

Synthese und Charakterisierung von substituierten Nickelhemiporphyrzinen

Michael Hanack*, Klaus Habertho und Michael Rack

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Lehrstuhl für Organische Chemie II,
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

Eingegangen am 7. Dezember 1992

Key Words: Hemiporphyrzine, soluble / Nickel complexes

Synthesis and Characterization of Substituted Nickel Hemiporphyrzines

The butoxy-substituted (hemiporphyrzinato)nickel compounds ($(C_4H_9O)_2HpNi$ (**7**), $(C_4H_9O)_4HpNi$ (**11**), and $(C_4H_9O)_6HpNi$ (**12**)) are prepared from isoindolenine **4** or 4,7-dibutoxy-1,3-dihydro-1,3-diiminoisoindole (**8**), 2,6-diaminopyridines and

nickel acetate. The complexes **7**, **11**, and **12** are soluble in common organic solvents and were characterized by 1H - and ^{13}C -NMR spectroscopy.

Bislang haben wir uns hauptsächlich mit der Synthese und Charakterisierung von stapelförmigen, überbrückten makrocyclischen Übergangsmetallkomplexen $MacM-L-MacM-L\dots$ ($M = Fe, Ru, Co$; $L =$ z. B. Pyrazin, 1,4-Diisocyanbenzol, Tetrazin) beschäftigt^[1]. Als Makrocyclus *Mac* wurden dabei bevorzugt Phthalocyanin, 1,2- und 2,3-Naphthalocyanin und nur in wenigen Fällen Hemiporphyrzine (*Hp*) verwendet^[1]. Durch periphere Substitution des zumeist verwendeten Phthalocyanin-Makrocyclus mit langkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Alkoxy-methylengruppen konnten sowohl die Löslichkeit der monomeren Übergangsmetallphthalocyanine als auch die Löslichkeit der entsprechenden überbrückten Systeme $[R_nPcML]_n$ erheblich gesteigert werden. Solche Koordinationspolymere zeichnen sich durch interessante elektrische und nichtlinear optische Eigenschaften aus^[1].

Flächen- und Bandpolymere auf der Basis der oben aufgeführten Makrocyklen wurden bislang weniger untersucht^[2]. Einige solcher bisher beschriebenen Bandpolymere sind in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich und deshalb einer Charakterisierung nur schwer zugänglich. Beschrieben wurde z. B. ein hemiporphyrzinatartiges Bandpolymer **1**, das über die Umsetzung von 1,2,4,5-Tetracyanobenzol mit 2,6-Diaminopyridin zugänglich ist^[2b].

Wie im Fall vieler von uns beschriebener Metallphthalocyanine^[1] ist zu erwarten, daß durch geeignete periphere Substituenten auch die Löslichkeit von Metallhemiporphyrzinen erhöht werden kann, um so zu löslichen Bandpolymeren der Struktur **2** zu gelangen, deren elektrische Eigenschaften von Interesse sind^[2c].

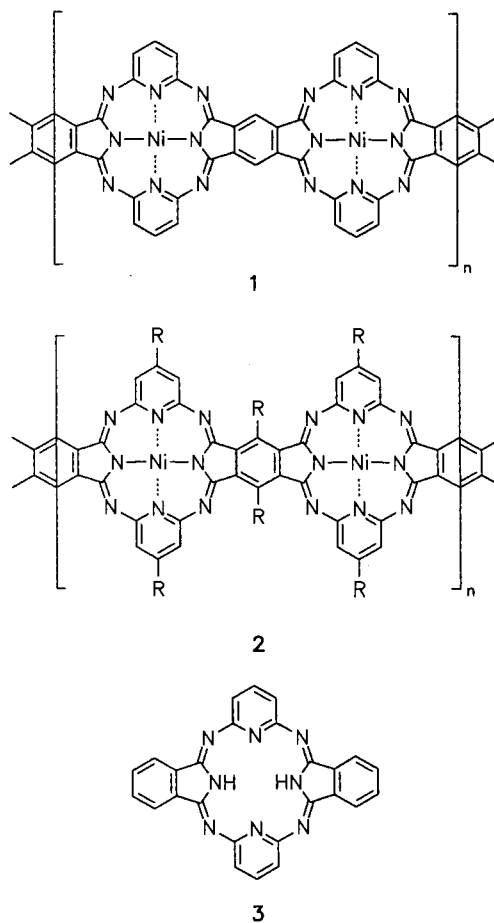
Während Metallhemiporphyrzine HpM ($M =$ z. B. Ni, Ge, Sn) sowie das metallfreie Hemiporphyrzine HpH_2 (**3**) beschrieben sind^[1-4], ist über substituierte Hemiporphyrzine bisher noch nichts bekannt.

