

102. Synthese und Struktur porphinoider Nickel-Komplexe mit axial orientierten Seitenketten¹⁾

von Hans Christian Mez²⁾

Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

und Jürg Löliger, Ulrich Vogel, Kurt Meier und Rolf Scheffold³⁾

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

(25.III.81)

Synthesis and Structure of Porphine-type Nickel Complexes Containing Axially Oriented Sidechains

Summary⁴⁾

The structure of (\pm) -[1,11-dimethoxy-10 H-HDP (2-)]nickel (**3**), the product of the thermodynamically controlled addition of methanol to [6 H-HDP]nickel-bis-(tetrafluoroborate) (**1**), was determined by X-ray analysis. The two methoxy groups in **3** are *cis*-oriented. The syntheses and spectroscopic properties of [1,11-diethoxy-10 H-HDP (2-)]nickel (**5**), [1,11-dineopentyloxy-10 H-HDP (2-)]nickel (**6**) as well as the bridged complexes [1,11-pentamethylenedioxy-10 H-HDP (2-)]nickel (**4**) and [1,11-(*E*)-2,3-dimethyl-2-butenylenedioxy]-10 H-HDP (2-)]nickel (**7**) are described. Reaction of **1** with bromide ions or 4-methylpyridine leads to the formation of the corresponding hexacoordinated, paramagnetic complexes dibromo[6 H-HDP]nickel (II) (**8**) and bis(4-methylpyridine)[6 H-HDP]nickel-bis(tetrafluoroborate) (**9**).

1. Einleitung. - Viele Umsetzungen organischer Substrate werden durch Übergangsmetallkomplexe ausgelöst oder gesteuert. Zum vertieften Studium solcher Reaktionen eignen sich speziell Verbindungen, in denen beide Partner, Substrat und Übergangsmetall-Komplex, in einer Molekel so vereinigt sind, dass die interessierenden Strukturelemente des Substrats in räumliche Nähe des Metallatoms zu liegen kommen.

Bei Metallkomplexen eines planaren Ligandsystems kann dies dadurch geschehen, dass das Substrat Teil einer über das Zentralatom führenden Brücke ist, welche an gegenüberliegenden Stellen des Liganden fixiert wird. Beispiele dazu sind die Coenzym-B₁₂-Modelle von *Retey* [2] und *Robinson* [3], das Myoglobin-Modell von *Battersby et al.* [4] und Studien am Oxen-Komplex des Cytochrom

¹⁾ 10. Mitt. über «Synthese und Reaktionen porphinoider Metallkomplexe». 9. Mitt. [1].

²⁾ Korrespondenzautor für den röntgenstrukturanalytischen Teil.

³⁾ Korrespondenzautor für den chemischen Teil.

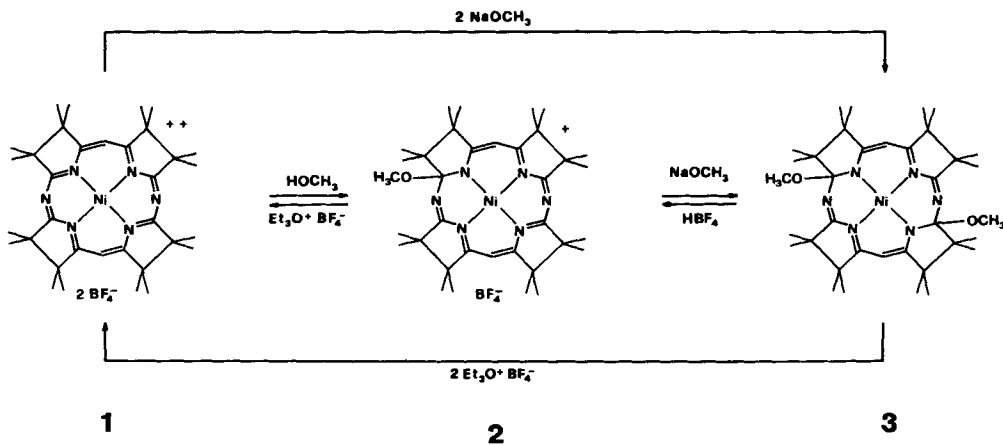
⁴⁾ For the nomenclature of these compounds see footnote 5 in this paper.

P-450 von Chang *et al.* [5]. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die an das planare Ligandensystem gebundene Substratkette aufgrund repulsiver Wechselwirkungen mit raumerfüllenden, peripher angeordneten Gruppen des Liganden über das Zentralatom eingeschwenkt wird.

Diese Arbeit beschreibt den Aufbau und die Struktur von Molekeln, welche einen porphinoïden Nickel(II)-Komplex und Substrat in der vorgenannten Weise vereinen, sowie porphinoïde Nickel-Komplexe, welche zusätzliche axial an das Zentralatom gebundene Liganden enthalten.

2. Chemischer Teil. - Das Prinzip für den Ein- und Ausbau von Substratmolekeln in Azaannulen-Metallkomplexen ist in *Schema 1* am Beispiel der Addition und Eliminierung von CH_3O^- veranschaulicht. Die Strukturen der Verbindungen **1** und **2** wurden einwandfrei sichergestellt [6b]. Für den ungeladenen Komplex der Konstitution **3** blieb vorerst offen, ob es sich um das im *Schema 1* dargestellte Racemat des chiralen [*cis*-1,11-Dimethoxy-10H-HDP(2-)]nickel⁵) (C_2 -Symmetrie) oder das achirale [*trans*-1,11-Dimethoxy-10H-HDP(2-)]nickel⁵) (C_s -Symmetrie) handelt. Da eine Entscheidung mit instrumentalanalytischen Methoden nicht getroffen werden konnte, gelangten Kristalle des Dimethoxyderivates **3**, $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{NiO}_2$, zur Röntgenstrukturanalyse. Vorgängig wurde bewiesen, dass diese Verbindung einheitlich war und es sich um das thermodynamisch stabilere der beiden möglichen Isomeren handelte. Dazu wurde eine frisch bereitete Lösung von **3** in Benzol/Methanol-*d*₄ 20:1 in Gegenwart einer katalytischen Menge **2** erwärmt und

