

## 258. Synthese von Nickelkomplexen mit porphinoide[m] Ligandsystem<sup>1)</sup>

von Jürg Löliger<sup>2)</sup> und Rolf Scheffold

Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

Herrn Dr. Guido Schetty zu seinem 65. Geburtstag gewidmet

(3.X.77)

---

### Synthesis of nickel complexes with a porphine-type ligand system

#### Summary

In the presence of nickel(II) salts the bicyclic vinylogous amidine **1** is dimerized to the diamagnetic (1-amino-10,20-diaza-octahydroporphinato)nickel(II) complex **3**. The condensation proceeds through a paramagnetic octahedral nickel(II) complex **2**. Starting from **3**, the (hexadecamethyl-10,20-diaza-hexahydroporphin)nickel bis(tetrafluoroborate) **7** (a (hexaaza[16]annulene)nickel(II) complex) was prepared in two steps. This highly electrophilic compound adds methoxide ions in consecutive and reversible steps to form first the (1-methoxy-10,20-diaza-octahydroporphinato)nickel tetrafluoroborate **8** and then the [*cis*-1,11-dimethoxy-decahydroporphinato(2-)]nickel **6**. **6**, **7** and **8** were fully characterized and interconverted by addition and elimination reactions.

---

Im Hinblick auf das Studium porphinoide[r] Metallkomplexe als Reagentien für stereoselektive Reaktionen synthetisierten wir einen Nickel(II)-Komplex, in dessen planoiden makrocyclischen Liganden sich ein oder zwei Addenden senkrecht zur Molekelebene reversibel einbauen lassen. Als geeigneten Vorläufer verwendeten wir dazu Verbindung **1**, welche in 80-85% Ausbeute in einer Stufe aus Tetramethylbernstensäuredinitril zugänglich ist [1]. **1** weist folgende wesentliche Strukturmerkmale auf: (a) die für die Komplexierung von Metallkationen prädestinierte vinyloge Amidin-Teilstruktur in der Molekelmitte; (b) die endständige[n] Carbonimidoylgruppen (am Stickstoffatom nucleophil in der die N enthaltenden Molekelebene und am Kohlenstoffatom elektrophil senkrecht zu dieser Ebene); (c) die acht symmetrisch angeordneten peripheren Methylgruppen, welche der Verbindung sowie deren Metallkomplexen lipophilen Charakter verleihen.

Das Ligandsystem des Diazahexahydroporphins<sup>3)4)</sup> entsteht formal durch Cyclo-Kondensation zweier Molekeln von **1** unter Abspaltung von Ammoniak.

<sup>1)</sup> 2. Mitt. über Synthese und Reaktionen von Metallkomplexen mit porphinoide[m] Ligandsystem. 1. Mitt. siehe [1].

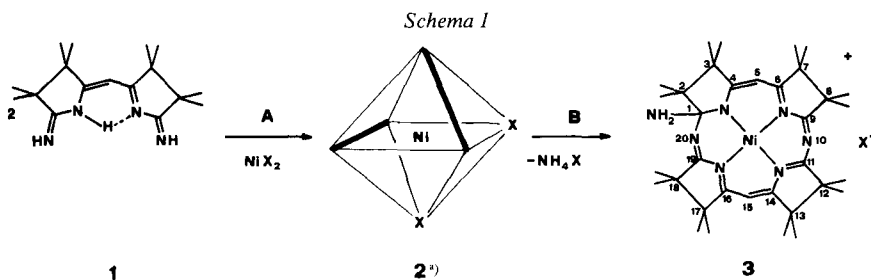
<sup>2)</sup> Auszug aus der Dissertation von J. Löliger [2].

<sup>3)</sup> Zur Nomenklatur dieser Metallkomplexe vgl. Anhang in [1].

<sup>4)</sup> Eschenmoser *et al.* erarbeiteten im Rahmen des Projekts zur Synthese von Vitamin B<sub>12</sub> die erfolgreiche Cyclisierung von strukturell ähnlichen bicyclischen Amidinen zu Corphin-Metallkomplexen [3].

Eine breite Erfahrung lehrt, dass die Verknüpfung einzelner Bauelemente zum Makrocyclus am besten über eine vorgängige Komplexierung an einem gemeinsamen, zentralen Metallkation erfolgt [4]. Zur Synthese diamagnetischer, quadratisch-planarer Komplexe kommen dazu vor allem Ni(II), Pd(II), Pt(II), für oktaedrische Komplexe Co(III) in Frage. Als erstes berichten wir über Untersuchungen an Ni(II)-Komplexen.

Wir stellten fest, dass die Reaktion zweier Äquivalente der Verbindung **1** mit einem Äquivalent eines Ni(II)-Salzes (NiX<sub>2</sub>) in zwei Stufen erfolgt. In der ersten, rasch ablaufenden Stufe **A** bildet sich ein grüner, paramagnetischer Ni(II)-Komplex **2**, welcher alle Atome der Edukte (2 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub> + NiX<sub>2</sub>) enthält. In der zweiten, langsameren Stufe **B** wandelt sich dieser - unter Abspaltung von NH<sub>4</sub>X - quantitativ in einen orangen, diamagnetischen Komplex **3** der Summenformel C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>N<sub>7</sub>NiX<sub>2</sub> um (siehe *Schema 1*).



a) Die fettgezeichneten Linien repräsentieren **1**.

