

1. GRUNDSTRUKTUREN UND NOMENKLATUR

Tetrapyrrole nehmen eine zentrale Funktion im Stoffwechsel der Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen ein.^{1,2} Als Komplexliganden für katalytisch wirksame Metalle üben sie in der Natur unentbehrliche Funktionen aus; sowohl für den eigenen Stoffwechsel wie für die Energieversorgung atmender Lebewesen über die Assimilation in anderen Organismen. Eisen-Tetrapyrrolkomplexe erfüllen zahlreiche wichtige Funktionen. Sie sind am Sauerstofftransport (als Hämoglobin, Myoglobin) beteiligt, katalysieren als Enzyme (z.B. Katalasen, Peroxidasen) Redoxreaktionen oder sind als Cytochrome in dem Elektronentransport involviert. Nickel-Corrine kommen in Bakterien vor, während Kobalt-Komplexe in Vitamin B₁₂ und verwandten Enzymen gefunden werden. Als Pigmente in den Reaktionszentren und als akzessorische Chromophore dienen die Magnesium-Komplexe der Chlorine und Bakteriochlorine. Werden die genannten Verbindungen abgebaut, so findet man offenkettige Tetrapyrrole als Katabolite. Offenkettige Tetrapyrrole dienen unter anderem als akzessorische Pigmente in Cyanobakterien.

Neben ihrer biochemischen Bedeutung^{3,4} bietet diese Naturstoffklasse auch für die Technik⁵ zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, wie beispielsweise in der Sonnenenergiekonversion,⁶⁻⁹ der Katalyse,¹⁰⁻¹² der nichtlinearen Optik,¹³⁻¹⁵ der Analytik und in medizinischen Therapien.¹⁶⁻²² Trotz der vielversprechenden Möglichkeiten des Einsatzes von Tetrapyrrolen in der Chemie und Medizin leidet die weitere Entwicklung daran, dass die Mehrzahl der benötigten Tetrapyrrole aufwendige, vielstufige Synthesen mit geringen Gesamtausbeuten erfordern.

Die Porphyrine sind die bekanntesten Vertreter in der Naturstoffklasse der Tetrapyrrole.²³ Sie verdanken ihren Namen ihrer Farbstoffeigenschaft; im Altertum bei den Griechen beschrieb das Wort „porphyr“ die Farbe Purpur (von Porphyra, *griech.* Purpurschnecke). 1912 postulierte KÜSTER²⁴ erstmals die korrekte makrozyklische Struktur des Porphyrins, deren Struktur später von FISCHER²⁵ nachgewiesen werden konnte.

Porphyrine besitzen als gemeinsamen Grundkörper das Porphin **1**. Wie man bereits aus dem Namen schließen kann, bestehen die Tetrapyrrole aus vier Pyrroleinheiten, die im Porphin durch vier Methin-Brücken verbunden sind. Das Porphyringrundgerüst besitzt insgesamt 22 π -Elektronen, wobei nur 18 π -Elektronen für das makrozyklische, aromatische Ringsystem gebraucht werden. Es entspricht damit der $(4n+2)$ -Regel von HÜCKEL.^{26,27} 1926 konnten die

