden die vereinigten org. Phasen durch Filtration über Watte getrocknet und dann eingedampft. Nach kurzem Trocknen i. HV. löste man das Rohprodukt **rac-7** in 5 ml CH₂Cl₂ und versetzte es mit einer Lsg. von 27,2 mg (148,2 µmol, 5,2 equiv.) Zn(OAc)₂ (bei 100° i. HV. entwässert) und 17,2 mg (209,7 µmol, 7,3 equiv.) NaOAc in 2 ml MeOH. Nach 30 min Rühren bei RT. unter Ar gab man das Gemisch auf 20 ml ges. NaHCO₃-Lsg. und extrahierte erschöpfend mit CH₂Cl₂. Nach Filtration über Watte und Eindampfen chromatographierte man an Alox (CH₂Cl₂/AcOEt 19:1): 12,6 mg (66,7%) **rac-8a,b**. Grüner Feststoff. DC (Alox, CH₂Cl₂/AcOEt 19:1): R_f 0,62 (**rac-8a**), 0,56 (**rac-8b**), 0,70 (**rac-7**). UV/VIS (CHCl₃, rel. Intensitäten): **rac-8a,b**: 729 (0,67), 661 (0,40), 508 (0,20), 382 (1), 330 (0,34), 282 (0,68); **rac-7**: 702 (0,53), 643 (0,66), 495 (0,26), 407 (0,95, sh), 392 (1), 299 (0,55, sh), 272 (0,75). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 0,82, 1,13, 1,15, 1,20, 1,25, 1,31 (6s, je 3 H, 2 Me–C(19), Me–C(20)); 2,02, 2,04, 2,06, 2,08, 2,10, 2,14, 2,16, 2,17 (8s, je 3 H, Me–C(8), Me–C(9), Me–C(13), Me–C(14)); 2,58, 2,97 (AB, ²J_{AB} = 15,87, 2 H, H–C(18) (**rac-8a**)); 2,70, 2,90 (AB, ²J_{AB} = 16,95, 2 H, H–C(18) (**rac-8b**)); 4,11, 4,12, 4,34, 4,39 (4s, je 2 H, H–C(1), H–C(3)); 5,31, 5,35, 5,96, 6,01, 6,49, 6,50 (6s, je 1 H, H–C(6), H–C(11), H–C(16)). DCI-MS (neg., 8 mA/s): 661 (0,1), 660 (0,1), 659 (0,4), 658 (0,2), 657 (0,5, M(⁸¹Br)[–]), 626 (0,1), 655 (0,3, M(⁷⁹Br)[–]).

[1,3,7,8-Tetrahydro-7,7,12,13,17,18-hexamethyl-22H,24H-thieno[3,4-b]porphin-2,2-dioxidato(2–)-κN²¹,κN²²,κN²³,κN²⁴]zink(II) (9). Man löste 12,6 mg (19,15 µmol) **rac-8a,b** in 5 ml trockenem CHCl₃ und versetzte unter Rühren und Ar mit 709 µl (4,75 mmol, 247,8 equiv.) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (über CaH₂

abdestilliert). Dann erhitzte man 4 h unter Rückfluss und Ar. Die nun braune Lsg. überführte man mit CH_2Cl_2 in 30 ml ges. NaHCO_3 -Lsg. Nach 4-maligem Extrahieren mit CH_2Cl_2 wurden die vereinigten org. Phasen durch Filtration über Watte getrocknet und eingedampft. Dann chromatographierte man an Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 19:1). Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ ergab 2,7 mg (25,6%) **9**. Türkisgrüne Kristalle. Schmp. Zers. ab 120°. DC (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 19:1): R_f 0,57. IR (NaCl): 2958m (CH), 2918m (CH), 2875w (CH), 2849m (CH), 1684w (C=N), 1652m (C=N), 1646w, 1636m, 1558m (C=C), 1540m (C=C), 1521m (C=C), 1506m (C=C), 1472m, 1464m, 1456m, 1418w, 1378w, 1292s (SO_2), 1076m (SO_2), 1047w, 999w, 860w, 844w, 732w (CH). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 2,01 (s, 2 Me-C(7)); 3,22, 3,27, 3,29, 3,32 (4s, Me-C(12), Me-C(13), Me-C(17), Me-C(18)); 4,54 (m, 2 H-C(8)); 4,87, 4,93 (2s, H-C(1), H-C(3)); 8,20, 8,64, 9,13, 9,37 (4s, H-C(5), H-C(10), H-C(15), H-C(20)). UV/VIS (CHCl_3): 623 (13068), 579 (1323), 503 (955), 401 (35919), 381 (13186, sh), 281 (3506). DCI-MS (pos., 8 mA/s): 550 (26), 549 (42), 548 (100, M^+), 531 (30), 530 (73), 526 (15), 524 (19), 484 (22, $[M - \text{SO}_2]^+$), 457 (18), 456 (50), 446 (17), 444 (20), 439 (28), 433 (21), 430 (22), 429 (69), 428 (65), 427 (49), 426 (36), 425 (56), 424 (30), 420 (26, $[M - \text{SO}_2 - \text{Zn}]^+$), 419 (87, $[M + \text{H} - \text{SO}_2 - \text{Zn}]^+$), 413 (24), 412 (25), 411 (62), 410 (27), 409 (38), 391 (26).