Schema 1. Additions- und Eliminierungsreaktionen an Nickelkomplexen



5) Zur Nomenklatur dieser Komplexe vgl. Anhang in [6a]. Die vollständigen Namen lauten: [1,11-Dialkoxy-2,2,3,3,7,7,8,8,12,12,13,13,17,17,18,18-hexadecamethyl-10,20-diaza-decahydroporphinato(2-)]nickel (**3**: 1,11-Dimethoxy), (**4**: 1,11-Pentamethylendioxy), (**5**: 1,11-Diäthoxy), (**6**: 1,11-Dineopentyloxy), (**7**: 1,11-((*E*)-2,3-Dimethyl-2-butenylendioxy)); Dibromo[2,2,3,3,7,7,8,8,12,12,13,13,17,17,18,18-hexadecamethyl-10,20-diaza-hexahydroporphin]nickel (**8**); Bis(4-methylpyridin)-[2,2,3,3,7,7,8,8,12,12,13,13,17,17,18,18-hexadecamethyl-10,20-diaza-hexahydroporphin]nickel-bis(tetrafluorborat) (**9**).

periodisch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vermessen. Die zeitliche Änderung des Spektrums bestand einzig darin, dass die Intensität des Singulett-Signals der zwei CH_3O -Gruppen von **3** bei 3,92 ppm langsam abnahm und dafür neu das Signal des freigesetzten CH_3OD bei 3,48 ppm erschien.

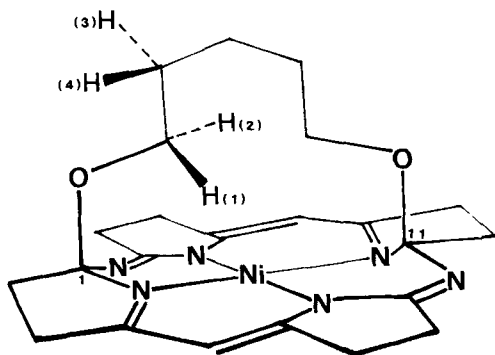
Der säurekatalysierte Austausch von Addenden am porphinoïden Liganden entsprechend dem Gleichgewicht $2 \rightleftharpoons 3$ (Schema 1) ist die Grundreaktion zum Einbau beliebiger Substratmolekeln. Am Beispiel der Synthese einer überbrückten Verbindung sei das experimentelle Vorgehen verdeutlicht. Wurden äquimolare Mengen Dimethoxykomplex **3** und 1,5-Pentandiol in Gegenwart einer katalytischen Menge Bortrifluorid-diäthylätherat in Tetrahydrofuran erwärmt, und wurde zur Entfernung von Methanol aus dem Gleichgewichtsgemisch laufend etwas Lösungsmittel abdestilliert, so bildeten sich in 95% Ausbeute analysenreine Kristalle $\text{C}_{39}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{NiO}_2$ (MG. 703, 63). Deren Molekulargewicht, bestimmt in CH_2Cl_2 -Lösung nach der thermoelektrischen Methode [7], betrug 706 ± 10 . Es stand somit fest, dass es sich um den überbrückten Komplex **4** handeln musste [8] (s. Fig. 1, weitere Daten s. Tab. 1).

Die ausschliessliche Bildung von **4** aus **3** und 1,5-Pentandiol ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips ist nicht selbstverständlich. Busch *et al.* [9] erhielten aus planaren Metallkomplexen $\text{M}(\text{TAAB})(\text{BF}_4)_2^{6)}$ mit $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$ und Cu^{2+} durch baseninduzierte Addition von α, ω -Diolen nur dann überbrückte Komplexe, wenn sich in Brückenmitte ein als Ligand agierendes Atom (N oder S) befand; die Addition von 1,5-Pentandiol lieferte ausschliesslich das Monoadditionsprodukt. Im Gegensatz zu völlig planaren TAAB-Metallkomplexen trägt **1** an der Molekelperipherie raumerfüllende Gruppen, welche die für den Brückenschlag erforderliche Konformation der einmal addierten Substratkette erzwingen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** zeigt neben dem Singulett der zwei homotopen olefinischen Protonen bei 4,97 ppm die Signale der sechzehn peripheren Methylgruppen im Bereich von 0,59–1,24 ppm, wobei von den acht erwarteten Linien deren sechs sauber aufgelöst sind. Auffallend im Spektrum der Protonen der Brücke sind die bei 5,9 und 3,6 ppm auftretende Multiplette, welche den geminalen, diastereotopen Protonen der beiden je an ein O-Atom gebundenen Methylgruppen zuzuordnen sind. Die in Fig. 1 spiegelbildlich zum Spektrum dargestellte Spur der Computersimulierung eines ABXY -Systems mit den aufgeführten Werten ist im XY -Teil (H^1, H^2) gut übereinstimmend⁷⁾. Die Kopplungskonstanten $J(1,2) = 11$ und $J(3,4) = 14$ Hz der geminalen Protonen entsprechen tetraedrischen ($\text{H}-\text{C}-\text{H}$)-Winkeln [11]. Die Kopplungskonstanten $J(1,3)$ und $J(2,4)$ von 12 Hz entsprechen je einer paarweise antiperiplanaren, die $J(1,4)$ und $J(2,3)$ von 4,3 bzw. 4,5 Hz je einer paarweise synclinalen Anordnung vicinaler Protonen [12]. Daraus ergibt sich zwingend, dass die ($\text{O}-\text{C}-\text{C}$)-Partialkonformation der Brücke antiperiplanar sein muss. Aus der C_2 -Geometrie der Molekel und aus dem Abstand der beiden Brückenköpfe von ca. 6 Å ergibt sich für die Brücke die Konformation $-\text{O}-\text{C}^a-\text{C}^g-\text{C}^g-\text{C}^a-\text{C}-\text{O}-$ (vgl. Fig. 1), wobei a = anti-

⁶⁾ TAAB bedeutet Tetrabenzo[*b,f,j,n*][1,5,9,13]tetraazacyclohexadecan [10].