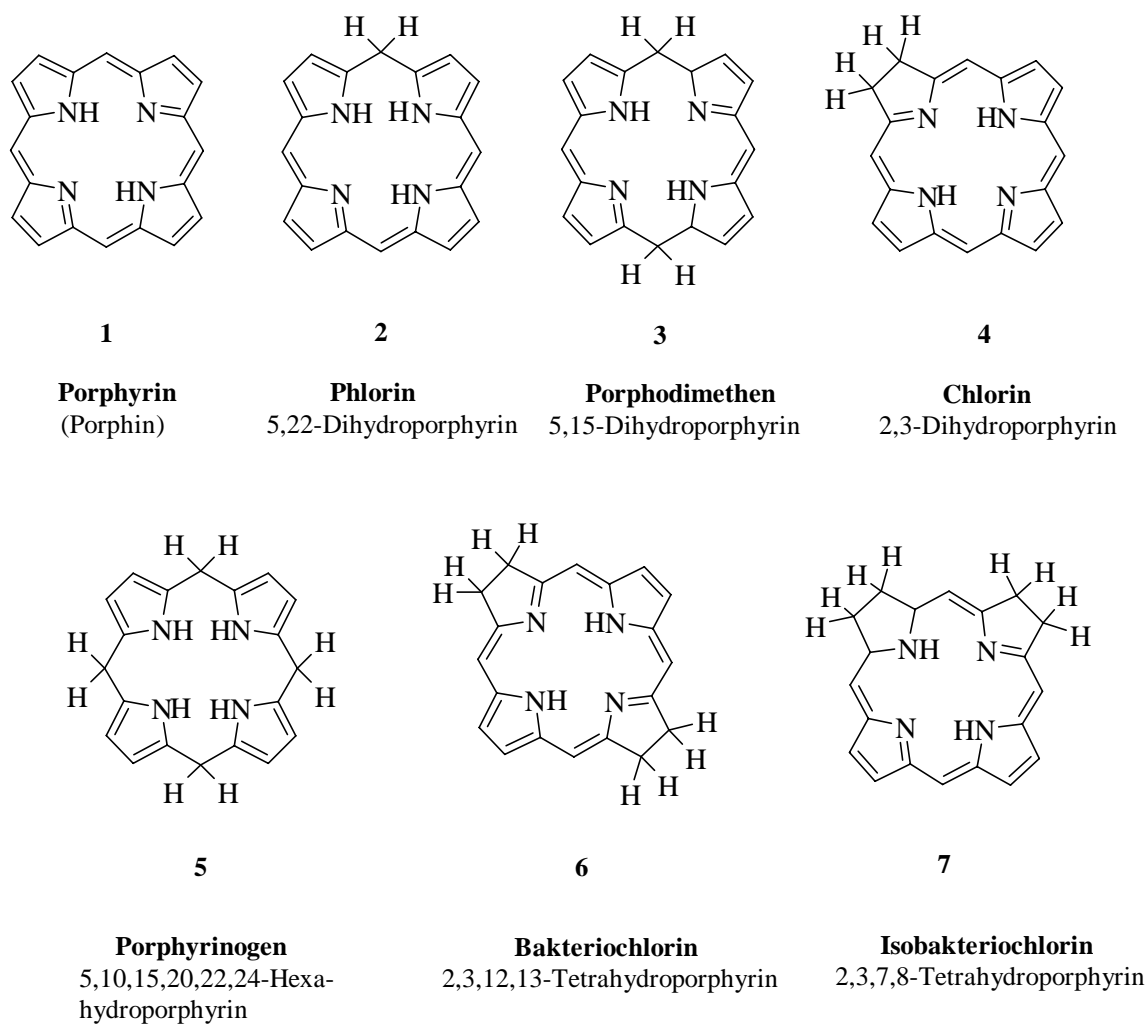
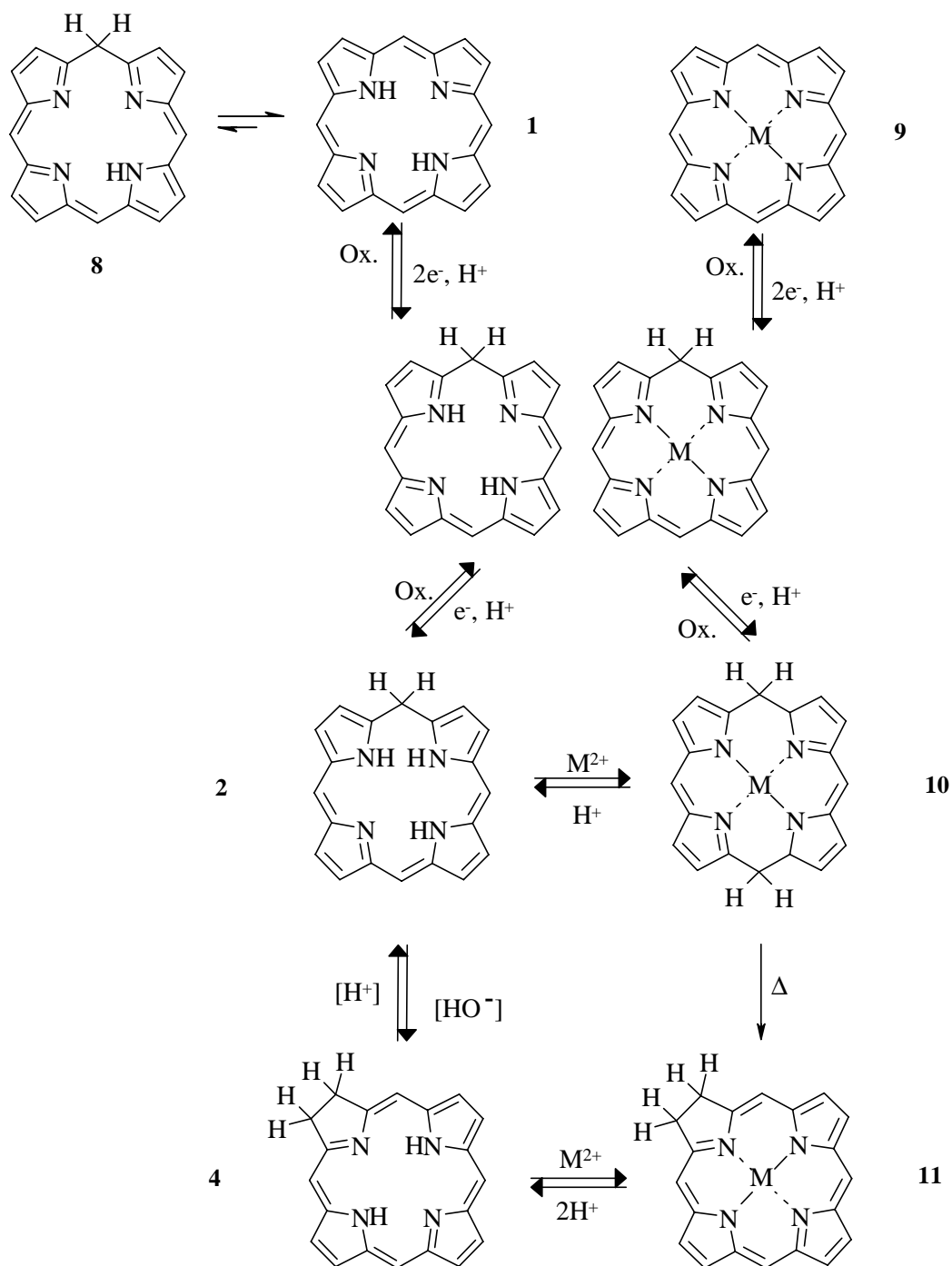