Unter speziellen Bedingungen gelingt es, die Verbindung **2** zu isolieren und zu charakterisieren: Wird **1** und Hexaaquanickel-dichlorid im molaren Verhältnis 2:1 in Methanol bei -20° vereinigt, so kristallisiert **2** (X = Cl) in 91% Ausbeute als grüne, paramagnetische Verbindung. Die magnetische Suszeptibilität, gemessen nach einer modifizierten Methode [5] von *Evans* [6] in CHCl<sub>3</sub>-Lösung bei 37°, zeigt für **2** ein magnetisches Moment von 3,1 ± 0,2 μ<sub>B</sub>, was zwei ungepaarten Elektronen pro Formelgewicht entspricht [7]. Das <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum von **2** zeigt im Bereich von 4-11 ppm acht breite Linien (Halbwertsbreite 20 Hz), die den Protonen der Methylgruppen der zwei Ligandmolekeln zugeordnet werden. Die Elementaranalyse, die magnetische Suszeptibilität, das Elektronenspektrum mit einer Absorptionsbande bei 960 nm (log ε = 0,78) und die Multiplizität der Linien im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum stehen mit einer Strukturzuordnung im Sinn eines oktaedrischen Komplexes **2** mit *cis*-Konfiguration im Einklang<sup>5)</sup>.

5) *cis*-Oktaedrische Komplexe mit je zwei achiralen, strukturell gleichen bidentaten und monodentaten Liganden gehören zur Symmetriepunktgruppe C<sub>2</sub>. Alle acht Methylgruppen der Verbindung **1** im Komplex sind diastereotop, zu den entsprechenden Methylgruppen der zweiten Ligand-Molekel jedoch homotop. Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum sind deshalb acht Linien zu erwarten. Für oktaedrische Komplexe mit *trans*-Konfiguration, für quadratisch planare Komplex-Kationen und für regulär-tetraedrische Komplex-Kationen wären für die Protonen der Methylgruppen zwei oder maximal vier Linien (bei rascher bzw. langsamer Protonenübertragung der Carbonimidoyliumgruppierungen) zu erwarten.

Die Lösung der Verbindung **2** in Chloroform ist grün und geht nach wenigen Tagen in eine orange, diamagnetische Lösung von **3** ( $X = Cl$ ) über. Die Kinetik dieser langsamen Reaktion **B** lässt sich durch Messung der magnetischen Suszeptibilität [5] verfolgen. Der zeitliche Verlauf der Abnahme der Konzentration an **2** gehorcht einem Gesetz 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von 8 Stunden (Chloroform, 37°). Auf dem Weg der intramolekularen Cyclisierung von **2** zu **3** muss mindestens ein Ligand  $X$  abdissoziiert werden, so dass die inneren Stickstoffatome beider bidentaten Liganden die Ecken eines planoiden Koordinationspolyeders einnehmen können. Die Dissoziation von  $X$  wird durch Lösungsmittel wie Methanol oder Wasser begünstigt und damit die Umwandlung von **2** zu **3** stark beschleunigt. Da jedoch die Carbonimidoylgruppen von **1** in Wasser langsam hydrolysiert werden [1], wurde zur präparativen Herstellung des makrocyclischen Nickelkomplexes **3** ein Nickelsalz  $NiX_2$  gewählt, dessen Anionen  $X$  eine möglichst geringe Koordinationstendenz aufweisen: zur Synthese von **3** wird die Verbindung **1** und Hexaaquanickel-diperchlorat im molaren Verhältnis 2:1 während *ca.* 30 Minuten in Methanol/Wasser erwärmt, wobei sich das orange, kristalline (1-Amino-8-H-HDP)nickel-perchlorat (**3**;  $X = ClO_4$ )<sup>6)</sup> in 99,4% Ausbeute bildet. Dieser diamagnetische Nickelkomplex der Summenformel  $C_{34}H_{52}ClN_7NiO_4$  zeigt im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum ( $CDCl_3$ ) die Signale der olefinischen Protonen an C(5) und C(15) als Singulette bei 5,8 und 6,0 ppm. Von den zu erwartenden 16 Signalen der peripheren Methylgruppen erscheinen im 100-MHz-Spektrum deren 11 als gut aufgelöste Singulette in einem Signalhaufen von 48 H im Bereich von 0,9–1,4 ppm.

Der makrocyclische Metallkomplex **3** steht auf der Oxydationsstufe eines Octahydroporphins und ist in vielen Belangen dem Corrin **4** sehr ähnlich. Der Unterschied im  $\pi$ -Konjugationssystem liegt in der zusätzlichen Doppelbindung C(19),N(20) von **3**, die im wesentlichen jedoch isoliert ist, was unter anderem durch ihre kurze Bindungslänge zum Ausdruck kommt<sup>7)</sup>. Es ist deshalb zu erwarten, dass das Reaktionsverhalten von **3** und **4** viele gemeinsame Züge aufweist.

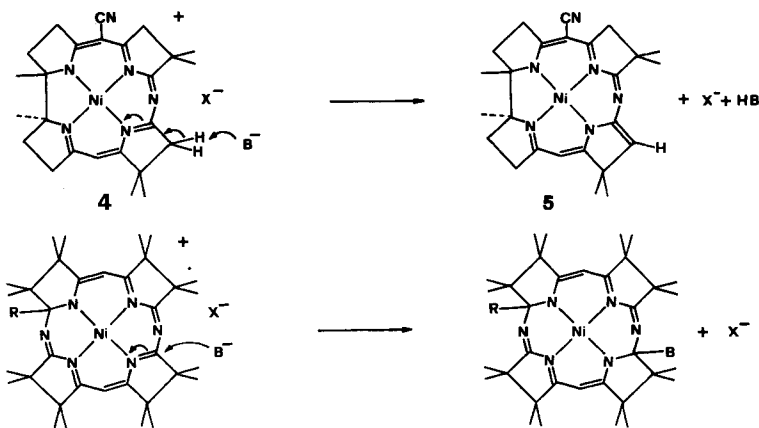
*Schema 2* (oben) zeigt die Deprotonierung des (5-Cyano-corrin)nickel(II)-Komplex-Kations **4**, die spezifisch zum ungeladenen «Enamin» **5** führt [10]. Die elektronisch äquivalente Reaktion an **3** (*Schema 3*, unten) wäre die Addition eines Nucleophils an C(11) unter Bildung eines ungeladenen Komplexes. Tatsächlich wird bei der Umsetzung von **3** mit Natriummethanolat in kochendem Methanol in 99,2% Ausbeute neben Ammoniak eine kristalline, rote, diamagnetische Verbindung  $C_{36}H_{56}N_6NiO_2$  der Konstitution **6** erhalten.