⁷⁾ Die Simulierung des Sechsspinsystems mit nur vier Spins bereits brauchbare Resultate. Gerechnet wurde mit dem NMR-Simulierungsprogramm Varian Nr. 995128-A am Institut für anorganische Chemie der Universität Freiburg.



4 (ohne Methylgruppen)

Simulierung:

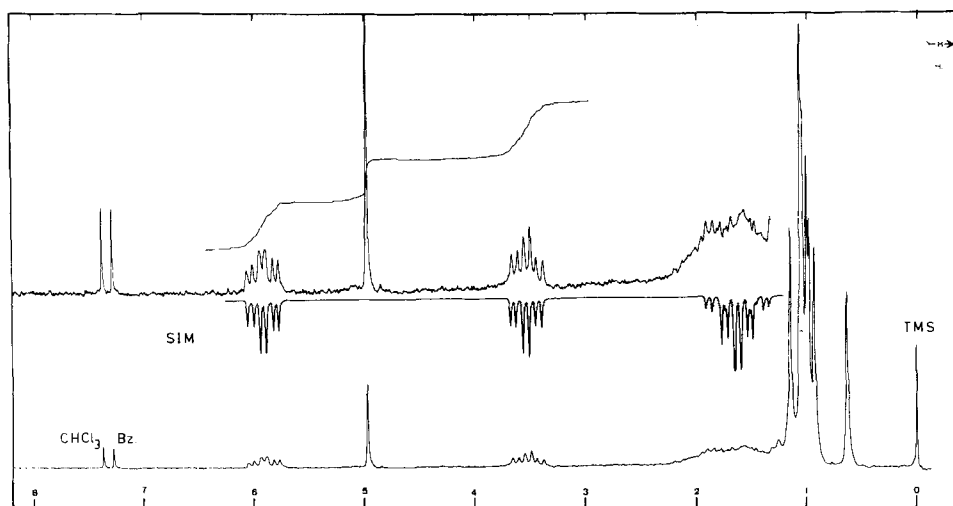
 H^1 bei 587 Hz $J(1,2) = 11$ Hz

 H^2 bei 356 Hz $J(1,3) = 12$ Hz

 H^3 bei 180 Hz $J(1,4) = 4,3$ Hz

 H^4 bei 160 Hz $J(2,3) = 4,5$ Hz

 $J(2,4) = 12$ Hz

 $J(3,4) = 14$ Hz

 Fig. 1. Struktur und 1H -NMR.-Spektrum von 4^8)

periplanar und *g*=*gauche* (synclinal) mit gleichem Torsionssinn bedeuten⁹⁾. In dieser Konformation nehmen die je zwei diastereotopen Protonen der beiden CH_2O -Gruppen extrem unterschiedliche räumliche Positionen ein; die nach innen gegen das Zentralatom gerichteten Protonen¹⁰⁾ sind im 1H -NMR.-Spektrum aussergewöhnlich stark abgeschirmt (5,87 ppm), während die nach aussen weisenden Protonen bei normaler Lage (3,56 ppm) absorbieren¹¹⁾. Diese charakteristische

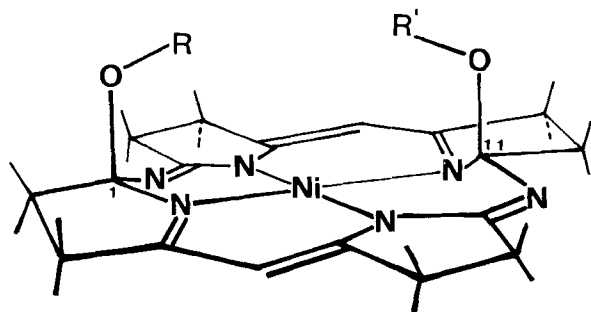
⁸⁾ Gezeichnet ist die Formel eines willkürlich gewählten Enantiomers.

⁹⁾ Beim (1*R*,11*R*)-Enantiomeren ist der Torsionssinn positiv (*ag*⁺*g*⁺*a*), beim (1*S*,11*S*)-Enantiomeren negativ (*ag*⁻*g*⁻*a*) (Konformationssymbole vgl. [13]).

¹⁰⁾ Vgl. dazu die Röntgenstrukturanalysen von zwei 1,11-Diadditionsprodukten von **1** [14] [15].

¹¹⁾ Vgl. dazu die theoretische Studie über die durch den Porphyrinring induzierten chemischen Verschiebungen [16].

Differenzierung der diastereotopen Protonen der CH_2O -Gruppen zeigen auch andere 1, 11-Dialkoxyderivate von **1** (vgl. dazu *Tab. 1*).



Verbindung	R	R'
3	CH_3	CH_3
5	CH_2CH_2	CH_2CH_2
6	$(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$
4	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	
7	$(E)\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (CDCl_3) der diastereotopen Protonen der CH_2O -Gruppen von 1,11-Dialkoxyadditionsprodukten von **1**

Verbindung	H nach innen	H nach aussen
3		3,97 ^{a)}
5	5,50 ($d \times qa$, $J = 10$ und 7)	3,85 ($d \times qa$, $J = 10$ und 7)
6	4,22 (d , $J = 8$)	3,37 (d , $J = 8$)
4 ^{b)}	5,87 ($d \times d \times d$, $J = 11$, 12 und $4,3$)	3,56 ($d \times d \times d$, $J = 11$, 12 und $4,5$)
7	4,57 (d , $J = 13$)	3,99 (d , $J = 13$)

^{a)} Vergleichswert; die drei H-Atome sind isochron.

^{b)} Vgl. *Figur 1*.

[1,11-((*E*)-2,3-Dimethyl-2-butenylendioxy)-10H-HDP(2-)]nickel⁵ (**7**) enthält in der Brücke eine Doppelbindung, die genau über dem Zentralatom lokalisiert ist. Die Röntgenstrukturanalyse von **7** [15] zeigt für diese C,C-Doppelbindung eine Bindungslänge von 1,38 Å (die mittlere Bindungslänge einer isolierten C,C-Doppelbindung ist 1,337 Å [17]); die C-Atome der Doppelbindung und die vier daran gebundenen C-Atome liegen praktisch in einer Ebene, die parallel liegt zur mittleren Ebene der vier als Ligand agierenden N-Atome und des Ni-Atoms. Der Abstand vom Zentralatom zur Mitte der C,C-Doppelbindung beträgt 3,0 Å. Daraus geht hervor, dass die Wechselwirkung zwischen der Doppelbindung und dem Zentralatom nur sehr gering sein kann.