Abb. 1.1 Überblick über wichtige Vertreter der Tetrapyrrolossysteme.

ersten Porphyrine von FISCHER und WALACH synthetisiert werden.²⁸ Weitere Vertreter der Tetrapyrrole (siehe Abb. 1.1) sind die 5,22-Dihydroporphyrine **2**,²⁹⁻³⁹ 5,15-Dihydroporphyrine **3**,^{30,40-46} 2,3-Dihydroporphyrine **4**,⁴⁷ 5,10,15,20,22,24-Hexahydroporphyrine **5**,^{40,44,48} 2,3,12,13-Tetrahydroporphyrine **6** und die 2,3,7,8-Tetrahydroporphyrine **7**, die im Vergleich zum Stammporphyrin **1** partiell reduziert vorliegen. Durch Anlagerung von sechs Wasserstoffatomen entsteht aus dem tiefrotten Porphin **1** das farblose und hochreaktive Porphyrinogen **5**. Die Porphyrinogene sind luftempfindlich und werden leicht zu den Porphyrinen **1** oxidiert. Phlorin **2** und Porphodimethen **3**, **10** besitzen wie **5** nichtaromatische Makrozyklen, wobei **2** und **10** als Isomere zum Chlorin **4** vorliegen. Der Unterschied zwischen Phlorin **2** und Porphodimethen **3** besteht darin, dass in der Verbindung **2** statt zwei *meso*-Positionen nur eine reduziert vorliegt, dafür aber nicht nur zwei sondern drei pyrrolische Stickstoffe zu finden sind. Im Rahmen dieser Arbeit spielen insbesondere die Porphodimethene **3** und Phlorine **2** als Intermediate und/oder Produkte eine

Rolle. Schema 1.1⁴⁹ zeigt die Umwandlung einiger Tetrapyrrole ineinander, die vor allem im Zusammenhang mit den mechanistischen Untersuchungen in Kapitel 7 von grundlegendem Interesse sind. Isoporphyrine **8** stehen in einem tautomeren Gleichgewicht mit den Porphyrinen **1**, dabei wandert ein Proton vom N-Atom zu einem der *meso*-C-Atome.^{29,50,51} Es ist bekannt, dass Tetrapyrrole nicht zwingend eine planare Konformation einnehmen.



Schema 1.1 Isomerisierungen, Metallierungen und Redoxreaktionen von Tetrapyrrolsystemen.