Das <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum von **6** weist für die beiden olefinischen Protonen an C(5) und C(15) nur ein Singulett bei 4,98 ppm und für die Protonen beider Methoxygruppen ebenfalls ein Singulett bei 3,79 ppm auf. Isochronie der olefinischen Protonen und der Protonen der Methoxygruppen ist zu erwarten, wenn die beiden Addenden in 1- und 11- oder in 1- und 19-Stellung, und zwar je sowohl *trans* als

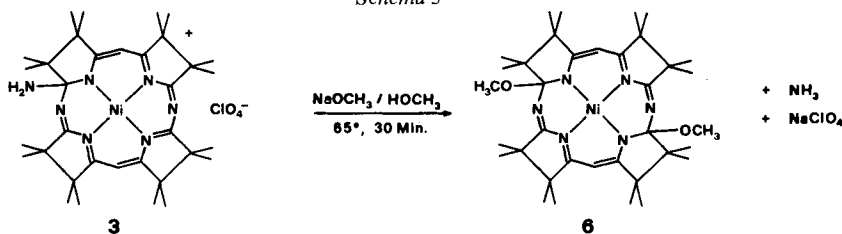
<sup>6)</sup> Der vollständige Name lautet (1-Amino-2,2,3,3,7,7,8,8,12,12,13,13,17,17,18,18-hexadecamethyl-10,20-diaza-octahydroporphinato)nickel-perchlorat (**3**; vgl. Fussnote <sup>3)</sup>).

<sup>7)</sup> Die C(19),N(20)-Bindungslängen mehrerer ähnlich gebauter Molekeln liegen im Bereich von 1,27–1,30 Å [8] und sind damit von der Grössenordnung von Bindungslängen isolierter C,N-Doppelbindungen (1,30 Å [9]).

Schema 2



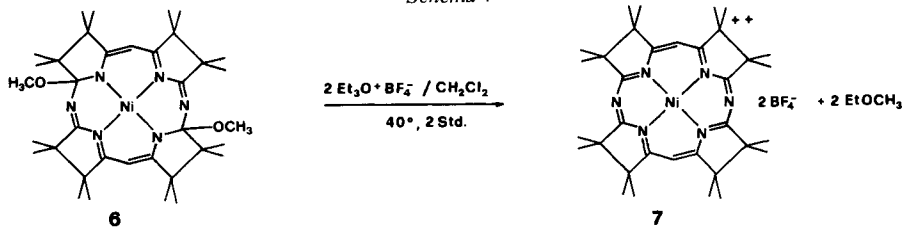
Schema 3



auch *cis* zueinander stehen. Da bei einer 1, 19-Anordnung eine negative Ladung auf N(20) lokalisiert wäre, kommt für **6** nur die 1, 11-Konstitution in Frage. Aus einer Röntgenstrukturanalyse geht hervor, dass es sich bei **6** um [*cis*-1, 11-Dimethoxy-10H-HDP(2-)]nickel<sup>8)</sup> handelt [11].

Die säureinduzierte Eliminierung der zwei Methoxygruppen aus **6** führt formal zu einem (Hexaaza-[16]-85-annulen)nickel(II)-Dikation **7** mit obligat planoider Konformation (vgl. *Schema 4*). Studien an isokonjugierten Systemen [12], wie auch praktische Erfahrungen aus der Arbeitsgruppe von *Eschenmoser* an Metallkomplexen des Corphins [3] lassen erwarten, dass dieser Metallkomplex äusserst elektrophil sein wird. Für die Eliminierung **6** → **7** ergibt sich daraus die Forderung, dass die

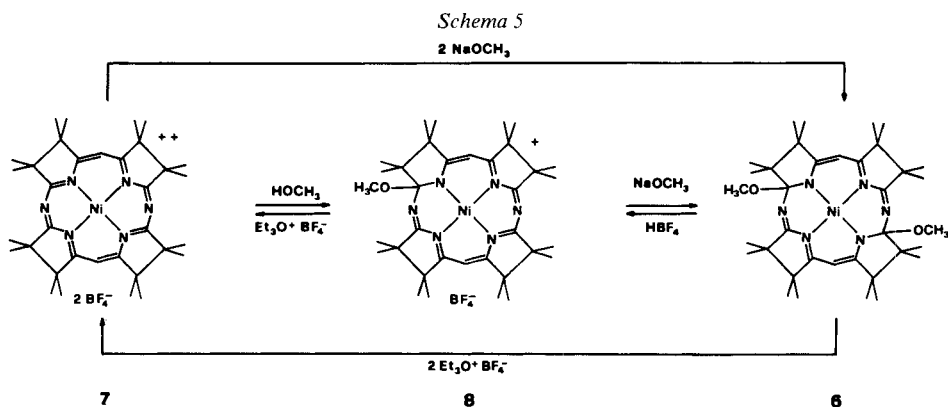
Schema 4



<sup>8)</sup> Der vollständige Name lautet: [*cis*-1, 11-Dimethoxy-2, 2, 3, 3, 7, 7, 8, 8, 12, 12, 13, 13, 17, 17, 18, 18-hexadecamethyl-10, 20-diaza-decahydroporphinato(2-)]nickel (**6**; vgl. Fussnote <sup>3)</sup>).