Um zu löslichen Bandpolymeren **2** zu gelangen, haben wir uns zunächst mit der Synthese von peripher substituierten Hemiporphyrzinen beschäftigt, wobei die für eine Verknüpfung zu einem Bandpolymer vorgesehene β -Stellung am Isoindolenin-Fragment freigehalten wurde. Als Zentralmetall haben wir Nickel gewählt, da über unsubstituiertes (Hemiporphyrzinato)nickel $[HpNi]$, welches erstmals von Linstead^[3] beschrieben wurde, ausführliche Untersuchungen vorliegen^[4]. Da $[HpNi]$ diamagnetisches Verhalten zeigt^[4c], sollten an den löslichen Nickelhemipor-

phyrzinen NMR-spektroskopische Untersuchungen möglich sein.

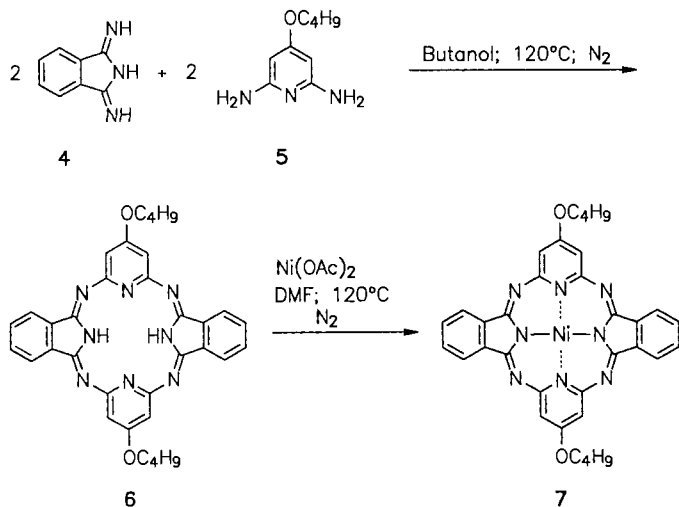
Wir berichten hier über die Synthese und die 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung der peripher substituierten Nickelhemiporphyrzine $(C_4H_9O)_2HpNi$ (**7**), $(C_4H_9O)_4HpNi$ (**11**) und $(C_4H_9O)_6HpNi$ (**12**).

Zur Synthese des löslichen (9,22-Dibutoxyhemiporphyrzinato)nickels $(C_4H_9O)_2HpNi$ (**7**) benutzten wir die Me-



thode nach Linstead^[3]: 1,3-Dihydro-1,3-diiminoisindol (**4**) wurde mit 2,6-Diamino-4-butoxypyridin (**5**) in *n*-Butanol zu metallfreiem 9,22-Dibutoxyhemiporphyrizin (C_4H_9O)₂HpH₂ (**6**) umgesetzt (Schema 1).

Schema 1



Zur Synthese von **5**^[5] wird 4-Hydroxy-2,6-pyridin-dicarbonensäure (Chelidamsäure) mit Butanol direkt zu 4-Butoxy-2,6-pyridindicarbonensäure-dibutylester umgesetzt. Die anschließende Reaktion mit Hydrazinhydrat führt zu 4-Butoxy-2,6-pyridindicarbonensäure-dihydrazid. Nach Curtius-Abbau des Dihydrazids zu Diethyl-(4-butoxy-2,6-pyridindiy)bis(carbammat) wird durch alkalische Verseifung **5** erhalten.