[Ethyl-(19-cyano-17,18,19,24-tetrahydro-2,3,7,8,12,13,18,18,19-nonamethyl-22H-bilin-1-carboxylato)(2-)- $\kappa\text{N}^{21}, \kappa\text{N}^{22}, \kappa\text{N}^{23}, \kappa\text{N}^{24}$ nickel(II) (*rac*-**12a,b**). Eine Lsg. von 50,0 mg (104,8 μmol) *rac*-**6** in 1,5 ml THF wurde mit 2,10 ml (10,5 mmol, 100 equiv.) 5N KOH-Lsg. in $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1 versetzt. Nach 45 min Erhitzen unter Rückfluss und Ar überführte man die Lsg. in 15 ml ges. NaHCO_3 -Lsg. Nach erschöpfender Extraktion mit CH_2Cl_2 trocknete man die vereinigten org. Phasen durch Filtration über Watte und dampfte ein. Nach kurzem Trocknen i. HV. belüftete man mit Ar und injizierte eine Lsg. von 40,5 mg (207,5 μmol , 2,0 equiv.) **10** in 4 ml trockenem CHCl_3 . Dann wurden sofort 2,0 ml (1,2 mmol, 11,5 equiv.) 0,6N TsOH-Lsg. in trockenem CHCl_3 mittels einer Spritze addiert und darauf 25 min unter Ar unter Rückfluss erhitzt. Die Lsg. überführte man dann mit CH_2Cl_2 in 15 ml ges. NaHCO_3 -Lsg. Nach erschöpfender Extraktion mit CH_2Cl_2 wurden die vereinigten org. Phasen durch Filtration über Watte getrocknet und eingedampft. Nach kurzem Trocknen i. HV. löste man das Rohprodukt *rac*-**11**³⁾ in 5 ml CH_2Cl_2 und versetzte dann mit einer Lsg. von 66,2 mg (266 μmol , 2,5 equiv.) $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 179,3 mg (2,18 mmol, 20,8 equiv.) NaOAc in 1 ml MeOH. Nach 20 min Rühren bei RT. unter Ar gab man das Gemisch auf 15 ml ges. NaHCO_3 -Lsg. und extrahierte erschöpfend mit CH_2Cl_2 . Nach Filtration über Watte und Eindampfen chromatographierte man an Alox (CH_2Cl_2). Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ ergab 32,0 mg (52,4%) *rac*-**12a,b**. Grüne Kristalle.

Daten von *rac*-**11**: DC (Alox, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Isohexan}$ 3:1): R_f 0,5. Schmp. 237–238°. UV/VIS (MeOH): 610 (15430), 583 (15400), 370 (46857), 267 (27320). IR (KBr): 3300w (NH), 2960w (CH), 2910w (CH), 2850w, 2220w (CN), 1700s (C=O), 1610s, 1590s, 1580s, 1520m, 1460w, 1440w, 1420w, 1350m, 1300w, 1250m, 1220s, 1190w, 1140w, 1130m, 1110m, 1090m, 1060m, 800w, 780w. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 0,78, 0,93, 1,18 (3s, 2 Me-C(18), Me-C(19)); 1,12 (X von ABX_3 , $^3J_{\text{AX}} = 8$, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Me}$); 2,00, 2,03, 2,07, 2,15, 2,16, 2,28 (6s, 18 H, Me-C(2), Me-C(3), Me-C(7), Me-C(8), Me-C(12), Me-C(13)); 2,42, 2,72 (AB, $^2J_{\text{AB}} = 17,4$, 2 H-C(17)); 4,05, 4,15 (AB von ABX_3 , $^2J_{\text{AB}} = 12$, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Me}$); 5,30, 5,74, 6,58 (3s, H-C(5), H-C(10), H-C(15)). EI-MS: 526 (25), 525 (85, M^+), 501 (30), 500 (100, $[M - \text{HCN}]^+$), 498 (25), 486 (30), 485 (38), 483 (32), 471 (10), 456 (10), 455 (15), 454 (33), 452 (10), 441 (10), 440 (10), 439 (40), 425 (15), 411 (18), 409 (23). Anal. ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{O}_2$ (525,70) $\cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}^4$): C 72,54, H 7,51, N 13,22; gef.: C 72,60, H 7,52, N 13,26.