Säure sehr elektrophil bezüglich Sauerstoffliganden, das Lösungsmittel jedoch nicht basisch sein darf. Das Reagens der Wahl ist Triäthylxonium-tetrafluorborat [13].

Zur Synthese des Annulen-Metallkomplexes **7** wird der Dimethoxykomplex **6** mit zwei Äquivalenten Triäthylxonium-tetrafluorborat in Methylenchlorid während 2 Stunden gekocht, wobei eine tiefviolette, extrem feuchtigkeitsempfindliche<sup>9)</sup> Verbindung der Summenformel  $C_{34}H_{50}B_2F_8N_6Ni$  in 93,2% Ausbeute auskristallisiert. Diese hochsymmetrische Verbindung zeigt im  $^1H$ -NMR.-Spektrum nur drei Signale: bei 6,78 ppm das Signal der beiden homotopen olefinischen Protonen an C(5) und C(15) sowie bei 1,29 und 1,32 ppm je ein Singulett, welches den 24 Protonen von je 8 Methylgruppen entspricht. Damit ist bewiesen, dass der Verbindung die Struktur von (6 H-HDP)nickel-bis(tetrafluorborat) (**7**)<sup>10)</sup> zukommt.



Wie *Schema 5* zeigt, lassen sich die drei Typen porphinoider Metallkomplexe **6–8** durch Addition bzw. Eliminierung von Basen (hier am Beispiel von  $CH_3O^-$ ) reversibel ineinander überführen. Das violette (6 H-HDP)nickel-bis(tetrafluorborat) **7** löst sich in wasserfreiem Methanol mit oranger Farbe, wobei sich augenblicklich das Monoadditionsprodukt **8** bildet und die Lösung von der freigesetzten Tetrafluorborwasserstoffsäure stark sauer wird. Durch Zugabe einer Base (zum Beispiel ein Äquivalent Natriummethanolat) kann die Säure neutralisiert und (1-Methoxy-8 H-HDP)nickel-tetrafluorborat (**8**)<sup>11)</sup> analysenrein isoliert werden. Wird der pH der methanolischen Lösung weiter angehoben, so wird der Existenzbereich des Diadditionsprodukts [*cis*-1,11-Dimethoxy-10 H-HDP (2-)]nickel (**6**) erreicht. Letzteres fällt nach Zugabe von total zwei Äquivalenten Natriummethanolat quantitativ an. Umgekehrt wird aus dem Diadditionsprodukt **6** durch Zugabe eines Äquivalents Säure (zum Beispiel Tetrafluorborwasserstoffsäure in Methanol/Wasser) das Monoadditionsprodukt **8** erhalten. Der hochreaktive, violette (Annulen)-Ni(II)-Komplex **7** lässt sich sowohl aus **6** wie aus **8** nur durch eine sehr starke Säure

<sup>9)</sup> Mit Wasser bildet sich augenblicklich das Additionsprodukt, (1-Hydroxy-8 H-HDP)nickel-tetrafluorborat (**9**), und Tetrafluorborwasserstoffsäure.

<sup>10)</sup> Der vollständige Name lautet (2,2,3,3,7,7,8,8,12,12,13,13,17,17,18,18-Hexadecamethyl-10,20-diaza-hexahydroporphin)nickel-bis(tetrafluorborat) (**7**; vgl. Fussnote <sup>3)</sup>).

<sup>11)</sup> Der vollständige Name lautet (1-Methoxy-2,2,3,3,7,7,8,8,12,12,13,13,17,17,18,18-hexadecamethyl-10,20-diaza-octahydroporphinato)nickel-tetrafluorborat (**8**; vgl. Fussnote <sup>3)</sup>).

in einem nichtbasischen Lösungsmittel<sup>9)</sup> (zum Beispiel mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat in Methylenchlorid) gewinnen. Die geschilderten Reaktionen verlaufen quantitativ und die Ausbeuten an isolierten Materialien richten sich nur nach der Reinheit der Chemikalien und Lösungsmittel sowie nach den Kristallisationsbedingungen. Die Struktur der Verbindungen 6-8 ist durch die analytischen und spektroskopischen Daten belegt (vgl. *Tabelle*).