Aufgrund der unerwartet schlechten Löslichkeit von **6** in organischen Solvenzien ist eine Charakterisierung nur mittels ¹³C-CP/MAS-NMR, MS, IR und EA möglich. Die Struktur von **6** ist aber durch den Folgeschritt gesichert. Die Umsetzung des metallfreien Makrocyclus **6** mit Nickelacetat in DMF bei 120°C führt zu dem in gängigen organischen Solvenzien wie Chloroform und Dichlormethan löslichen Nickelkomplex (C_4H_9O)₂HpNi (**7**), welcher eindeutig durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde.

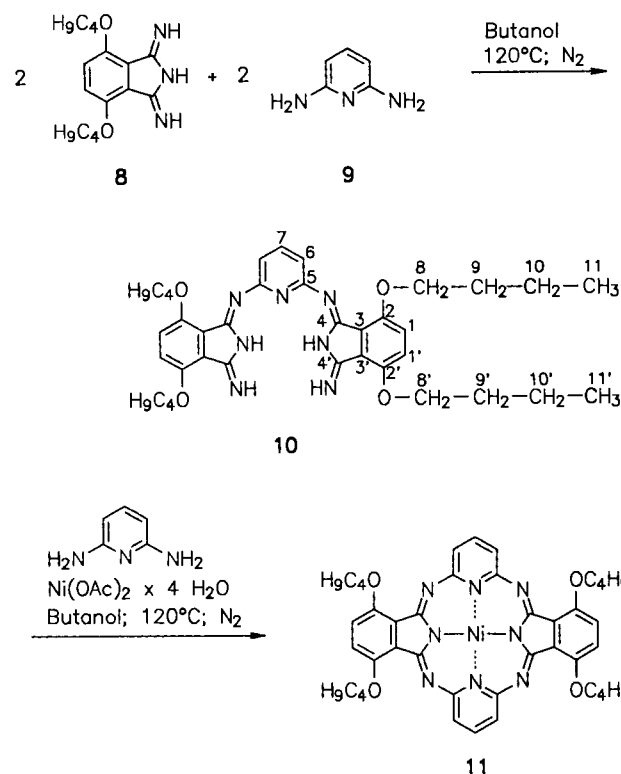
In Hinblick auf die geplante Synthese von löslichen Bandpolymeren, wie in **2** gezeigt wurde, zusätzlich als Vergleichsverbindung das (1,4,14,17-Tetrabutoxyhemiporphyrzinato)nickel (C_4H_9O)₄HpNi (**11**) dargestellt. Das dazu benötigte 4,7-Dibutoxy-1,3-dihydro-1,3-diiminoisindol (**8**) wurde durch Alkylierung von 2,3-Dicyanhydrochinon zum entsprechenden 3,6-Dibutoxy-1,2-dicyanbenzol^[6] und anschließende Reaktion mit Ammoniak erhalten.

Im Gegensatz zur Bildung des metallfreien Makrocyclus **6** erfolgt die Reaktion von **8** mit 2,6-Diaminopyridin (**9**) auch bei Anwendung verschiedener Reaktionsbedingungen zunächst ohne Ringschluss nur zum Trimer **10** (Schema 2). Unsubstituiert wurden solche Trimere schon von Linstead postuliert^[3] und später direkt synthetisiert und charakterisiert^[7]. Der Ringschluss zu **11** konnte jedoch durch Umsetzung des Trimers **10** mit **9** in Anwesenheit von Nickelacetat in *n*-Butanol bei 120°C erreicht werden (Schema 2).

Der Makrocyclus zeichnet sich durch sehr gute Löslichkeit in organischen Solvenzien wie Dichlormethan und Chloroform aus.