Insbesondere ein hoher Substitutionsgrad führt zu nichtplanaren Porphyrinsystemen. Die Konformationsanalysen von Porphyrinen sind in den letzten Jahren in den Vordergrund des Interesses gerückt, welche für das Redoxverhalten der Porphyrine eine entscheidende Rolle spielen. Um die Korrelation zwischen Deformationsgrad und physikalischem Verhalten zu untersuchen, müssen genaue strukturelle Daten über nichtplanare Porphyrine vorliegen.⁵²⁻⁵⁴ Gegenwärtig gelten dodekasubstituierte, symmetrische Porphyrine als geeignete Verbindungen. Natürlich vorkommende Porphyrine weisen ein unsymmetrisches Substitutionsmuster auf. Die bisher in der Literatur bekannten nichtplanaren, S_4 -symmetrisch substituierten Porphyrine weisen zahlreiche unterschiedliche Verzerrungstypen (*ruf*, *sad*, *wav*, *dom*, etc.),⁵⁵ (siehe Kapitel 2.1.2) auf. Hinsichtlich der natürlich vorkommenden Tetrapyrrole ist diese Fragestellung von weitreichendem Interesse, da diese ein asymmetrisches Substitutionsmuster aufweisen und generell einen gemischten Typ des Deformationszustandes zeigen. Im Gegensatz dazu weisen die im Labor synthetisierten hochsubstituierten Porphyrine meist ein symmetrisches Substitutionsmuster auf. Nichtplanare Konformationen wurden im bakteriellen Reaktionszentrum,⁵⁶⁻⁵⁸ im Antennenkomplex,⁵⁹⁻⁶³ in den Häm-proteinen,⁶⁴⁻⁷² in der Methylreduktase⁷³⁻⁷⁵ und in Vitamin B₁₂-abhängigen Enzymen gefunden.⁷⁶⁻⁸¹ Die Substituenten sind wichtig für die Funktion der Tetrapyrrole, aber auch die Proteinmatrix steuert die „Feineinstellung“ der Pigmente, indem sie die konformativ flexiblen aromatischen Makrozyklen deformiert. Auf diesen Zusammenhang wurde erstmals von FAJER et al.⁵² hingewiesen. Der relative Beitrag der individuellen Verzerrungstypen (*ruf*, *sad*, *wav*, *dom*, etc.)⁵⁵ ist charakteristisch für die unterschiedlichen Funktionen der im Protein eingebetteten Chromophore. Vergleichsstudien an unsymmetrisch, hochsubstituierten Porphyrinen können Erklärungsmodelle für den Einfluss der Effekte verschiedener Substituenten und regiochemischer Umgebung im Protein auf die resultierenden funktionellen Eigenschaften liefern. Nichtplanare, unsymmetrischer Porphyrine sind mit den bekannten synthetischen Methoden nur schwer zugänglich. Die Verwendung lithiumorganischer Reagenzien bietet durch einfache Wiederholung der Additions-Oxidations-Sequenz das Potential zur Einführung beliebiger *meso*-Substituenten in 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin. Damit sind erstmals unsymmetrische, dodekasubstituierte Porphyrine zugänglich.

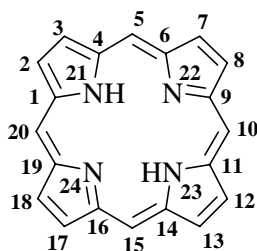


Abb. 1.2 IUPAC Nummerierung der Porphyrinatompositionen.

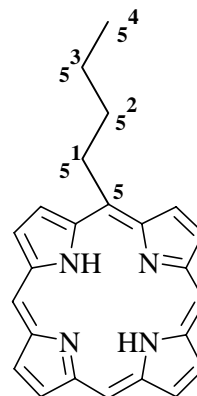


Abb. 1.3 Verwendete Nummerierung für Substituenten am Porphyringrundgerüst.

Die Nummerierung und Zuordnung der Positionen der Porphyrinsubstituenten folgt den Richtlinien der „*International Union of Pure and Applied Chemistry and International Union of Biochemistry*“ (IUPAC/IUB).⁸² Wie in Abb. 1.2 ersichtlich, werden die Ringatome des Tetrapyrrolysystems von 1 bis 24 durchnummeriert. Die 5-, 10-, 15-, 20-Positionen werden als *meso*-Positionen und die 2-, 3-, 7-, 8-, 12-, 13-, 17- und 18-Positionen als β -Positionen bezeichnet. Substituentenpositionen werden wie in Abb. 1.3 gezeigt nummeriert.