Tabelle. Spektroskopische Daten der Verbindungen 6, 7 und 8

| Verbindung   | 7  | 8   | 6  |   |
|--|--|---|--|---|
| Symmetriepunktgruppe des (planaren) Komplexes bzw. Kations | $D_{2h}$   | $C_1$   | $C_2$  |   |
| NMR. ( $\delta$ in ppm)                                    | ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ )   | ( $\text{CDCl}_3$ )   | (CDCl <sub>3</sub> )   |   |
| H-C(5) und -C(15)  | 6,78 (s, 2H)   | 5,98 (s, 1H), 6,20 (s, 1H)  | 4,94 (s, 2H)   |   |
| CH <sub>3</sub> O  | -  | 3,53 (s, 3H)  | 3,97 (s, 6H)   |   |
| Periphere CH <sub>3</sub>                                  | 1,29 (s, 24H)<br>1,32 (s, 24H)   | 0,9-1,4 (Signalhaufen mit 16 Linien, davon 11 gut aufgelöst)  | 0,6-1,2 (Signalhaufen mit 8 Linien, davon 7 gut aufgelöst)   |   |
| IR. ( $\text{cm}^{-1}$ )                                   | (KBr)  | (CHCl <sub>3</sub> )  | (CHCl <sub>3</sub> )   | (KBr)   |
| Banden u. a. bei:  | 2980 <sub>s</sub><br>1750 <sub>s</sub><br>1600 <sub>s</sub><br>1470 <sub>s</sub><br>1371 <sub>s</sub><br>1310 <sub>s</sub><br>1295 <sub>s</sub><br>1050 <sub>s</sub> | 2965 <sub>s</sub><br>1715 <sub>m</sub><br>1620 <sub>s</sub><br>1498 <sub>s</sub><br>1372 <sub>s</sub><br>1270 <sub>s</sub><br>1105 <sub>s</sub> | 2810 <sub>w</sub><br>1678 <sub>s</sub><br>1580 <sub>s</sub><br>1560 <sub>s</sub><br>1515 <sub>s</sub><br>1292 <sub>s</sub> | 2960 <sub>s</sub><br>1680 <sub>s</sub><br>1577 <sub>s</sub><br>1510 <sub>s</sub><br>1290 <sub>s</sub> |
| UV./VIS.   | (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )   | (Feinsprit)   | (Feinsprit)  |   |
| ( $\lambda$ (max) nm (log $\epsilon$ ) <sup>a)</sup> )     | 238 (3,86)<br>317 (4,10)<br>370 (3,78)<br>462 (3,08) S<br>523 (3,20)   | 244 (4,26)<br>313 (4,23)<br>413 (3,82)<br>475 (3,40) S  | 267 (4,44) S<br>313 (4,45)<br>386 (4,23)<br>417 (4,01)<br>455 (3,60) S   |   |

<sup>a)</sup> S bedeutet Schulter.

Der Ein- und Ausbau von Substratmolekeln in Azaannulen-Metallkomplexe, der hier am Beispiel der Addition und Eliminierung von  $\text{CH}_3\text{O}^-$  veranschaulicht worden ist, bildet die Grundlage zur Synthese optisch aktiver, porphinoider Metallkomplexe [14]. Diese sind als enantioselektive Katalysatoren in der organischen Synthese von Interesse [15].

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte 2.591.71 und 2.041.73) danken wir für die finanzielle Unterstützung.

#### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Siehe [1]. Weitere Abkürzung: i.V. = im Wasserstrahlpumpenvakuum.

*Paramagnetischer grüner Nickelkomplex 2.* Zu einer auf 0° gekühlten, leicht gelblichen Lösung von 11,95 g (41,3 mmol) der Verbindung 1 in 30 ml Methanol wurde eine vorgekühlte ges. Lösung von 4,89 g (20,6 mmol) Hexaaquanickel-dichlorid in 5 ml Methanol gegeben. Dieses Gemisch wurde mit 200 ml

vorgekühltem Äthylacetat verdünnt, mit Impfkristallen aus einem früheren Parallelansatz versetzt und 3 Tage bei  $-20^\circ$  stehengelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden die grünen Kristalle 2mal mit ca. 20 ml eiskaltem Äthylacetat gespült und 10 Tage bei RT./0,01 Torr getrocknet: 13,93 g (91,4%) grüne Kristalle. Zur Charakterisierung gelangte eine 2mal rasch<sup>12)</sup> aus Chloroform/Benzol umkristallisierte und 3 Tage bei RT./0,01 Torr getrocknete Probe. - UV./VIS. (Chloroform): 981 (0,79), 612 (0,90), 374 (4,30). - IR. (KBr): Banden u.a. bei 3300m, 1712w, 1620s, 1560s, 1495s, 1470s, 1370s, 1280s. - NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): Signale mit  $w_{1/2} \approx 20$  Hz bei 4,05, 4,91, 5,54, 6,45, 7,58, 8,42, 10,16 und 10,92.

|  |              |        |           |         |
|--|--------------|--------|-----------|---------|
| $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Ni}$ | Ber. C 57,80 | H 7,99 | Cl 10,04% | N 15,86 |
| (706,49)   | Gef. „ 57,16 | „ 7,93 | „ 10,66%  | „ 15,75 |

*Kinetik der Umwandlung des paramagnetischen, grünen Nickelkomplexes 2 in (1-Amino-8H-HDP)-nickel-chlorid (3, X = Cl).* Gemessen wurde die zeitliche Abnahme der paramagnetischen Volumenssuszeptibilität einer Lösung von **2**, nach der Methode von Evans [6] mit einer speziellen Mikrotechnik [5] bei der Arbeitstemp. des Varian-NMR-Spektrographen T-60 von  $37^\circ$ . Zur Registrierung gelangte die zeitliche Abnahme der Differenz der chemischen Verschiebung  $\Delta\nu$  der Signale der an Kohlenstoffatome gebundenen Protonen von *t*-Butylalkohol in einer 2proz. Lösung von *t*-Butylalkohol in  $\text{CHCl}_3$  und in einer 2proz. Lösung von *t*-Butylalkohol in  $\text{CHCl}_3$ , welche 6,1815 mg **2** pro ml Lösung ( $8,75 \cdot 10^{-6}$  mol/ml) enthielt. Resultate einer repräsentativen Messreihe (erste Ziffer bedeutet Dauer in Std., zweite Ziffer in Klammern bedeutet zugehöriger  $\Delta\nu$ -Wert in Hz): 0,108 (4,25), 0,325 (4,10), 1,08 (3,95), 1,25 (3,80), 2,05 (3,55), 3,33 (3,35), 4,87 (2,85), 5,95 (2,89), 7,35 (2,65), 8,33 (2,35), 9,00 (2,25), 11,57 (1,85), 13,00 (1,65), 23,66 (0,80), 27,08 (0,65). Auswertung der Messreihe gemäss [5]. Das magnetische Moment von **2** (berechnet aus der extrapolierten Volumenssuszeptibilität zur Zeit  $t=0$ ) beträgt danach  $3,2 \mu_B$ . Zur Auswertung der Kinetik wurde das Zeitgesetz 1. Ordnung zugrunde gelegt und die Wertepaare statistisch analysiert<sup>13)</sup>. Alle Messpunkte liegen innerhalb einer Vertrauensgrenze von 95% auf der Geraden.