Als weitere Modellverbindung wurde (1,4,9,14,17,22-Hexabutoxyhemiporphyrzinato)nickel (C_4H_9O)₆HpNi (**12**) synthetisiert. Hier konnten weder der metallfreie Makrocyclus noch eine der Zwischenstufen entsprechend dem Trimer **10** (Schema 1 bzw. Schema 2) in reiner Form isoliert werden. Jedoch reagiert 2,6-Diamino-4-butoxypyridin (**5**) mit 4,7-Dibutoxy-1,3-dihydro-1,3-diiminoisindol (**8**) in Gegenwart von Nickelacetat in Butanol bei 120°C in mäßiger Ausbeute direkt zu **12**. Wie erwartet zeichnet sich der Metallmakrocyclus **12** durch eine sehr gute Löslichkeit in organischen Solvenzien wie Chloroform und Dichlormethan aus (Schema 3).

Schema 2



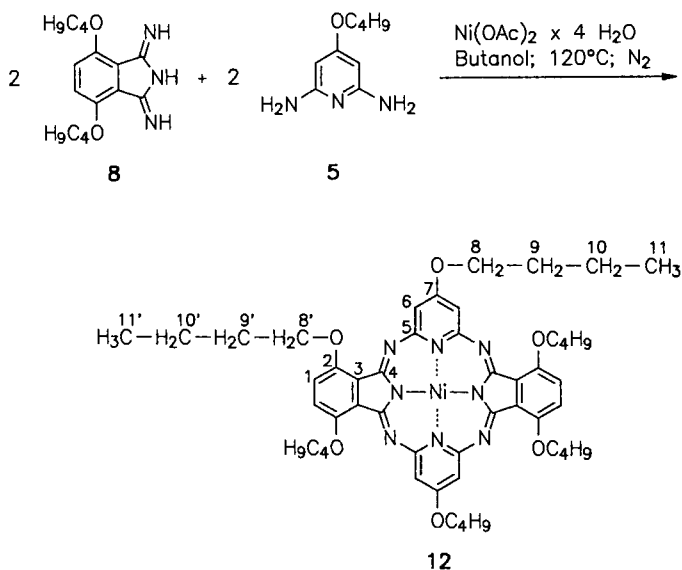
Bislang sind kaum NMR-spektroskopische Untersuchungen an Hemiporphyrzinen und deren Metallchelaten durchgeführt worden, da im Regelfall die Löslichkeit der Verbindungen zu gering ist^[3].

Eine Ausnahme stellen bisaxial koordinierte Silicium- und Germaniumkomplexe dar (z.B. $HpSi[OSi(CH_3)_3]_2$, $HpGe[OSi(CH_3)_3]_2$), von denen ¹H-NMR-Spektren aufgenommen wurden^[8].

In Analogie zu substituierten Phthalocyaninen^[16,9] konnten von den löslichen Hemiporphyrzinato-metallkomplexen (C_4H_9O)₂HpNi (**7**), (C_4H_9O)₄HpNi (**11**) und (C_4H_9O)₆HpNi (**12**) ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen werden. Während bei Phthalocyaninen aufgrund des 18- π -Elektronenheteroaromatensystems, wie theoretisch gefordert^[9], eine Tieffeldverschiebung der Signale der Protonen des Makro-

cyclus auftritt, findet man bei Hemiporphyrzinen keine entsprechende Signal-Verschiebung der Ringprotonen des Makrocyclus^[8].

Schema 3



Bei 7 erhält man für das Isoindolfragment ein AA'BB'-Spektrum mit Zentren bei $\delta = 7.40$ (1-H) und 7.65 (2-H). Das Singulett für das Pyridinfragment wird bei $\delta = 6.23$ (6-H) gefunden.

Das ¹H-NMR-Spektrum von (C₄H₉O)₄HpNi (11) zeigt ein Singulett bei $\delta = 6.85$ (1-H) für die Protonen des Isoindolfragments. Für das Pyridinfragment erhält man ein Dublett mit Zentrum bei $\delta = 6.46$ (6-H) und ein Triplett bei $\delta = 7.33$ (7-H).