Daten von *rac*-**12a,b**: DC (Alox; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:1): R_f 0,9 (*rac*-**12a**), 0,8 (*rac*-**12b**). Schmp. 243–245° (*rac*-**12a**), 243–250° (*rac*-**12b**). UV/VIS (MeOH; *rac*-**12a,b**): 703 (9320), 395 (21840), 289 (16750), 252 (14320). IR (KBr; *rac*-**12a,b**): 2924s (CH), 2853m (CH), 2220w (CN), 1672m (C=O), 1564m (C=C), 1539s (C=C), 1482s, 1377w, 1337w, 1215s, 1103s. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): *rac*-**12a**: 0,70, 1,02 (2s, 2 Me-C(18), Me-C(19)); 1,17 (X von ABX_3 , $^3J_{\text{AX}} = 8$, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 2,30, 2,35, 2,37 (3s, Me-C(2), Me-C(3), Me-C(8), Me-C(12), Me-C(13)); 2,67, 2,89 (AB, $^2J_{\text{AB}} = 17$, 2 H-C(17)); 4,03, 4,24 (AB von ABX_3 , $^2J_{\text{AB}} = 12$, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Me}$); 6,25, 6,79, 7,37 (3s, H-C(5), H-C(10), H-C(15)); *rac*-**12b**: 0,53, 1,20, 1,40 (3s, 2 Me-C(18), Me-C(19)); 1,25 (X von ABX_3 , $^3J_{\text{AX}} = 8$, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Me}$); 2,28, 2,29, 2,33, 2,40 (4s, Me-C(2), Me-C(3), Me-C(7), Me-C(8), Me-C(12), Me-C(13)); 2,42, 3,03 (AB, $^2J_{\text{AB}} = 16$, 2 H-C(17)); 4,13, 4,30 (AB von ABX_3 , $^2J_{\text{AB}} = 12$, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Me}$); 6,14, 6,68, 7,25 (3s, H-C(5), H-C(10), H-C(15)). EI-MS (*rac*-**12a,b**): 584 (15), 583 (25), 582 (23), 581 (48, M^+), 557 (15), 556 (25), 555 (30), 554 (37), 511 (20), 510 (50), 509 (40), 508 (100), 487 (15), 485 (15), 484 (20), 483 (30), 482 (40), 481 (60), 468 (20), 467 (30), 466 (27), 453 (10), 452 (15), 451 (25), 450 (15), 449 (10), 443 (25), 438 (15), 437 (20), 436 (23), 399 (18), 219 (20), 177 (20), 161 (22), 133 (40),

³⁾ Für anal. Zwecke wurde an Alox ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Isohexan}$ 3:1) chromatographiert.

⁴⁾ Der Kristallwassergehalt wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt.

125 (20), 111 (30): Isotopenverteilung des M^+ -Peaks (ber. für $C_{32}H_{37}N_5O_2Ni$): 581 (100), 582 (38), 583 (46), 584 (19), 585 (9); gef.: 581 (100), 582 (46), 583 (56), 584 (29), 585 (15).

[2,3-Dihydro-2,2,7,8,12,13,17,18-octamethyl-22H,24H-porphinato(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$]nickel(II) (**13**) und [2,3-Dihydro-2,2,7,8,12,13,17,18-octamethyl-22H,24H-porphin-15-carbonitrilato(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$]nickel(II) (**14**). Eine Lsg. von 0,5 mg (0,8 μ mol) *rac*-**12a,b** in 2 ml 1,2,4-Trichlorobenzol wurde bei 250° Badtemp. unter Rückfluss und Ar 35 min erhitzt. Nach dem Entfernen des Lsgm. am Kugelrohr bei 60° i.HV. chromatographierte man an Kieselgel (CH_2Cl_2 /Petrolether 2:1). Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan ergab 0,1 mg (24,2%) **13** als türkis-grüne Kristalle sowie Spuren von tief-grünem **14**. Das so erhaltene **13** erwies sich identisch mit einer Probe, die durch Komplexbildung mit $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ aus dem entsprechenden metallfreien Chlorin [13] hergestellt wurde. Die physikalischen Daten wurden mit dieser Probe erhoben.

Daten von 13: DC (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Petrolether 2:1): R_f 0,75. UV/VIS ($CHCl_3$): 614 (20109), 570 (3465, sh), 522 (2066, sh), 488 (2105), 398 (40796). 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 1,76 (s, 2 Me-C(2)); 3,01 (3 H), 3,03 (3 H), 3,14 (9 H), 3,17 (3 H) (4s, Me-C(7), Me-C(8), Me-C(12), Me-C(13), Me-C(17), Me-C(18)); 4,10 (s, 2 H-C(3)); 8,02, 8,15, 9,04, 9,05 (4s, H-C(5), H-C(10), H-C(15), H-C(20)). EI-MS: 484 (8), 483 (15), 482 (43, $M^{(60)Ni+}$), 481 (33), 480 (100, $M^{(58)Ni+}$), 467 (6, [$M^{(60)Ni} - CH_3$] $^+$), 465 (13, [$M^{(58)Ni} - CH_3$] $^+$), 452 (14, [$M^{(60)Ni} - 2 CH_3$] $^+$), 451 (12), 450 (33, [$M^{(58)Ni} - 2 CH_3$] $^+$). HA-MS: 480,18315 ($C_{28}H_{30}N_4Ni^+$; ber. 480,18240).