Des Weiteren hat sich zur Bezeichnung *meso*-substituierter Porphyrine das ABCD-System (siehe Abb. 1.4) durchgesetzt, in dem der erste *meso*-Substituent, z. B. ⁿButyl, mit **A** beziffert wird. Ein weiterer unterschiedlicher *meso*-Substituent in 10-Position, wie

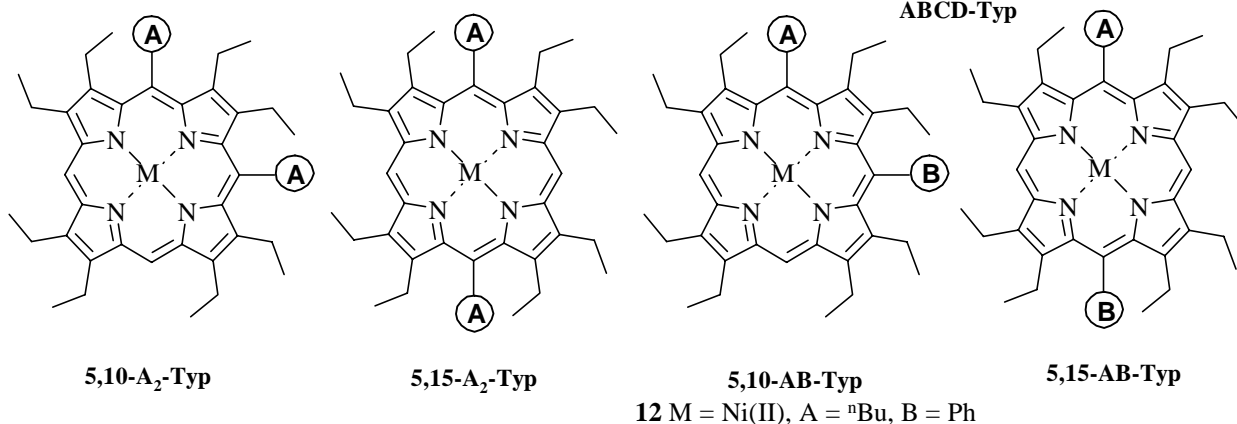
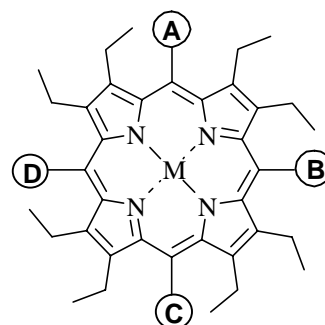


Abb. 1.4 ABCD-Systeme. Verschiedene regioisomere Substituentenanordnungen in di-*meso*-substituierten Oktaethylporphyrinen.

im (5-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-10-phenylporphyrinato)nickel(II) **12** führt zu einem Porphyrin des **5,10-AB**-Typs. Vor allem im Kapitel 4 wird das **ABCD**-System im Zusammenhang mit den sterisch überfüllten Porphyrinen mit gemischten Substitutionsmustern in *meso*-Positionen verwendet.

Für annellierte Systeme, wie z. B. Benzoporphyrin **13**, (siehe Kapitel 5) wird die in Abb. 1.5 gezeigte Nomenklatur verwendet.

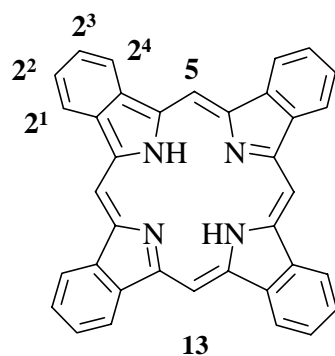


Abb. 1.5 Nummerierungsschema von **13**.

Innerhalb des Kapitels über Röntgenstrukturuntersuchungen werden die *meso*-Positionen als C_m -, die β -Positionen als C_b - und die restlichen Kohlenstoffatome des Porphyringrundgerüsts als C_a - Atome benannt. Weitere Definitionen geometrischer Parameter sind Abb. 1.6 und 1.7 zu entnehmen.

Sehr aussagekräftig für die Konformation von Porphyrinen sind die Auslenkungen der Makrozyklusatome aus der mittleren Ebene der vier N-Atome. Oft werden auch die Neigungswinkel der Pyrrolringe (φ_{py}) zur planaren Ebene angegeben. Liegen *meso*-arylsubstituierte Tetrapyrrole vor, so wird die Rotation (φ_{ar}) der Phenylsubstituenten in der Ebene beschrieben. Die Kerngröße (\otimes) ist definiert als die durchschnittliche Vektorlänge von den Pyrrolstickstoffen zum geometrischen Zentrum der 4N-Ebene, während der Kernverzerrungsparameter (Ξ) die durchschnittlichen Abweichungen der Abstände zwischen einem N-Atom und seinen zwei benachbarten Stickstoffatomen beschreibt.⁸³