(C₄H₉O)₆HpNi (12) zeigt die erwarteten zwei Singuletts bei $\delta = 6.15$ (6-H) und 6.85 (1-H). Die restlichen Signale und Kopplungskonstanten sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

Die entsprechenden ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten sind aus Tab. 1 zu ersehen. Die Zuordnung der Signale wurde mit Hilfe von gekoppelten ¹³C-NMR-Spektren sowie durch Spinecho- bzw. Einstrahlexperimente abgesichert.

Tab. 1. ¹³C-NMR-Daten von 7, 11 und 12 (δ , CDCl₃, 62.9 MHz)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	
(C ₄ H ₉ O) ₂ HpNi (7)	129.9	120.9	137.9	157.1	159.3	
(C ₄ H ₉ O) ₄ HpNi (11)	118.3	149.2	125.7	156.3	158.6	
(C ₄ H ₉ O) ₆ HpNi (12)	118.4	149.2	126.0	156.7	159.7	
	C-6	C-7	C-8/8'	C-9/9'	C-10/10'	C-11/11'
7	107.2	167.4	68.0	30.9	19.0	13.7
11	120.1	139.1	69.7	31.3	19.1	13.9
12	106.1	167.7	69.8/68.2	31.3/30.8	19.2/19.1	13.7

Diese Arbeit wurde vom BMFT und der BASF, Ludwigshafen, gefördert.

Experimenteller Teil

NMR: Bruker AC 250 (¹H, 250 MHz; ¹³C, 62.9 MHz), ¹³C-CP/MAS: Bruker MSL 200, Double-Bearing Probenkopf (¹³C, 50.325 MHz, Referenz Glycin $\delta_{\text{CO}} = 176.03$, Rotationsfrequenz 3500/4000 Hz, Seitenbandenunterdrückung mit TOSS, Unterdrückung der nichtquartären C-Atome mit NQS). – IR: Bruker IFS 48. – TG/DTG/DTA: Netsch-Simultan-Thermoanalysegerät STA 429. – MS: Finnigan TSQ 70, Varian MAT 711. – Elementaranalysen: Carlo Erba Elementaranalyser 1104, 1106.

9,22-Dibutoxyhemiporphyrazin (C₄H₉O)₂HpH₂ (6); 2.9 g (20 mmol) 4 und 3.6 g (20 mmol) 5^[5] werden in 50 ml trockenem Butanol suspendiert. Danach wird im schwachen Stickstoffstrom langsam auf 120°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird solange bei dieser Temp. gehalten, bis keine Ammoniak-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Das Hemiporphyrazin 6 fällt dabei in gelben mikrokristallinen Nadeln an. Diese saugt man ab und wäscht mit reichlich kaltem MeOH. Nach Trocknen i. Vak. bei 160–180°C erhält man 1.5 g (2.6 mmol, 26%) 6. TG/DTG/DTA: 260°C (Schmp.), 385°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3348$ cm⁻¹, 2962, 2934, 2870, 1674, 1585, 1547, 1354, 1152, 1028. – ¹³C-CP/MAS-NMR (50.325 MHz), TOSS: $\delta = 166.5, 161.1, 149.9, 136.2, 134.8, 130.5, 124.6, 121.8, 110.9, 105.6, 67.3, 33.1, 21.3, 15.3$, NQS: $\delta = 166.5, 161.2, 149.9, 136.3, 15.3$. – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 584 (87) [M⁺], 500 (100).