Bei der Umsetzung des violetten Annulenkompleses **1** mit Nucleophilen, welche erfahrungsgemäss wenig basisch und gute Liganden von Ni(II) sind, bilden sich nicht die roten, diamagnetischen 1,11-Diadditionsprodukte, sondern gelb bis braun gefärbte, paramagnetische oktaedrische Komplexe. So wurde aus **1** durch Umsetzung mit Lithiumbromid in Tetrahydrofuran und Kristallisation aus Hexan das braune Dibromo[6H-HDP]nickel(II) (**8**) in 81% Ausbeute erhalten. Analog lieferte **1** mit 4-Methylpyridin zu 54% bis(4-Methylpyridin)[6H-HDP]nickel(II)-bis(tetrafluoroborat) (**9**). Sowohl **8** wie **9** zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die für paramagnetische, porphinoide Komplexe charakteristischen, mehrere ppm breiten Signale. Beide Verbindungen sind äusserst hydrolysenempfindlich und reagieren schon mit Spuren von Wasser zu den entsprechenden orangen, diamagnetischen [1-Hydroxy-8H-HPD]nickel(II)-Salzen [6b].

2. Röntgenstrukturanalyse von [1,11-Dimethoxy-10H-HDP(2-)]nickel⁵ (3). - Zur Röntgenstrukturanalyse gelangte ein Kristall von ca. 0,2 mm Kantenlänge einer Probe von (±)-3, welche einmal aus Hexan umkristallisiert wurde.

Die Methoxygruppen an C(1) und C(11) von 3 (s. Fig. 2) sind *cis* angeordnet. Die Abweichung von der genauen C₂-Symmetrie in Bindungslängen und Bindungswinkeln liegt ausserhalb der Fehlergrenzen und ist vermutlich durch die Packung der Molekeln im Gitter bedingt.

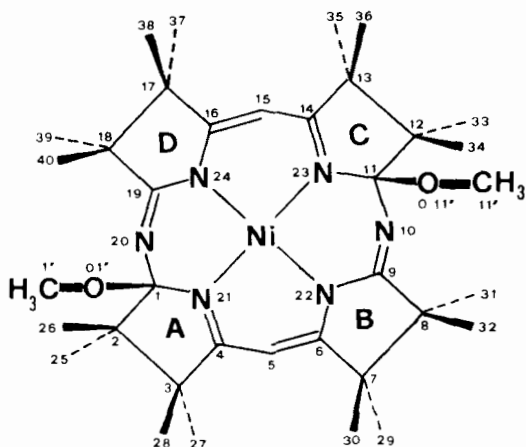


Fig. 2. Numerierung von 3

Kristalldaten. C₃₆H₅₆N₆O₂Ni, MG. = 663,58, monoklin; a = 16,793 (4) Å, b = 10,492 (3) Å, c = 23,133 (6) Å, β = 62,91 (10)°, U = 3628,7 (6,0) Å³, (22,5°); λ(MoKα₁) = 0,70926 Å, D_m (Flotation) = 1,22 (1) gcm⁻³, Z = 4, D_x = 1,215 (2) gcm⁻³. Raumgruppe P2₁/c. Technische Daten. S. exper. Teil.