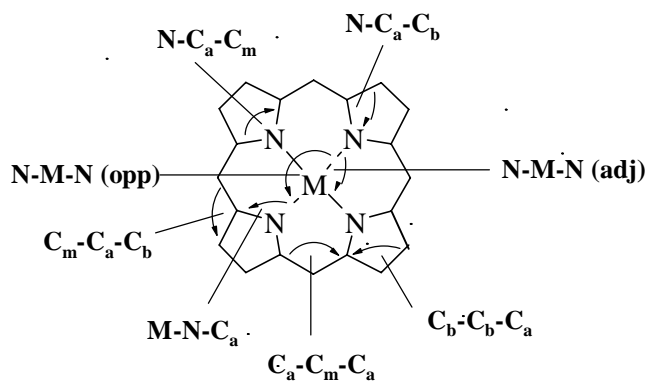


Abb. 1.6 Verwendete Zuordnungen für Bindungswinkel in den Röntgenstrukturuntersuchungen.

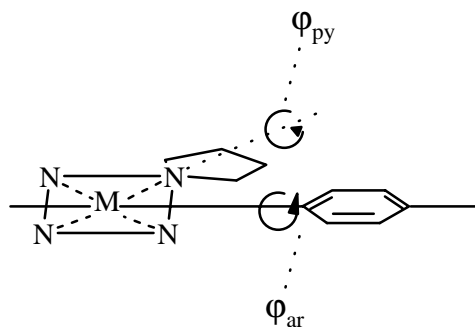


Abb. 1.7 Schematische Darstellung der zur Konformationsbeschreibung benötigten geometrischen Parameter.

Zur graphischen Illustration der Porphyrine wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Abbildungsmöglichkeit verwendet, bei der die Abweichungen der Makrozyklusatome zur 4N-Ebene auf eine Skala aufgetragen werden, während man das Ringsystem umkreist und dabei die 4N-Ebene betrachtet (siehe z.B. Abb. 2.7). Diese Art der Veranschaulichung wurde als Zylinderprojektion von ESCHENMOSER eingeführt.^{84,85}

Literaturverzeichnis zum Kapitel 1

- 1) Schmid, R.; Mc Donagh, A. F.; Benett, A.; Siegelmann, H. W.; Lightner, D. A. in *The Porphyrins*; (Ed: Dolphin, D.); Academic Press: New York, **1978**; Vol. 6, pp. 258-281.
- 2) Gamer, W. A.; Scott, M.; Ferguson-Miller, S.; Russel, T.; Hewson, W. D.; Griffin, W. B.; Sano, S.; Hoffmann, B. M.; Eyck, L. F. T.; Fenna, R. E. in *The Porphyrins*; (Ed: Dolphin, D.); Academic Press: New York, **1978**; Vol. 7, pp. 2-492.
- 3) Milgrom, L. R. *The Colours of life*; Oxford University Press Inc.: New York, **1997**.
- 4) Mansuy, D.; Groves, J. T.; Suslick, T.; Weiss, R.; Watanabe, Y.; Meunier, B.; Poulos, T. L.; Cheng, L.; Raman, C. S. in *The Porphyrin Handbook*; (Eds: Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R.); Academic Press: New York, **2000**, Vol. 4, pp. 1-357.
- 5) Chambron, J.-C.; Chou, J.-H.; Takuzo, A.; Ogoshi, H. in *The Porphyrin Handbook*; (Eds: Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R.); Academic Press: New York, **2000**; Vol. 6, pp. 1-333.
- 6) Gust, D.; Moore, A. *Top. Curr. Chem.* **1991**, *159*, 103-151.
- 7) Bixon, M.; Fajer, J.; Freed, G.; Gamliel, D.; Hoff, A. J.; Levanon, H.; Möbius, K.; Nechshtai, R.; Norris, J. R.; Scherz, A.; Sessler, J. L.; Stehlik, D. *Isr. J. Chem.* **1992**, *32*, 363-518.
- 8) Kurreck, H.; Huber, M. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929-947; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *107*, 848-866.
- 9) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40-48.
- 10) Ellis, P. E.; Lyons, J. E. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *105*, 181-193.
- 11) Mansuy, D. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *106*, 181-185.
- 12) Furusho, Y.; Kimura, T.; Mizuno, Y.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5267-5268.
- 13) Lee, W. W.-S.; Wong, K.-Y.; Li, X.-M.; Leung, Y.-B.; Chan, C.-S.; Chan, K. S. *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 1031-1035.
- 14) Brunel, M.; Chaput, F.; Vinogradov, S. A.; Campagne, B.; Canva, M.; Boilot, J. P.; Brun, A. *Chem. Phys.* **1997**, *218*, 301-307.
- 15) Su, W. J.; Cooper, T. M.; Brant, M. C. *Chem. Mat.* **1998**, *10*, 1212-1213.
- 16) Weishaupt, K. R.; Gomer, C. J.; Rucker, N.; Wang, S. *Cancer Res.* **1976**, *1*, 2326-2329.
- 17) Dougherty, T. J.; Marcus, S. C. *Eur. J. Cancer* **1982**, *28A*, 1734-1739.
- 18) Gomer, C. J.; Rucker, N.; Ferrario, A.; S., W. *Radiat. Res.* **1989**, *120*, 3348-3352.
- 19) Bonnett, R. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 19-33.