C₃₄H₃₂N₈O₂ (584.7) Ber. C 69.84 H 5.51 N 19.16
Gef. C 69.47 H 5.48 N 18.93

(9,22-Dibutoxyhemiporphyrazinato)nickel(II) (C₄H₉O)₂HpNi (7): Eine Suspension von 580 mg (1.0 mmol) 6 und 375 mg (1.5 mmol) Ni(OAc)₂ · 4 H₂O in 5 ml DMF wird 4 h auf 140°C erhitzt. Nach Abkühlen versetzt man das Reaktionsgemisch mit Wasser, saugt das rohe 7 ab und wäscht mit reichlich Wasser restliches DMF aus. Zur weiteren Reinigung wird an Kieselgel mit CHCl₃/1% MeOH chromatographiert. Die Chloroformphase wird weitgehend eingeeengt und mit *n*-Hexan überschichtet. Man erhält dabei 590 mg (92%) 7 in blauschwarz schimmernden feinen Nadeln. TG/DTG/DTA: 193°C (Schmp.), 390°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2961$ cm⁻¹, 2934, 2871, 1849, 1587, 1543, 1431, 1375, 1321, 1217, 1196, 1113, 1042, 702. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.65$ (m, 4H, 2-H), 7.40 (m, 4H, 1-H), 6.23 (s, 4H, 6-H), 3.98 (t, 4H, 8-H), 1.73 (m, 4H, 9-H), 1.43 (m, 4H, 10-H), 0.95 (t, 6H, 11-H). – ¹³C-CP/MAS-NMR (50.325 MHz), TOSS: $\delta = 165.3, 158.6, 157.0, 155.1, 153.0, 139.3, 133.5, 129.5, 123.2, 121.5, 112.7, 107.8, 67.8, 32.9, 21.4, 15.6$, NQS: $\delta = 165.3, 158.6, 157.1, 155.2, 153.1, 139.3, 15.6$. – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 640 (100) [M⁺], 556 (62), 499 (93), 470 (33).

C₃₄H₃₀N₈NiO₂ (641.4) Ber. C 63.67 H 4.71 N 17.47
Gef. C 63.48 H 4.62 N 17.35

4,7-Dibutoxy-1,3-dihydro-1,3-diiminoisoindol (8): 1.0 g (43 mmol) Natrium werden bei Raumtemp. in 250 ml trockenem EtOH gelöst, und 1 h wird ein kräftiger NH₃-Strom durch die Lösung geleitet. 21.8 g (80 mmol) 3,6-Dibutoxy-1,2-dicyanbenzol^[6] werden zugegeben. Im schwachen NH₃-Strom wird die Reaktionsmischung 3 d bei 65°C gerührt (DC: Kieselgel/Methanol, R_f = 0.4). Der beim Abkühlen ausgefallene weiße Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig kaltem Ethanol gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. bei 70°C erhält man 17.1 g (73.6%) 8 als weiße blättchenförmige Kristalle, Schmp. 232°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3440, 3340, 3316$ cm⁻¹, 3100, 1671, 1655, 1458, 1433, 1272, 1103, 626. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.98$ (t, *J* = 7.34 Hz, 6H, CH₃), 1.50 (m, 4H, CH₂-CH₃), 1.84 (m, 4H, CH₂-CH₂CH₃), 4.06 (t, *J* = 6.46 Hz, OCH₂), 6.92 (s, 2H, aromatische H), 8.11 (s, 3H, NH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 13.81$ (C-8), 19.29 (C-7), 31.18 (C-6), 68.59 (C-5), 115.91 (C-1), 120.89 (C-3), 149.31

(C-2), 167.36 (C-4). — MS (70 eV), m/z (%): 290.2 (3) [M^+], 146.1 (100) [$M^+ - NH_3 - HCN$].