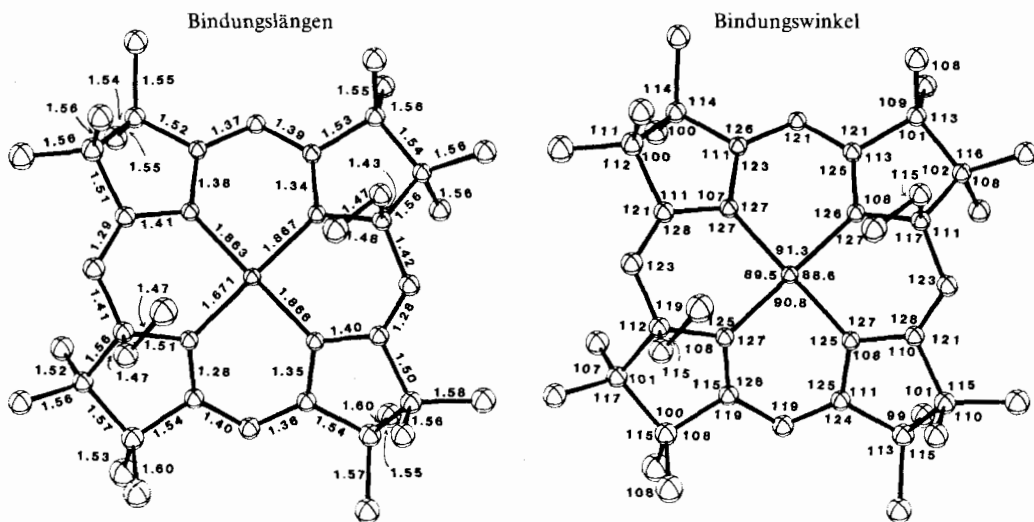


Fig. 3a. Aufsicht von 3

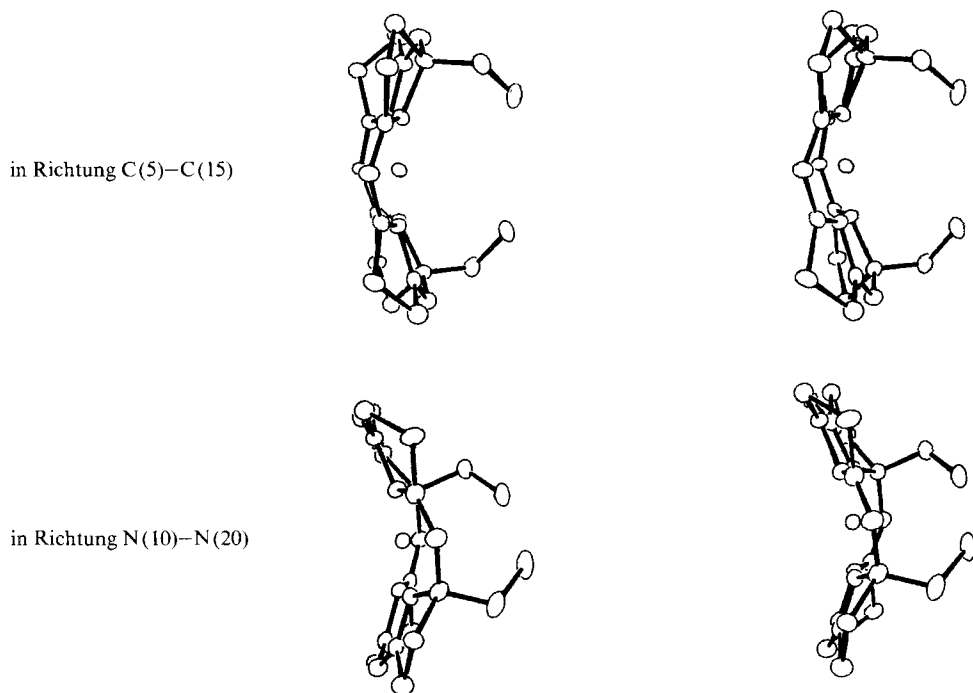


Fig. 3b. Seitenansichten von **3** (ohne Methylgruppen) in Stereoprojektion

Die Bindungslängen Ni,N von 1,87 Å entsprechen den üblichen Werten, wie sie auch in Nickel-Corrinderivaten [18] gefunden wurden. Ausgehend von den *meso*-N-Atomen N(10) und N(20) wird je eine lange (1,42 Å) und eine kurze (1,28 Å) C,N-Bindung beobachtet, wobei diese Bindungslängen typischen Werten für (C–N)- bzw. (C=N)-Bindungen entsprechen [17]. Bei konjugierten Porphyrinen wurde im Mittel für die C,N-Bindungen eine Länge von 1,37 Å und für C,C-Bindungen 1,39 Å festgestellt [19], was annähernd dem C,C-Abstand in aromatischen Verbindungen entspricht. Eine Gegenüberstellung der gemessenen Bindungslängen im macrocyclischen Bereich von **3** und berechneten Daten für die Bindungsordnung zeigt eine recht gute Korrelation (s. Tab. 2).

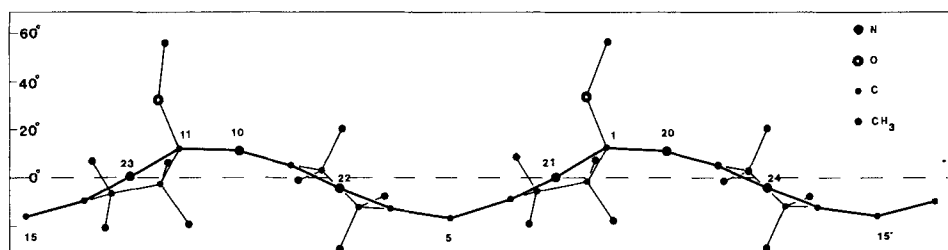
Das Zentralatom liegt in der aus der Lage der vier als Liganden agierenden N-Atome berechneten Regressionsebene. Diese N-Atome finden sich abwechselungsweise oberhalb bzw. unterhalb der Ebene, was eine leichte Abweichung von der planaren in die tetraedrische Koordination erkennen lässt. Wie aus der Zylinderprojektion ausgehend von Ni entlang der Regressionsebene ersichtlich ist (Fig. 4), setzt sich die tetraedrische Abweichung verstärkt in der Lage der weiteren Zentren des [16]Makrocyclus mit C_2 -Symmetrie fort.

Die *Newman*-Projektion entlang der Bindung O(1')–C(1) in *Figur 5* zeigt deutlich, dass die Partialkonformation [C(2)–C(1)–O(1')–C(1')] praktisch genau antiplanar ist. Damit sind die Methoxygruppen an C(1) (und C(11)) in den Raum

Tabelle 2. Gegenüberstellung von Bindungslängen von **3** und berechneten Atom-Atom-Überlappungspopulationen^{a)}

Bindungen	Bindungslänge in Å	Überlappungs- population
C,C-Bindungen		
C(4)–C(5) bzw. C(14)–C(15)	1,40 bzw. 1,39	1,131
C(5)–C(6) bzw. C(15)–C(16)	1,36 bzw. 1,37	1,164
C,N-Bindungen		
C(1)–N(20) bzw. C(11)–N(10)	1,41 bzw. 1,42	0,800
C(1)–N(21) bzw. C(11)–N(23)	1,51 bzw. 1,48	0,786
C(4)–N(21) bzw. C(14)–N(23)	1,28 bzw. 1,34	1,014
C(6)–N(22) bzw. C(16)–N(24)	1,35 bzw. 1,38	0,956
C(9)–N(22) bzw. C(19)–N(24)	1,40 bzw. 1,41	0,958
C(9)–N(10) bzw. C(19)–N(20)	1,28 bzw. 1,29	1,033

a) Die Berechnung erfolgte nach dem «Extended Hückel»-Verfahren mit quadratischer Ladungsiteration am Zentralatom (SCCC-Verfahren) [20] für ein vereinfachtes planares Modell, in welchem die Methyl- und Methoxygruppen durch H ersetzt und alle C,N- und C,C-Bindungen mit 1,35 Å, die N,N-Bindung mit 1,88 Å angenommen wurden (vgl. dazu [21]).


 Fig. 4. Zylinderprojektion ausgehend von Ni entlang der Regressionsebene von **3a)**

a) Als Abszisse ist die Elevation in Grad angegeben.