-
- 20) Pandey, R. K.; Majchrzycki, D. F.; Smith, K. M.; Dougherty, T. J. *Proc. Spie-Int. Soc. Opt. Eng.* **1989**, *1065*, 164-174.
 - 21) MacDonald, I. J.; Dougherty, T. J. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 105-129.
 - 22) Dougherty, T. J. *Adv. Photochem.* **1992**, *17*, 275-311.
 - 23) Habermehl, G.; Hamann, P. E. *Naturstoffchemie, Eine Einführung*; Springer: Berlin, **1992**, pp. 487-535.
 - 24) Küster, W. Z. *Z. Physiol. Chem.* **1912**, *82*, 463-476.
 - 25) Fischer, H.; Zeile, K. *Ann. Chem. Ber. Dtsch. Chem.* **1929**, *468*, 98-116.
 - 26) Smith, K. M. in *Porphyrins and Metalloporphyrins*; Elsevier: Amsterdam, **1975**, pp. 9-11.
 - 27) Hückel, E. *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204-286.
 - 28) Fischer, H.; Walach, B. **1926**, *450*, 164-181.
 - 29) Woodward, R. B. *Ind. Chim. Belge* **1962**, *11*, 1293-1308.
 - 30) Woodward, R. B. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 651-662.
 - 31) Setsune, J.; Iida, T.; Ikeda, M.; Kiktao, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *108*, 6572-6574.
 - 32) Setsune, J.; Yamaji, H.; Kitao, T. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5057-5060.
 - 33) Setsune, J.; Ishimaru, Y.; Kitao, T. *Chem. Lett.* **1990**, 1351-1354.
 - 34) Setsune, J.; Wada, K.; Higashino, H. *Chem. Lett.* **1994**, 213-216.
 - 35) Sugimoto, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1169-1171.
 - 36) Segawa, H.; Azumi, R.; Shimidzu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7564-7565.
 - 37) Khoury, R. G.; Jaquinod, L.; Nurco, D. J.; Smith, K. M. *Chem. Commun.* **1996**, 1143-1144.
 - 38) Jiang, X.; Nurco, D. J.; Smith, K. M. *Chem. Commun.* **1996**, 1759-1760.
 - 39) Ishimaru, Y.; Shigeki, S.; Iida, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 419-421.
 - 40) Mauzerall, D.; Granick, S. *J. Biol. Chem.* **1958**, *232*, 1141-1162.
 - 41) Treibs, A.; Häberle, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 183-207.
 - 42) Dolphin, D. *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 275-283.
 - 43) Botulinsky, A.; Buchler, J. W.; Lay, K.-L.; Stoppa, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *7*, 1259-1269.
 - 44) Bonomo, L.; Solari, E.; Scopelelliti, R.; Latronico, M.; Floriani, C. *Chem. Commun.* **1999**, 2227-2228.
 - 45) Senge, M. O.; Runge, S.; Speck, M.; Ruhlandt-Senge, K. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 8927-8932.
 - 46) Bischoff, I.; Feng, X.; Senge, M. O. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5573-5583.