*(1-Amino-8H-HDP)nickel-perchlorat (3, X =  $\text{ClO}_4$ ).* In einem 500-ml-Rundkolben wurden 14,06 g (48,8 mmol) der Verbindung **1** in 70 ml Methanol mit einer Lösung von 8,89 g (24,3 mmol) Hexaqua-nickel-diperchlorat in 35 ml Methanol versetzt. Zu der nun braunroten Lösung wurden unter kräftigem Schütteln ca. 50 ml kaltes Wasser getropft. Auf dem Wasserbad wurde das Gemisch 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Dann wurden ca. 7 ml Wasser langsam durch den Rückflusskühler zugegeben (bis die Trübung gerade noch verschwand). Nach 12 Std. Kristallisieren bei RT. wurden die Kristalle abfiltriert, mit 50 ml Methanol/Wasser 1:7 und 25 ml Methanol/Wasser 1:10 gewaschen und 1 Std. i.V. bei  $100^\circ$  und 24 Std. bei  $120^\circ/0,005$  Torr getrocknet: 16,65 g (99,4%) feine, orange, nadelförmige Kristalle. Zur Analyse wurde 2mal aus Methanol/Wasser umkristallisiert und 48 Std. bei  $150^\circ/0,01$  Torr getrocknet. - UV./VIS. (Feinsprit): 470 (3,17), 415 (3,58), 312 (4,00), 263 (3,96), 245 (4,04). - IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): Banden u.a. bei 3010m, 3005m, 2833m, 1715w, 1683w, 1615m, 1560s, 1523s, 1498s, 1475s, 1095s, 890w. - NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,9-1,4 (Signalhaufen, 48H mit einzelnen Signalen bei 0,91, 1,09, 1,14, 1,19, 1,22, 1,29, 1,34, 1,38); 2,3 (br. Signal, 2H); 5,81 (s, 1H); 6,03 (s, 1H).

|   |              |        |          |              |        |          |
|---|--------------|--------|----------|--------------|--------|----------|
| $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{ClN}_7\text{NiO}_4$ (717,00) | Ber. C 56,97 | H 7,31 | N 13,67% | Gef. C 56,97 | H 7,29 | N 13,58% |
|---|--------------|--------|----------|--------------|--------|----------|

*[1,11-Dimethoxy-10H-HDP(2-)]nickel (6).* 15,65 g (21,8 mmol) Amino-Nickelkomplex **3** in 80 ml Methanol in einem 500-ml-Rundkolben wurden mit 35 ml einer ca. 2M Natriummethanolat-Lösung in Methanol (3,2 Mol-Äqu. bezüglich **3**) versetzt und auf dem Wasserbad 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Beim Zugiessen der Base schlug die orange Farbe von **3** praktisch momentan in ein tiefes Rot um. Nach ca. 5 Min. Kochen unter Rückfluss begannen unter heftigem Stossen rote Kristalle auszufallen. Nach 1 Std. wurde auf RT. erkalten gelassen, die Kristalle wurden durch Filtration abgetrennt und 3mal mit 20 ml Methanol gewaschen. Zuerst wurde 30 Min. i.V. bei  $100^\circ$  und dann 48 Std. bei  $150^\circ/0,01$  Torr getrocknet, wobei 14,09 g (97,2%) rotes, kristallines und lösungsmittelfreies **6** anfielen. Zur Charakterisierung gelangte eine bei  $300^\circ/0,005$  Torr sublimierte Probe. - UV./VIS. (Feinsprit): 455 S (3,60), 417 (4,01), 386 (4,23), 313 (4,45), 267 S (4,44). - IR. (Chloroform): Banden u.a. bei 2810w, 1678s, 1580s, 1560s, 1515s, 1292s. - IR. (KBr): Banden u.a. bei 2960s, 1680s, 1577s, 1510s, 1422m, 1385m, 1360m,

<sup>12)</sup> Kristallines **2** ist bei RT. über Jahre haltbar. In Lösung (z. B.  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) hingegen wandelt sich **2** innerhalb von wenigen Std. in den orangen, paramagnetischen Komplex **3** um.

<sup>13)</sup> Subroutine FITSL, 'Fit a Stright Line', mit einem F-Test [16]. Diese Subroutine wurde uns in verdankenswerter Weise durch Herrn C. Daul, Ciba-Geigy Photochemie AG, Marly, und Anorg.-chem. Institut, Universität Freiburg, überlassen.