$C_{16}H_{23}N_3O_2$ (289.4) Ber. C 66.41 H 8.01 N 14.52
Gef. C 65.96 H 7.77 N 14.70

2,6-Bis(4,7-dibutoxy-2,3-dihydro-3-imino-1H-isoindol-1-yliden-amino)pyridin (**10**): Eine Lösung von 8.0 g (28 mmol) **8** und 1.5 g (14 mmol) **9** in 50 ml wasserfreiem Butanol wird 4 d im leichtem N_2 -Strom unter Rückfluß gerührt. Nach Erkalten der Reaktionsmischung fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach Absaugen wird das Produkt wechselweise mit Methanol und Hexan gewaschen, bis die Waschlöslichkeit farblos abläuft. Nach Trocknen bei 100°C i. Vak. erhält man 4.3 g (48%) **10** in gelben Blättchen, Schmp. 238–240°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3445, 3325\text{ cm}^{-1}, 2957, 2934, 2872, 1628, 1076$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.99$ (t, $J = 7.3$ Hz, 12H, 11-H + 11'-H), 1.54 (m, 8H, 10-H + 10'-H), 1.86 (m, 8H, 9-H + 9'-H), 4.08 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H, 8-H), 4.15 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, 8'-H), 6.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, 1'-H), 7.01 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, 1-H), 7.10 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, 7-H), 7.65 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, 6-H), 11.82 (s, 1H, =NH), 14.00 (s, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.87$ (C-11), 13.98 (C-11'), 19.22 (C-10), 19.34 (C-10'), 31.27 (C-9), 31.49 (C-9'), 68.45 (C-8), 70.70 (C-8'), 115.02 (C-1'), 119.36 (C-1), 120.14 (C-3), 120.69 (C-6), 128.08 (C-3'), 138.63 (C-1), 149.88 (C-2), 149.96 (C-2'), 158.35 (C-4), 159.04 (C-5), 168.86 (C-4'). — MS (FD), m/z (%): 654.8 (100) [$M^+ + 1$].

$C_{37}H_{47}N_7O_4$ (553.8) Ber. C 67.97 H 7.25 N 15.00
Gef. C 67.73 H 6.67 N 14.93

(1,4,14,17-Tetrabutoxyhemiporphyrizinato)nickel (C_4H_8O) $_4$ -HpNi (**11**): 800 mg (1.22 mmol) **10** und 140 mg (1.28 mmol) **9** werden in 10 ml wasserfreiem Butanol gelöst. Im schwachen N_2 -Strom wird 2 d unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung werden 350 mg (1.40 mmol) $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zugegeben, und weitere 6–8 h wird unter Rückfluß im N_2 -Strom gerührt [DC: Kieselgel; EtOAc/Hexan 1:1, R_f (**11**) = 0.24]. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig CHCl_3 gelöst und anschließend über eine (G3)-Fritte chromatographiert (Kieselgel; EtOAc/Hexan 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt [Kieselgel; CHCl_3 /Ethanol 9:1, R_f (**11**) = 0.47]. Die Lösung der so erhaltenen Substanz in wenig CHCl_3 wird mit Hexan überschichtet. Nach wenigen Stunden fallen grünschwarze Kristalle aus, welche abgesaugt und bei 100°C i. Vak. getrocknet werden. Man erhält 230 mg (24%) **11**. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2957, 2932, 2870\text{ cm}^{-1}, 1660, 1136$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, $J = 7.3$ Hz, 12H, 11-H), 1.45 (m, 8H, 10-H), 1.75 (m, 8H, 9-H), 3.99 (t, $J = 6.5$ Hz, 8H, 8-H), 6.46 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H, 7-H), 6.85 (s, 4H, 1-H), 7.33 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, 6-H). — MS (FD), m/z (%): 784.9 (100) [M^+].

$C_{42}H_{46}N_8NiO_4$ (785.5) Ber. C 64.21 H 5.90 N 14.26
Gef. C 63.29 H 5.74 N 14.04

(1,4,9,14,17,22-Hexabutoxyhemiporphyrizinato)nickel (C_4H_8O) $_6$ -HpNi (**12**): 120 mg (0.41 mmol) **8** und 87 mg (0.48 mmol)