Daten von 14: DC (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Petrolether 2:1): R_f 0,45. UV/VIS ($CHCl_3$, rel. Intensitäten): 648 (0,31), 596 (0,16, sh), 524 (0,16, sh), 412 (1), 390 (0,88, sh). EI-MS: 507 (8, $M^{(60)Ni+}$), 506 (7), 505 (18, $M^{(58)Ni+}$), 477 (5, [$M^{(60)Ni} - 2 CH_3$] $^+$), 475 (10, [$M^{(58)Ni} - 2 CH_3$] $^+$).

[Benzyl-(20-cyano-1,3,18,19,20,24-hexahydro-8,9,13,14,19,19,20-heptamethyl-22H-thieno[3,4-b]bilin-4-carboxylat)-2,2-dioxidato(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$]zink(II) (*rac*-**16a,b**). Eine Lsg. von 15,8 mg (31,2 μ mol) *rac*-**6** in 3 ml THF wurde mit 2,65 ml (13,25 mmol, 400 equiv.) 5N KOH-Lsg. in H_2O /MeOH (9:1) versetzt. Nach 45 min Erhitzen unter Rückfluss und Ar überführte man die Lsg. in 15 ml ges. $NaHCO_3$ -Lsg. Nach erschöpfender Extraktion mit CH_2Cl_2 trocknete man die vereinigten org. Phasen durch Filtration über Watte und dampfte ein. Nach kurzem Trocknen i.HV. belüftete man mit Ar und injizierte eine Lsg. von 20,6 mg (64,5 μ mol, 2,0 equiv.) **4** in 6 ml trockenem $CHCl_3$. Dann wurden sofort 0,75 ml (300 μ mol, 9,1 equiv.) 0,4N TsOH-Lsg. in trockenem $CHCl_3$ mittels einer Spritze addiert und darauf 40 min unter Ar unter Rückfluss erhitzt. Die nun dunkelblaue Lsg. überführte man mit CH_2Cl_2 in 15 ml ges. $NaHCO_3$ -Lsg. Nach erschöpfender Extraktion mit CH_2Cl_2 wurden die vereinigten org. Phasen durch Filtration über Watte getrocknet und eingedampft. Nach kurzem Trocknen i.HV. löste man das Rohprodukt *rac*-**15** (DC (Alox, CH_2Cl_2 /AcOEt 3:1): R_f 0,73) in 5 ml CH_2Cl_2 und versetzte dann mit einer Lsg. von 30,8 mg (167,8 μ mol, 5,1 equiv.) trockenem $Zn(OAc)_2$ und 17,8 mg (216,9 μ mol, 6,6 equiv.) NaOAc in 2 ml MeOH. Nach 35 min Rühren bei RT. unter Ar gab man das Gemisch auf 15 ml ges. $NaHCO_3$ -Lsg. und extrahierte erschöpfend mit CH_2Cl_2 . Nach Filtration über Watte und Eindampfen chromatographierte man an Alox (CH_2Cl_2 /AcOEt 19:1). Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan ergab 17,5 mg (74,0%) *rac*-**16a,b**. Grüne Kristalle. DC (Alox, CH_2Cl_2 /AcOEt 19:1): R_f 0,43. Schmp. Zers. ab 200°. UV/VIS ($CHCl_3$): 717 (18486), 663 (13840, sh), 626 (12471, sh), 508 (10646, sh), 381 (41418), 310 (22022, sh), 302 (23117, sh), 286 (34548). IR (KBr): 2919s (CH), 2850m (CH), 1684w (C=O), 1604w, 1585s, 1540m, 1475s, 1414w, 1381w, 1378w, 1353w, 1332m (SO_2), 1315m (SO_2), 1279w, 1245s (C-O), 1209w, 1176w, 1130s (SO_2), 1112s (SO_2), 953w, 800w, 775w, 752w, 723w, 698w, 558m. 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 0,73, 0,79, 1,10, 1,14, 1,18, 1,45 (6s, je 3 H, 2 Me-C(19), Me-C(20)); 2,02 (d , $^5J = 0,80$, 3 H), 2,05–2,07 (3s, 9 H), 2,10 (d , $^5J = 0,80$, 3 H), 2,11 (d , $^5J = 1,07$, 3 H), 2,13 (d , $^5J = 0,80$, 3 H), 2,18 (d , $^5J = 0,80$, 3 H) (Me-C(8), Me-C(9), Me-C(13), Me-C(14)), 2,51, 2,88 (AB , $^2J_{AB} = 16,01$, 2 H, H-C(18) (*rac*-**16a**)); 2,57, 2,83 (AB , $^2J_{AB} = 16,81$, 2 H, H-C(18) (*rac*-**16b**)); 4,32, 4,34, 4,35, 4,37 (4s, je 2 H, H-C(1), H-C(3)); 5,20, 5,22 (2s, je 2 H, $PhCH_2$); 5,12, 5,52, 5,87, 6,01, 6,47, 6,56 (6s, je 1 H, H-C(6), H-C(11), H-C(16)); 7,26–7,36 (m , 10 H, Ph). DCI-MS (neg., 40 mA/s): 716 (1), 715 (3, $M^{(68)Zn-}$), 714 (2, $M^{(66)Zn,^{13}C-}$), 713 (4, $M^{(66)Zn-}$), 712 (2, $M^{(64)Zn,^{13}C-}$), 711 (5, $M^{(64)Zn-}$). FAB-MS (neg., NBA): 714 (11), 713 (17), 712 (11, $M^{(13)C-}$), 711 (22, M^-), 684 (3, [$M - HCN$] $^-$), 647 (2, [$M - SO_2$] $^-$), 620 (3, [$M - Bzl$] $^-$). FAB-MS (pos., NBA): 716 (14), 715 (17), 714 (21), 713 (25), 712 (22, [$M + H$] $^+$), 711 (27, M^+), 652 (17), 651 (43), 650 (33), 649 (66), 648 (51, [$M - SO_2 + H$] $^+$), 647 (85, [$M - SO_2$] $^+$), 621 (11, [$M - Bzl + H$] $^+$), 557 (6, [$M - Bzl - SO_2 + H$] $^+$).