1317w, 1290s. - NMR. (CDCl<sub>3</sub>, HA-100): 0,6-1,2 (Signalhaufen, 48H mit Linien bei 0,62, 0,96, 0,99, 1,01, 1,03, 1,14, 1,18); 3,97 (s, 6H); 4,94 (s, 2H). - MS. (Direkteinlass 200°): 663 (2,3), 662 (4,8), 635 (8,8), 634 (18,8), 633 (48,8), 632 (42,2), 631 (100), 602 (7,7), 601 (8,2), 600 (14,2), 570 (5,8), 540 (5,4).

|   |              |        |         |          |
|---|--------------|--------|---------|----------|
| C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> N <sub>6</sub> NiO <sub>2</sub> | Ber. C 65,16 | H 8,51 | N 12,67 | Ni 8,84% |
| (663,60)  | Gef. „ 65,22 | „ 8,63 | „ 13,22 | „ - %    |
|   | „ 64,97      | „ 8,63 | „ -     | „ 8,55%  |

(6H-HDP)nickel-bis(tetrafluorborat) (7). In einem 250-ml-Zweihalsrundkolben wurden unter mechanischem Rühren 13,65 g (20,6 mmol) Dimethoxy-Nickelkomplex 5 in 70 ml frisch über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> destilliertem Methylenchlorid durch Erhitzen auf dem Ölbad (60°) gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 10,0 g (52,7 mmol) Triäthylxonium-tetrafluorborat [13] in 20 ml abs. Methylenchlorid gegeben und unter Rückfluss unter Stickstoff gekocht. Nach 20 Min. begannen sich dunkle, rotviolette Kristalle auszuscheiden und 30 ml Lösungsmittel wurden abdestilliert. Dann wurde noch bis insgesamt 4 Std. weitergekocht, über Nacht auf RT. erkalten gelassen, der kristalline Brei rasch in eine Langhals-Glasfilternutsche (mit einem mit Stickstoff gefüllten Ballon verschlossen) gegeben und das Lösungsmittel abgezogen. Die rotvioletten, dunklen Kristalle wurden 3mal mit ca. 20 ml abs. Methylenchlorid gewaschen und 48 Std. bei 140°/0,005 Torr getrocknet: 14,92 g (93,2%) dunkelviolette Kristalle, welche direkt analysiert wurden. - UV./VIS. (Methylenchlorid<sup>14</sup>): 523 (3,204), 462 S (3,079), 370 (3,778), 317 (4,092), 238 (3,857). VIS. (Nitromethan<sup>15</sup>): 520 (3,283), 456 (3,120). - IR. (Nujol): Banden u.a. bei 3080w, 1597m, 1577m, 1318m, 1298m, 1045s, 1016s. - IR. (KBr): Banden u.a. bei 2980s, 2930s, 1750w, 1600s, 1470s, 1371s, 1310s, 1295s, 1269s, 1050s. - NMR. (Nitrobenzol<sup>16</sup>); ohne Integration): 1,40 (s), 1,52 (s), leer bis 5,3. NMR. (Nitromethan<sup>15</sup>): 1,29 (s, 24 H); 1,32 (s, 24 H); 6,78 (s, 2 H).

|   |              |        |         |          |
|---|--------------|--------|---------|----------|
| C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>6</sub> Ni | Ber. C 52,68 | H 6,50 | F 19,61 | N 10,84% |
| (775,14)  | Gef. „ 52,40 | „ 6,65 | „ 19,43 | „ 10,99% |

**Additions- und Eliminierungsreaktionen an porphinoide Nickel(II)-Komplexen.** - 7 → (1-Methoxy-8H-HDP)nickel-tetrafluorborat (8). 486 mg (0,627 mmol) 7 in 2 ml abs. Methanol wurden mit 0,56 ml 1,12M Natriummethanolat (0,627 mmol) in Methanol versetzt, wobei sich die vorerst braunrote Lösung orange färbte. Diese wurde durch Watte filtriert, mit 2 ml Methanol nachgespült und mit 4 ml Wasser in der Wärme versetzt, bis sich die sich bildende Trübung gerade noch aufheben liess. Nach 4 Std. bei RT. wurden die orangen Nadeln vom Lösungsmittel befreit, 3mal mit 2 ml Methanol/Wasser 1:10 gewaschen, 1 Std. i.V. bei 100° und 4 Std. bei 150°/0,01 Torr getrocknet. Es fielen 411 mg (91,2%) orange, feine, kristalline Nadeln an, die direkt zur Charakterisierung gelangten. - UV./VIS. (Feinsprit): 475S (3,40), 413 (3,828), 313 (4,236), 244 (4,260). - IR. (Chloroform): Banden u.a. bei 1715m, 1620s, 1498s, 1060s. - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,9-1,4 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,96, 1,02, 1,10, 1,20, 1,23, 1,26, 1,31, 1,36, 48 H); 3,53 (s, 3 H); 5,98 (s, 1 H); 6,20 (s, 1 H). 8 → 6. 129 mg (0,179 mmol) 8 in 1 ml Methanol wurden mit 0,5 ml 1,12M Natriummethanolat in Methanol versetzt. Die anfänglich orange Lösung von 8 wurde dabei tiefrot. Nach leichtem Erwärmen auf dem Wasserbad setzte spontan Kristallisation ein. Nach 4 Std. wurde das Lösungsmittel abpipettiert, die roten Kristalle 3mal mit 1 ml Methanol gespült und 4 Std. bei 150°/0,01 Torr getrocknet: 98 mg (82,6%) kristallines 6, das im UV.-, VIS.-, IR.- und NMR.-Spektrum identisch war mit 6 aus der Umsetzung 3 → 6.