- 47) Vicente, M. G. H. in *The Porphyrin Handbook*; (Eds: Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R.); Academic Press: San Diego, **2000**, pp. 149-201.
- 48) Benech, J. M.; Bonomo, L.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Floriani, C. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2107-2109; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1957-1959.
- 49) Montforts, F.-P.; Glasenapp-Breiling, M.; Kusch, D. in *Methods of Organic Chemistry*; (Ed: Grundmann, C.); Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1998**; Vol. E9d, pp. 600-727.
- 50) Woodward, R. B. *Pure Appl. Chem.* **1961**, *2*, 383-404.
- 51) Dolphin, D.; Felton, R. H.; Borg, D. C.; Fajer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 743-745.
- 52) Barkigia, K. M.; Chantranupong, L.; Smith, K. M.; Fajer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7566-7567.
- 53) Senge, M. O. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1992**, *16*, 3-36.
- 54) Senge, M. O. in *The Porphyrin Handbook*; (Eds: Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R.); Academic Press: San Diego, **2000**; Vol. 1, pp. 239-347.
- 55) Scheidt, W. R.; Lee, Y.-J. *Struct. Bonding* (Berlin), **1987**, *64*, 2-63.
- 56) Deisenhofer, J.; Epp, O.; Miki, K.; Huber, R.; Michel, H. *J. Mol. Biol.* **1984**, *180*, 385-398.
- 57) Yeates, T. O.; Komiya, H.; Chirino, A.; Rees, D. C.; Allen, J. P.; Feher, G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, *85*, 7993-7996.
- 58) Nogi, T.; Kunio, M. *Biochemistry* **2001**, *130*, 319-329.
- 59) Fenna, R. E.; Matthews, B. W. *Nature* **1975**, *258*, 573-577.
- 60) Tronrud, D. E.; Schmid, M. F.; Matthews, B. W. *J. Mol. Biol.* **1986**, *188*, 443-454.
- 61) Fromme, P.; Jordan, P.; Krauss, N. *Biochim. Biophys. Acta* **2000**, *1507*, 5-31.
- 62) Hankamer, B.; Morris, E.; Nield, J.; Carne, A.; Barber, J. *FEBS Lett.* **2001**, *504*, 142-151.
- 63) Jordan, P.; Fromme, P.; Witt, H. T.; Klukas, O.; Saenger, W.; Kraus, N. *Nature* **2001**, *411*, 909-917.
- 64) Huber, R.; Epp, O.; Formanek, H. *J. Mol. Biol.* **1970**, *52*, 349-354.
- 65) Anderson, L. *J. Mol. Biol.* **1973**, *79*, 495-506.
- 66) Deatherage, J. F.; Loe, R. S.; Anderson, C. M.; Moffat, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *104*, 687-691.
- 67) Moffat, K.; Loe, R. S.; Hoffmann, B. M. *J. Mol. Biol.* **1976**, *104*, 669-685.
- 68) Takano, T. *J. Mol. Biol.* **1977**, *110*, 537-568.
- 69) Ladner, R. C.; Heidner, E. J.; Perutz, M. F. *J. Mol. Biol.* **1977**, *114*, 385-414.
- 70) Alden, R. G.; Ondrias, M. R.; Shelnut, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 691-697.
- 71) Ostermann, A.; Waschipky, R.; Parak, F. G.; Nienhaus, G. U. *Nature* **2000**, 205-208.

-
- 72) Frey, T. G. in *Structural Study of Heme*; (Eds: Smith, A. G.; Witty, M.); Humana Press: Totowa, **2002**, pp. 209-234.
- 73) Zimmer, M.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1062.
- 74) Furenlid, D. E.; Renner, M. W.; Smith, K. M.; Fajer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1634-1635.
- 75) Furenlid, D. E.; Renner, M. W.; Fajer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8987-8989.
- 76) Keno, M. K.; Halpern, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1238-1240.
- 77) Drennan, C. L.; Huang, S.; Drummond, J. T.; Matthews, R. G.; Ludwig, M. L. *Science* **1994**, *266*, 1669-1674.
- 78) Kräutler, B.; Konrat, R.; Stupperich, E.; Färber, G.; Gruber, K.; Kratky, C. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4128.
- 79) Kratky, C.; Färber, G.; Gruber, K.; Wilson, K.; Dauter, Z.; Nolting, H.-F.; Konrat, R.; Kräutler, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5654-5670.
- 80) Kratky, C.; Kräutler, B. in *Chemistry und Biochemistry of B12*; (Ed: Banerjee, R.); John Wiley & Sons: New York, **1999**, pp. 9-41.
- 81) Medek, A.; Frydman, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 684-691.
- 82) Dixon, H. B. F.; Cornish-Bowdwn, A.; Liebecq, C.; Moss, G. P.; Reedijk, J.; Velick, S. F.; Venetianer, P.; Vliegthart, J. F. G. *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 779-832.
- 83) Senge, M. O. in *The Porphyrin Handbook*; (Eds: Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R.); Academic Press: San Diego, **2000**; Vol. 1, pp. 239-242.
- 84) Eschenmoser, A. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1986**, *471*, 108-113.
- 85) Kratky, C.; Waditschatka, R.; Angst, C.; Johansen, P. E.; Plaquevent, J. C.; Schreiber, J.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1312-1316.