[Benzyl-(20-cyano-1,3,18,19,20,24-hexahydro-8,9,13,14,19,19,20-heptamethyl-22H-thieno[3,4-b]bilin-4-carboxylat)-2,2-dioxidato(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$]nickel(II) (*rac*-**17a,b**). Wie für *rac*-**16a,b** beschrieben, mit 12,0 mg (25,1 μ mol) *rac*-**6**, 3 ml THF, 2,00 ml (10,0 mmol, 398 equiv.) 5N KOH-Lsg. in H_2O /MeOH (9:1), 16,4 mg (51,3 μ mol, 2,0 equiv.) **4** in 6 ml $CHCl_3$ und 0,57 ml (228 μ mol, 9,1 equiv.) 0,4N TsOH-Lsg. in $CHCl_3$. Das Rohprodukt *rac*-**15** in 5 ml CH_2Cl_2 wurde dann wie beschrieben mit 34,2 mg (137,4 μ mol, 5,5 equiv.) $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ und 16,8 mg (204,7 μ mol, 8,2 equiv.) NaOAc in 2 ml MeOH umgesetzt. Chromatographie

(Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 19:1 + 0,5% Et_3N) und Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ ergaben 6,9 mg (38,7%) *rac*-**17a** als türkisfarbene Nadeln und 6,7 mg (37,5%) *rac*-**17b** als türkisfarbene Plättchen. DC (Alox, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 19:1): R_f 0,42 (*rac*-**15**), 0,62 (*rac*-**17a**), 0,36 (*rac*-**17b**).

Daten von rac-17a: Schmp. Zers. ab 180°. IR (KBr): 2919w (CH), 2859w (CH), 1685w (C=O), 1664w, 1618w, 1589w, 1550s, 1489s, 1382w, 1337w, 1309s (SO_2), 1280m, 1246m (C–O), 1208w, 1174w, 1123s, 1103s (SO_2), 958w, 808w, 748w, 698w, 567m. UV/VIS (CHCl_3): 682 (11749), 632 (7762, sh), 584 (5663, sh), 400 (28395), 380 (23367, sh), 288 (19306), 258 (19788). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 0,59, 0,79, 0,92 (3s, 2 Me–C(19), Me–C(20)); 2,26 (d, $^5J=0,77$, 3 H), 2,28 (s, 6 H), 2,40 (d, $^5J=0,73$, 3 H) (Me–C(8), Me–C(9), Me–C(13), Me–C(14)); 2,53, 2,63 (AB, $^2J_{AB}=16,72$, 2 H–C(18)); 4,33, 4,49 (AB, $^2J_{AB}=15,77$, 2 H–C(1) oder 2 H–C(3)); 4,39, 4,48 (AB, $^2J_{AB}=14,88$, 2 H–C(1) oder 2 H–C(3)); 5,02, 5,27 (AB, $^2J_{AB}=12,37$, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$); 6,30, 6,70, 7,08 (3s, H–C(6), H–C(11), H–C(16)); 7,30 (m, Ph). FAB-MS (neg., NBA): 708 (13), 707 (18), 706 (19, $M^{(13\text{C})^-}$), 705 (45, M^-), 641 (4, $[M-\text{SO}_2]^-$), 614 (8, $[M-\text{Bzl}]^-$). FAB-MS (pos., NBA): 709 (11), 708 (15), 707 (22), 706 (33, $[M+H]^+$), 705 (21, M^+), 645 (18), 644 (35), 643 (54), 642 (72, $[M-\text{SO}_2+H]^+$), 641 (85, $[M-\text{SO}_2]^+$), 615 (6, $[M-\text{Bzl}+H]^+$), 551 (6, $[M-\text{Bzl}-\text{SO}_2+H]^+$).