5 werden in 10 ml wasserfreiem Butanol gelöst. Im schwachen N_2 -Strom wird solange unter Rückfluß gerührt, bis keine Ammoniak-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung werden 124 mg (0.50 mmol) $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zugegeben, und es wird weitere 12 h im N_2 -Strom unter Rückfluß gerührt (DC: Kieselgel; Hexan/EtOAc 2:1, $R_f = 0.24$). Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung zur Trockne eingedampft und über eine G3-Fritte chromatographiert. Die weitere Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel; Hexan EtOAc 2:1, $R_f = 0.24$). Nach Trocknen bei 100°C i. Vak. erhält man 30 mg (7.9%) braune Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2957\text{ cm}^{-1}, 2934, 2872, 1620, 1121$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, $J = 7.3$ Hz, 6H, 15-H), 0.91 (t, $J = 7.3$ Hz, 12H, 11-H), 1.43 (m, 12H, 10- + 14-H), 1.72 (m, 12H, 9- + 13-H), 3.93 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H, 12-H), 4.00 (t, $J = 6.5$ Hz, 8H, 8-H), 6.15 (s, 4H, 2-H), 6.85 (s, 4H, 1-H). — MS (Ionspray), m/z (%): 930 (70) [$M^+ + 1$], 929 (75) [M^+], 467 (90) [$M^{2+} + 2$], 464 (100) [$M^{2+} - 1$].

$C_{50}H_{62}N_8NiO_6$ (929.8) Ber. C 64.59 H 6.72 N 12.05
Gef. C 63.92 H 6.73 N 10.99

- [1] [1a] M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, H.-J. Schulze in *Handbook of Conducting Polymers* (Ed.: T. Skotheim), Marcel Dekker, New York, 1986. — [1b] M. Hanack, S. Deger, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *83*, 115. — [1c] H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein, M. Hanack, *Struct. Bonding* (Berlin) **1991**, *74*, 41.
[2] [2a] D. Wöhrle, *Adv. Polymer. Sci.* **1983**, *50*, 45. — [2b] D. Wöhrle, G. Meyer, *Makromol. Chem.* **1968**, *120*, 192. — [2c] P. Gomez-Romero, Y.-S. Lee, M. Kertesz, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3672.
[3] J. A. Elvidge, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1952**, 5008.
[4] [4a] S.-M. Peng, Y. Wang, T.-F. Ho, I.-C. Chang, C.-P. Tang, C.-J. Wang, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **1986**, *33*, 13. — [4b] S.-M. Peng, Y. Wang, T.-F. Ho, I.-C. Chang, C.-P. Tang, C.-J. Wang, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **1986**, *33*, 23. — [4c] I. Collamati, G. Dessy, V. Fares, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *111*, 149. — [4d] E. Agostinelli, D. Attanasio, I. Collamati, V. Fares, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1162. — [4e] D. Attanasio, I. Collamati, E. Cervone, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3281.
[5] [5a] B. Feibush, A. Figuerosa, R. Charles, K. D. Onan, P. Feibush, B. L. Karger, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3310. — [5b] D. G. Markees, V. C. Dewey, G. W. Kidder, *Arch. Biochem. Biophys.* **1960**, *86*, 179.
[6] [6a] A. R. Kaue, J. F. Sullivan, D. H. Kenney, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1445. — [6b] M. J. Cook, A. J. Dunn, S. D. Howe, A. J. Thomson, K. J. Harrison, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1988**, 2453.
[7] [7a] J. A. Elvidge, N. R. Barton in *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups* (Ed.: S. Patai), Part 2, John Wiley & Sons, New York, 1977. — [7b] H.-W. Rothkopf, Dissertation, FU Berlin, 1976.
[8] [8a] L. E. Sutton, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1869. — [8b] J. N. Esposito, L. E. Sutton, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1116. — [8c] M. Hanack, K. Mitulla, G. Pawlowski, L. R. Subramanian, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, 315.
[9] [9a] A. R. Kane, Ph. D. Thesis, Case Western University, Cleveland, 1969. — [9b] T. J. Marks, D. R. Stojakovic, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1695. — [9c] U. Keppeler, W. Kobel, H.-U. Siehl, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2095.

[440/92]