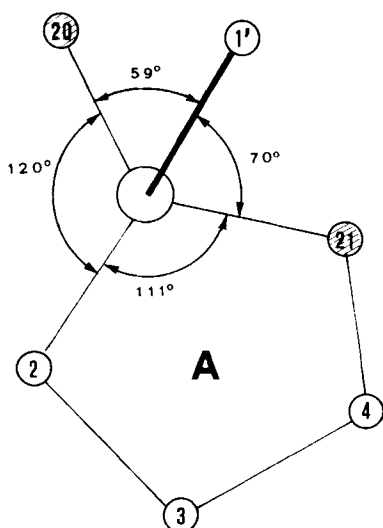


Fig. 5. Newman-Projektion entlang O(I')–C(1)

oberhalb des Zentralatoms eingeschwenkt. Diese Konformation dürfte vor allem durch die benachbarten, raumerfüllenden Methylgruppen an der Peripherie der Ringe A und C bestimmt sein.

In *Figur 6* sind drei ausgewählte, aus spiegelbildlichen Richtungen gesehene *Newman-Projektionen* der Fünfringe A und B einander gegenüber gestellt. Aus diesen Projektionen geht hervor, dass die Fünfringe nicht eben, sondern «twist»-artig deformiert sind. Die Projektionen entlang C(2)–C(1) und C(8)–C(9) zeigen, dass die mittlere Ebene der Ringe A und B sowie die Bindungen C(2)–C(3) und C(7)–C(8) gegenüber der Ebene der vier inneren N-Atome in gleicher Richtung geneigt, d. h. propellerförmig angeordnet sind. Die Projektionen entlang C(3)–C(2) und C(7)–C(8) verdeutlichen die gestaffelte Anordnung der peripheren Methyl-

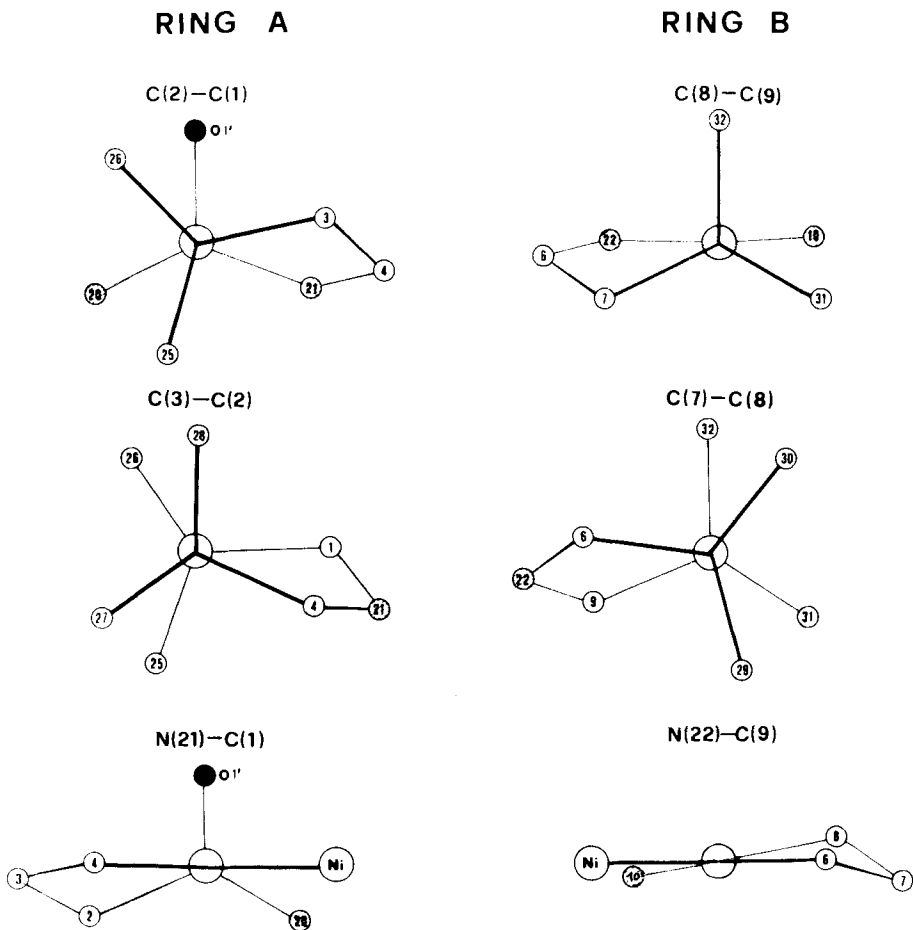


Fig. 6. *Newman-Projektionen der Ringe A und B*^{a)}

^{a)} Die Projektionen beziehen sich auf das (1*S*, 11*S*)-Enantiomere von 3.

gruppen, wodurch die Fünfringe in «Twist»-Konformation gezwungen werden. Weiter ist aus den Projektionen entlang N(21)–C(1) und N(22)–C(9) zu ersehen, dass die als Liganden agierenden N-Atome sowohl in Ring A wie in Ring B nahezu trigonal sind.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekte 2.298-0.74 und 2.630-0.76) und Herrn Dr. M. Baumann, Ciba-Geigy AG, Basel, für Substanzmuster von (Z)- und (E)-2,3-Dimethyl-2-buten-1,4-diol.

Experimenteller Teil

I. Chemischer Teil. – *Allgemeine Bemerkungen.* S. [6a]. Zusätzlich: Die Molekulargewichte wurden nach der thermoelektrischen Methode [7] im Mikrolabor der ETH-Z (Leitung W. Manser) bestimmt.