Daten von rac-17b: Schmp. Zers. ab 155°. UV/VIS (CHCl_3): 692 (11624), 400 (31644), 286 (20761), 258 (21047). IR (KBr): 2919w (CH), 2859w (CH), 1698w (C=O), 1686w, 1665w, 1618w, 1589w, 1550s, 1490s, 1455w, 1406w, 1392w, 1375w, 1349w, 1337w, 1310s (SO_2), 1281w, 1247m (C–O), 1231w, 1208w, 1174w, 1155w, 1123s, 1103s (SO_2), 1070m, 958w, 907w, 834w, 808w, 748w, 718w, 698w, 566m, 504w. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 0,56, 1,09, 1,42 (3s, 2 Me–C(19), Me–C(20)); 2,23 (d, $^5J=0,85$, 3 H), 2,26 (s, 6 H), 2,35 (d, $^5J=0,71$, 3 H) (Me–C(8), Me–C(9), Me–C(13), Me–C(14)); 2,35, 2,77 (AB, $^2J_{AB}=15,66$, 2 H–C(18)); 4,32, 4,46 (AB, $^2J_{AB}=15,71$, 2 H–C(1) oder 2 H–C(3)); 4,39, 4,48 (AB, $^2J_{AB}=14,84$, 2 H–C(1) oder 2 H–C(3)); 5,14, 5,26 (AB, $^2J_{AB}=12,44$, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$); 6,18, 6,62, 6,99 (3s, H–C(6), H–C(11), H–C(16)); 7,26–7,30 (m, Ph). FAB-MS (neg., NBA): 708 (15), 707 (24), 706 (24, $M^{(13\text{C})^-}$), 705 (47, M^-), 641 (4, $[M-\text{SO}_2]^-$), 614 (5, $[M-\text{Bzl}]^-$). FAB-MS (pos., NBA): 709 (11), 708 (15), 707 (22), 706 (33, $[M+H]^+$), 705 (21, M^+), 645 (18), 644 (35), 643 (54), 642 (72, $[M-\text{SO}_2+H]^+$), 641 (85, $[M-\text{SO}_2]^+$), 615 (6, $[M-\text{Bzl}+H]^+$), 551 (6, $[M-\text{Bzl}-\text{SO}_2+H]^+$). *[1,4,8,9-Tetrahydro-8,8,13,14,18,19-hexamethyl-23H,25H-[5,6]fullereno-C₆₀-I_h-[1',9':2,3]benzo[b]porphinato(2-)-κN²³,κN²⁴,κN²⁵,κN²⁶]zink(II) (18) und [21-Cyano-1,4,8,9-tetrahydro-8,8,13,14,18,19-hexamethyl-23H,25H-[5,6]fullereno-C₆₀-I_h-[1',9':2,3]benzo[b]porphinato(2-)-κN²³,κN²⁴,κN²⁵,κN²⁶]zink(II) (19)*. Eine Lsg. von 5,0 mg (7,01 μmol) *rac*-**16a,b** und 13,3 mg (18,46 μmol, 2,6 equiv.) [5,6]Fulleren-C₆₀-I_h in 5 ml 1,2,4-Trichlorobenzol wurde bei 250° Badtemp. unter Rückfluss und Ar 30 min erhitzt. Nach dem Entfernen des Lsgm. im Kugelrohr bei 60° i.HV. chromatographierte man zunächst an Alox (Toluol (→ nichtumgesetztes Fulleren-C₆₀, dann $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 19:1) und dann an Kieselgel (CH_2Cl_2). Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ ergab 2,7 mg (31,9%) **18** als türkis-grüne Kristalle sowie 0,4 mg (4,7%) tiefgrünes **19**.

Daten von 18: Schmp. > 350°. DC (Alox, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 19:1): R_f 0,71. UV/VIS (CHCl_3): 705 (sehr schwach), 622 (14105), 584 (2368, Plateau), 402 (40564), 380 (16370, sh), 256 (30886). Lumineszenz (CHCl_3 , λ_{exc} 400 nm, $c = 10^{-5}$ M): 574 (4,4), 620 (1,34). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 2,07 (s, 2 Me–C(8)); 3,25 (s, 3 H), 3,35 (s, 6 H), 3,41 (s, 3 H) (Me–C(13), Me–C(14), Me–C(18), Me–C(19)); 4,57 (m, 2 H–C(9)); 5,68, 5,74 (2s, 2 H–C(1), 2 H–C(4)); 8,68, 8,83, 9,47, 9,82 (4s, H–C(6), H–C(11), H–C(16), H–C(21)). MALDI-TOF-MS (9-Nitroanthracen): 1203,99 (M^+), 484 ($[M-\text{C}_{60}]^+$).