6 → 8. 663 mg (1,0 mmol) 6 wurden in 10 ml Methanol aufgeschlämmt und mit 5,6 ml 0,17N Tetrafluorborwasserstoffsäure in Methanol versetzt. Nach leichtem Erwärmen wurde die orange Lösung durch Watte filtriert, Benzol (20 ml) zugegeben und die Lösung i.V. soweit eingengt, bis

<sup>14</sup>) Da sich 7 mit den geringsten Spuren von Luftfeuchtigkeit sofort zu (1-Hydroxy-8H-HDP)nickel-tetrafluorborat (9) umsetzt, wurde eine nicht eingewogene Probe in abs. Methylenchlorid gelöst, welches ca. 0,5 g/100 ml Triäthylxonium-tetrafluorborat enthält. Die Gehaltsbestimmung erfolgte anschließend an die Messung durch Zugabe einer Spur Wasser, wobei 9 gebildet und dessen Konzentration durch spektroskopischen Vergleich mit authentischem 9 ermittelt wurde.

<sup>15</sup>) Puriss. Fluka, 10 Std. über Alox (neutral; Woelm) gestanden, Konzentrationsermittlung für UV./VIS. siehe Fussnote <sup>14</sup>).

<sup>16</sup>) Puriss. Fluka, 2mal über Phosphorpentoxid im Wasserstrahlpumpenvakuum destilliert, über Alox (neutral; Woelm) gelagert.



Kristallisation einsetzte. Nach 3 Std. wurde das Lösungsmittel abgetrennt und die feinen, orangen Kristalle 8 Std. bei 155°/0,01 Torr getrocknet: 722 mg (98,5%) **8**, das im UV-, VIS-, IR- und NMR.-Spektrum identisch war mit **8** aus der Umsetzung 7→**8**.

**8**→**7**. 218 mg (0,31 mmol) **8** in 1 ml abs. Methylenchlorid wurden mit 5 ml ca. 0,2M Triäthylxonium-tetrafluoroborat [14] in abs. Methylenchlorid versetzt. Dabei wechselte die anfänglich orange Farbe nach tiefrot. Nach 1 Std. Kochen unter Rückfluss schieden sich violette Kristalle ab. Nach dem Erkalten wurde 3 Std. stehengelassen, das Lösungsmittel abpipettiert, 2mal mit ca. 1 ml absolutem Methylenchlorid gewaschen und 5 Std. bei 150°/0,01 Torr getrocknet. Die 241 mg (90,5%) violetten Kristalle zeigten dasselbe UV-, VIS-, IR- und NMR.-Spektrum wie **7** aus der Umsetzung 6→**7**.

**7**→**6**. 200 mg (0,258 mmol) **7** in 4 ml abs. Methanol wurden mit 0,5 ml 1,12M Natriummethanolat (0,56 mmol) in Methanol versetzt, wobei die vorerst braune Lösung tiefrot wurde. Nach leichtem Erhitzen auf dem Wasserbad setzte spontane Kristallisation ein. Die Lösung wurde auf RT. abgekühlt und nach 4 Std. das Lösungsmittel von den roten Kristallen abpipettiert. Letztere wurden 3mal mit je 1 ml Methanol gespült und 6 Std. bei 150°/0,01 Torr getrocknet: 159 mg (95,1%) **6**, das im UV-, VIS-, IR- und NMR.-Spektrum identisch mit **6** aus der Umsetzung 3→**6** war.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Scheffold, J. Löliger, H.-U. Blaser & P. Geisser, *Helv.* 58, 49 (1975).
- [2] J. Löliger, Dissertation Universität Fribourg 1971.
- [3] A. P. Johnson, P. Wehrl, R. Fletcher & A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 80, 622 (1968).
- [4] D. H. Busch, *Helv. Fasc. extra A.* Werner, 174 (1967).
- [5] J. Löliger & R. Scheffold, *J. chem. Educat.* 49, 646 (1972).
- [6] D. F. Evans, *Proc. chem. Soc.* 1958, 115; *idem*, *J. chem. Soc.* 1959, 2003; J. L. Deutsch & S. M. Poling, *J. chem. Educat.* 46, 167 (1969).
- [7] P. W. Selwood, 'Magnetochemistry' (2nd ed.), Interscience Publ., Inc., New York 1956; F. A. Cotton & G. Wilkinson, 'Advanced Inorganic Chemistry' (2nd ed.), Interscience Publ., Inc., New York 1966, S. 633, 878.
- [8] H.-Ch. Mez, persönl. Mitteilung; *Helv.*, in Vorbereitung. P. Engel, persönl. Mitteilung; *Helv.*, in Vorbereitung.
- [9] J. B. Hendrickson, D. J. Cram & G. S. Hammond, 'Organic Chemistry' (third ed.), McGraw-Hill Book Comp., New York 1970.
- [10] A. Eschenmoser, *Quart. Rev.* 24, 366 (1970); *idem*, *Pure & appl. Chemistry* 20, 1 (1969).
- [11] H.-Ch. Mez, persönl. Mitteilung; *Helv.*, in Vorbereitung.
- [12] H. C. Longuet-Higgins, 'Aromaticity', *The Chem. Soc., Spec. Publ. No. 21*, London 1967, S. 109; H. Zerner & M. Gouterman, *Theoret. chim. Acta* 4, 44 (1966); J. F. M. Oth, G. Anthoine & J.-M. Gilles, *Tetrahedron Letters* 1968, 6265; J. F. M. Oth & J.-M. Gilles, *Tetrahedron Letters* 1968, 6259; G. Schroeder, *Chimia* 24, 80 (1970).
- [13] H. Meerwein, *Org. Syntheses, Coll. Vol. 5*, 1080 (1973).
- [14] U. Vogel, Dissertation Universität Bern 1975; *Helv.*, in Vorbereitung.
- [15] K. Meier, Dissertation Universität Bern, in Vorbereitung.
- [16] H. S. Mickley, T. K. Sherwood & C. E. Reed, 'Applied Mathematics in Chemical Engineering', McGraw-Hill, New York 1957.