Aufbau von 1,11-Dialkoxyderivaten. – *Herstellung von [1,11-Pentamethylendioxy-10H-HDP(2-)]-nickel^β* (4). Eine Lösung von 3,27 g (4,93 mmol) **3** [6], 0,54 g (5,18 mmol) 1,5-Pentandiol und drei Tropfen Bortrifluorid-diäthylätherat in 60 ml Tetrahydrofuran wurde 10 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurden 30 ml Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand wurde mit 50 ml Benzol verdünnt und weiter Lösungsmittel abdestilliert, bis bei einem Destillat von total ca. 90 ml spontan Kristallisation eintrat. Nach 24 Std. bei RT. wurde das Kristallisat abfiltriert, 2mal mit je 2 ml Benzol gewaschen und 32 Std. bei 100°/0,02 Torr getrocknet: 3,32 g (95% bzgl. **3**) **4** als rote feinkristalline Substanz. Zur Analyse wurde 2mal aus Benzol umkristallisiert und 24 Std. bei 100°/0,01 Torr getrocknet. – UV./VIS. (CHCl₃): 390 (4,045), 318 (4,068), 266 (4,102) S, 244 (4,198). – IR. (CHCl₃): u.a. bei 1670_m, 1580_s, 1510_s, 1370_m, 1290_s, 1190_m. – ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 0,55–2,4 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,64, 0,94, 0,98, 1,01, 1,07, 1,16, total 54 H); 4,97 (s, 2 H; AB-Teil eines ABXYZ-Systems bei 3,56 (m, 2 H) und 5,87 (m, 2 H)). Die Simulation eines ABXY-Systems ergab deckungsgleichen Kurvenverlauf im AB-Teil mit folgenden Werten (A=1, B=2, X=3, Y=4): H¹=587, H²=356, H³=180, H⁴=160 Hz; J(1,2)=11, J(1,3)=12, J(1,4)=4,3, J(2,3)=4,5, J(2,4)=12, J(3,4)=14. – MS. (180°/130°): 702 (11, M⁺), 687 (1), 672 (4), 657 (4), 644 (2), 636 (2), 629 (1), 616 (21), 600 (100), 585 (39), 570 (17), 555 (12), 540 (15), 525 (6), 510 (12), 495 (4), 480 (12). – Mol.-Gew.: Ber. 703,63, Gef. 706.

C₃₉H₆₀N₆NiO₂ (703,63) Ber. C 66,57 H 8,60 N 11,94% Gef. C 66,51 H 8,63 N 11,92%

Herstellung von [1,11-(E)-2,3-Dimethyl-2-butenylendioxy]-10H-HDP(2-)]nickel^β (7). Wie oben beschrieben wurden 3,14 g (4,78 mmol) **3**, 0,58 g (5,0 mmol) (E)-2,3-Dimethyl-2-buten-1,4-diol und 3 Tropfen Bortrifluorid-diäthylätherat in 60 ml Tetrahydrofuran umgesetzt: 2,5 g (72% bzgl. **3**) **7** als hellrote Kristalle. – UV./VIS. (CHCl₃): 390 (4,002), 326 (4,023), 270 (4,110) S, 244 (4,255). – IR. (CHCl₃): u.a. bei 1665_m, 1582_s, 1514_s, 1374_s, 1294_s, 1195_w. – ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 0,5–1,3 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,59, 0,95, 1,01, 1,03, 1,05, 1,24, total 48 H); 1,54 (s, 6 H); 4,90 (s, 2 H); AB-System bei 3,99 (d, J=13, 2 H) und 4,57 (d, J=13, 2 H). – MS. (180°/130°): 714 (76, M⁺), 613 (3), 600 (100), 585 (42), 570 (19), 555 (13), 540 (16), 525 (6), 510 (13), 495 (4), 480 (13). – Mol.-Gew.: Ber. 715,64, Gef. 714.

C₄₀H₆₀N₆NiO₂ (715,64) Ber. C 67,13 H 8,45 N 11,74% Gef. C 67,34 H 8,42 N 11,85%

Herstellung von [1,11-Diäthoxy-10H-HDP(2-)]nickel^β (5). Zu einer Lösung von 1,00 g (1,51 mmol) **3** [6] in 65 ml Methylenchlorid/Hexan/Äthanol 1:4:8 wurde eine katalytische Menge Salzsäuregas (5 ml Dampf über konz. wässriger Salzsäure) gegeben. Dann wurden bei Normaldruck 55 ml Lösungsmittel abdestilliert. Dabei bildete sich langsam ein Kristallisat, welches nach 24 Std. bei RT. abfiltriert, mit 5 ml Äthanol gewaschen und 12 Std. bei 100°/0,05 Torr getrocknet wurde: 0,95 g (91%) **5** als rote Kristalle. Zur Analyse wurde 2mal aus Methylenchlorid/Äthanol umkristallisiert und 24 Std. bei 100°/0,05 Torr getrocknet. – UV./VIS. (CHCl₃): 386 (4,132), 321 (4,110), 268 (4,159) S, 244 (4,304). – IR. (CHCl₃): u.a. bei 1670_m, 1580_s, 1510_s, 1374_m, 1292_s, 1190_w. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,4–2,5 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,62, 0,93, 1,00, 1,03, 1,07, 1,20, 1,32, total 54 H); AB-Teil eines ABXY-Systems bei 5,50 (d×qa, J=10 und 7, 2 H) und 3,85 (d×qa, J=10 und 7, 2 H). – MS.

(250°/130°): 690 (5, M^+), 645 (98), 600 (100), 585 (56), 570 (16), 555 (8), 540 (19), 525 (5), 510 (16), 495 (6), 480 (14).

$C_{38}H_{60}N_4NiO_2$ (691,62) Ber. C 65,99 H 8,74 N 12,15% Gef. C 65,59 H 8,63 N 12,08%