Daten von 19: DC (Alox, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 19:1): R_f 0,35. Schmp. > 350°. UV/VIS (CHCl_3): 658 (15670), 622 (2642, sh), 521 (1931, sh), 419 (27925), 410 (25608, sh), 312 (14633, sh), 257 (33138). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 2,12 (s, 2 Me–C(8)); 3,30, 3,32, 3,36, 3,54 (4s, Me–C(13), Me–C(14), Me–C(18), Me–C(19)); 4,66 (m, 2 H–C(9)); 5,76, 6,33 (2s, 2 H–C(1), 2 H–C(4)); 8,89, 9,06, 9,51 (3s, H–C(6), H–C(11), H–C(16)). MALDI-TOF-MS (9-Nitroanthracen): 1229, 22 (M^+), 509 ($[M-\text{C}_{60}]^+$).

4,7-Dihydro-2H-[5,6]fullereno-C₆₀-I_h-[1,9-f]isoindol-1-carbonsäure-ethylester (22) und konstitutionsisomere Bis-addukte 23a–p. Im Ultraschallbad wurden 12,9 mg (56,3 μmol) **21** und 40,5 mg (56,2 μmol, 1,0 equiv.) Fulleren-C₆₀-I_h in 7 ml 1,2,4-Trichlorobenzol gelöst und darauf 5 h unter Rückfluss und Ar bei 225° erhitzt. Nach Entfernen des Lsgm. im Kugelrohr bei 60° i.HV. chromatographierte man den verbleibenden braunen Rückstand an Kieselgel (Toluol, dann CHCl_3): 23,5 mg (47,1%) **22** und 7,4 mg (25,1%) Gemisch der Bis-addukte **23a–p**.

Daten von 22: DC (Kieselgel, CHCl_3): R_f 0,41. Schmp. > 350°. IR (KBr): 3286s (NH), 2990w (CH), 2981w (CH), 2918w (CH), 1677s (C=O), 1560w, 1522w, 1464w, 1427m, 1368w, 1303m (C–O), 1171w, 1146w, 1091w, 1020w, 906w, 766w, 584w, 527s. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 1,35 (t, $^3J=7,22$, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Me}$); 4,39 (q, $^3J=6,99$, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Me}$); 4,49, 4,84 (2s, 2 H–C(4), 2 H–C(7)); 7,21 (d, $^3J=2,80$, H–C(3)); 9,18 (br. s, NH). DCI-MS (neg., 8 mA/s): 890 (1), 889 (4), 888 (7), 887 (34), 886 (72, $M^{(13\text{C})^-}$), 885 (100, M^-), 722 (1), 721 (3), 720 (6, C_{60}^-). HA-MS: M^+ beständig innerhalb ± 3 ppm ($\text{C}_{60}\text{H}_{11}\text{NO}_2^+$, ber. 885,07898).

Daten von 23a–p: DC (Kieselgel, CHCl₃): R_f 0,02–0,07. HPLC: s. *Tab.* Schmp. >350°. DCI-MS (neg., 8 mA/s): 1055 (2), 1054 (4), 1053 (14), 1052 (40), 1051 (82, M(¹³C)⁻), 1050 (100, M⁻), 888 (3), 887 (16), 886 (42), 885 (48, [M – C₉H₁₁NO₂]⁻), 721 (3), 720 (6, C₆₀⁻). HA-MS: M⁺ bestätigt innerhalb ±3 ppm (C₇₈H₂₂N₂O₄⁺, ber. 1050,15796).

3-Bromo-4,7-dihydro-2H-[5,6]fullereno-C₆₀-I_h-[1,9-f]isindol-1-carbaldehyd (24). Im Ultraschallbad wurden 10,9 mg (41,2 μmol) **5** und 31,0 mg (43,0 μmol, 1,0 equiv.) Fulleren-C₆₀-I_h in 7 ml 1,2,4-Trichlorobenzol gelöst und dann 5,5 h unter Rückfluss und Ar bei 220° erhitzt. Nach Entfernen des Lsgm. im Kugelrohr bei 60° i. HV. chromatographierte man an Kieselgel (Toluol, dann CHCl₃): 7,5 mg (19,7%) **24**. DC (Kieselgel, CHCl₃): R_f 0,26. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 4,73, 4,82 (2s, 2 H–C(4), 2 H–C(7)); 9,44 (s, CHO); 12,07 (br. s, NH). DCI-MS (neg., 8 mA/s): 923 (19), 922 (37, M(⁸¹Br,¹³C)⁻), 921 (53, M(⁸¹Br)⁻), 920 (33, M(⁷⁹Br,¹³C)⁻), 919 (39, M(⁷⁹Br)⁻), 723 (16), 722 (38), 721 (76), 720 (100, C₆₀⁻).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F.-P. Montforts, O. Kutzki, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 612; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 599.
- [2] a) 'The Porphyrin Handbook', Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Academic Press, San Diego, 2000; Vol. 1 – 10; b) F.-P. Montforts, B. Gerlach, F. Höper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 327; c) B. Kräutler, *Chimia* **1987**, *41*, 277.
- [3] a) H. Scheer, 'Chlorophylls', CRC Press, Boca Raton, 1991; b) F.-P. Montforts, M. Glasenapp-Breiling, in 'Progress in Heterocyclic Chemistry', Eds. G. W. Gribble, T. L. Gilchrist, Pergamon, Oxford, 1998, Vol. 10, S. 1.
- [4] J. Deisenhofer, J. R. Norris, 'The Photosynthetic Reaction Center', Academic Press, San Diego, 1993; R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 849; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*, 848; J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 872; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*, 829.
- [5] a) D. Gust, T. A. Moore, in 'Topics in Current Chemistry', Vol. 159, 'Photoinduced Electron Transfer III', Ed. J. Mattay, Springer, Berlin, 1991, S. 102; b) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435; c) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198; d) H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 849.
- [6] A. Y. Tauber, R. K. Kostianen, P. H. Hynninen, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4723; V. V. Borovkov, A. A. Gribkov, A. N. Kozryev, A. S. Brandis, A. Ishida, Y. Sakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1533; K. Maruyama, H. Yamada, A. Osuka, *Chem. Lett.* **1989**, *5*, 833; A. Y. Tauber, J. Helaja, I. Kilpeläinen, P. H. Hynninen, *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 88.
- [7] H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 537; D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Res. Chem. Intermed.* **1997**, *23*, 621; N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2527; F. Diederich, R. Kessinger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 537; H. Imahori, Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2445.
- [8] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 1111; Y. Sakata, H. Imahori, H. Tsue, S. Higashida, T. Akiyama, E. Yoshizawa, M. Aoki, K. Yamada, K. Hagiwara, S. Taniguchi, T. Okada, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1951; H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, M. Aoki, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *263*, 545.
- [9] J. Helaja, A. Y. Tauber, Y. Abel, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, I. Kilpeläinen, P. H. Hynninen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2403; N. V. Tkachenko, L. Rantala, A. Y. Tauber, J. Helaja, P. H. Hynninen, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9378; G. Zheng, T. J. Dougherty, R. K. Pandey, *Chem. Commun.* **1999**, 2469.
- [10] T. G. Linsen, K. Dürr, M. Hanack, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 103; T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. Boyd, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7971; D. Kuciauskas, S. Lin, G. R. Seely, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15926; E. Dietel, A. Hirsch, E. Eichhorn, A. Rieker, S. Hackbarth, B. Röder, *Chem. Commun.* **1998**, 1981; A. C. Tomé, R. F. Enes, J. P. C. Tomé, J. Rocha, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, J. Elguero, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11141; P. Cheng, S. R. Wilson, D. I. Schuster, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 89; J. P. Bourgeois, F. Diederich, L. Echegoyen, J. F. Nierengarten, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1835.
- [11] M. J. Gunter, H. Tang, R. N. Warren, *Chem. Commun.* **1999**, 803.
- [12] a) B. Kräutler, C. S. Sheehan, A. Rieder, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 583; b) B. Kräutler, A. Rieder, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, im Druck.
- [13] F.-P. Montforts, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 795; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1981**, *20*, 778; F.-P. Montforts, U. M. Schwartz, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1228.

- [14] Y. Abel, E. Haake, G. Haake, W. Schmidt, D. Struve, A. Walter, F.-P. Montforts, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1978; G. Haake, D. Struve, F.-P. Montforts, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9703.
- [15] F.-P. Montforts, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 208; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1982**, *21*, 214; *Angew. Chem., Suppl.* **1982**, 499; F.-P. Montforts, J. W. Bats, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 402.
- [16] F.-P. Montforts, S. Ofner, V. Rasetti, A. Eschenmoser, W.-D. Woggon, K. Jones, A. R. Battersby, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 752; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1979**, *18*, 675; P. Naab, R. Lattmann, C. Angst, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 143; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1980**, *19*, 143; A. Eschenmoser, C. E. Winter, *Science (Washington, DC)* **1977**, *196*, 1410.
- [17] S. Ofner, V. Rasetti, B. Zehnder, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1431.
- [18] M. G. H. Vicente, A. C. Tomé, A. Walter, J. A. S. Cavaleiro, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3639.
- [19] A. Hirsch, 'The Chemistry of the Fullerenes', Thieme, Stuttgart, 1994.

Eingegangen am 9. Mai 2000