Herstellung von [1,11-Dineopentyl-oxy-10H-HDP(2-)]nickel^{II} (6). Eine Lösung von 0,50 g (6,4 mmol) Neopentylalkohol in 10 ml abs. Benzol wurde mit 0,10 g (4,1 mmol) Natriumhydrid versetzt und 6 Std. unter N_2 unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde filtriert, zu einer Lösung von 1,93 g (2,49 mmol) [1-Neopentyl-oxy-8H-HDPnickel(II)-tetrafluoroborat (gemäss [6b] aus 1 und Neopentylalkohol hergestellt) in 5 ml Methylenchlorid getropft und das Gemisch 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde mit 20 ml Methylenchlorid verdünnt, 3mal mit je 10 ml Eis/Wasser extrahiert, die organische Phase durch Watte filtriert und i.RV. eingedampft. Der Rückstand wurde 3mal mit je 10 ml heissem Hexan extrahiert und filtriert, der vereinigte Hexanauszug i.RV. eingedampft und 12 Std. bei 100°/0,05 Torr getrocknet: 1,50 g (78%) 6 als dunkelrote Substanz. Zur Analyse wurde 2mal aus Methylenchlorid/Dimethylformamid umkristallisiert und 24 Std. bei 100°/0,05 Torr getrocknet. – UV./VIS. ($CHCl_3$): 386 (4,167), 322 (4,123), 269 (4,156) S, 244 (4,307). – IR. ($CHCl_3$): u.a. bei 1685s, 1576s, 1370m, 1290s. – ¹H-NMR. (60 MHz, $CDCl_3$): 0,5–1,3 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,60, 0,90, 0,93, 1,00, 1,03, 1,23, total 66 H); AB-System bei 3,37 (d, $J=8$, 2 H) und 4,22 (d, $J=8$, 2 H); 4,91 (s, 2 H). – MS. (250°/135°): 774 (7, M^+), 703 (4), 687 (100), 616 (2), 600 (10), 585 (15), 570 (10), 555 (7), 540 (7), 525 (2), 510 (4), 495 (1), 480 (3).

$C_{44}H_{72}N_6NiO_2$ (775,78) Ber. C 68,12 H 9,36 N 10,83% Gef. C 68,17 H 9,34 N 10,91%

Aufbau oktaedrisch koordinierter Komplexe. Herstellung von Dibromo[6H-HDP]nickel(II)^{II} (8). Unter N_2 wurden 750 mg (0,97 mmol) 1 [6] und 200 mg (2,3 mmol) Lithiumbromid in 10 ml abs. Tetrahydrofuran 1 Std. bei RT. gerührt. Das nach Zugabe von 6 ml Hexan zur dunkelbraunen Lösung gebildete Kristallat wurde unter N_2 abfiltriert, 2mal mit Tetrahydrofuran/Hexan 1:3 gewaschen und 48 Std. bei 60°/0,01 Torr getrocknet: 600 mg (81% bzgl. 1) 8 als dunkelbraune Kristalle. – UV./VIS. (CH_2Cl_2): 365 (4,63), 331 (4,48) S, 311 (4,39) S. – IR. ($CHCl_3$): u.a. bei 2950s, 1560s, 1450s, 1378s, 1326s, 1150s, 1118s, 1053m. – ¹H-NMR. ($CD_2Cl_2/CDCl_3$, 60 MHz): 4,5–7,5 (br., 48 H).

$C_{34}H_{50}Br_2N_6Ni$ (761,31) Ber. C 53,64 H 6,62 N 11,04% Gef. C 53,76 H 6,75 N 11,10%

Herstellung von Bis(4-Methylpyridin)[6H-HDP]nickel(II)-bis(tetrafluoroborat)^{II} (9). Unter N_2 wurden 750 mg (0,97 mmol) 1 [6] und 0,20 ml (2,1 mmol) 4-Methylpyridin in 10 ml Methylenchlorid 2 Std. bei RT. gerührt. Das nach Zugabe von 8 ml Hexan zur dunkelbraunen Lösung gebildete Kristallat wurde abfiltriert, 2mal mit Methylenchlorid/Hexan 1:3 und 1mal mit Hexan gewaschen. Zur Trocknung der leicht zersetzlichen goldfarbenen Kristalle wurde 6 Std. trockenes Ar bei RT. über die Kristalle geleitet: 510 mg (54,7%) 9. Beim Trocknen i.V. verliert 9 die axialen Pyridinliganden unter Bildung von 1. – UV./VIS. (CH_2Cl_2): 414 (4,14), 373 (4,23), 316 (4,70). – ¹H-NMR. (CD_2Cl_2 , 60 MHz): Breite Absorption von 1–5 ppm.

2. Röntgenstrukturanalytischer Teil. – Die Bestimmung der Zellkonstanten erfolgte ebenso wie die Intensitätsmessungen mit Hilfe eines computer-gesteuerten Vierkreisdiffraktometers *Picker-FACS-I* mit Graphit-Monochromator und *MoK α* -Strahlung. Kristallisation s. oben. Im Bereich $2\theta = 0-40,5^\circ$ wurden mit der ($\theta-2\theta$)-«scan»-Technik 3535 unabhängige Reflexe gemessen. Die gemessenen Intensitäten wurden mit den *Lorentz*- und *Polarisations*faktoren korrigiert¹²⁾ und in Strukturamplituden und normalisierte Strukturformfaktoren (*E*-Werte) umgerechnet¹³⁾.

Mit direkten Methoden wurde ein Satz von Vorzeichen für die 340 stärksten *E*-Werte gearbeitet; aus der *E*-Werte-Fouriersynthese wurden 25 plausible Atomlagen ermittelt, aus denen in mehreren *Fouriersynthese*-Strukturformfaktor-Rechenzyklen schliesslich ein verfeinerbares Modell gefunden wurde. Die weitere Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit blockdiagonalen Matrizen (9 Atome mit isotropen Temperaturfaktoren/Block) bis zu einem *R*-Faktor¹⁴⁾ von 9,6% für 2328 «beobachtete» Reflexe.

¹²⁾ Alle Berechnungen im Laufe der Röntgenstrukturanalyse und -verfeinerung wurden im Jahre 1971 mit einem eigenen Programmsystem (*HCM*) auf einem *IBM 360/50* Rechner im Rechenzentrum der *Ciba-Geigy AG*, Basel, durchgeführt.

¹³⁾ Atomformfaktoren wurden den «International Tables for X-Ray Crystallography» [22] entnommen.

¹⁴⁾ $R = \Sigma (|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$.

Die in *Tabelle 6* aufgeführten Lageparameter stellen das Ergebnis der letzten Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren dar. Diese Parameter wurden den Geometrieberechnungen (*Tab. 3-5*) zugrunde gelegt.

 Tabelle 3. Bindungslängen [\AA] in **3**

Ni-N(21)	1,871	Ni-N(23)	1,867
Ni-N(22)	1,866	Ni-N(24)	1,863
N(20)-C(1)	1,414	N(10)-C(11)	1,422
C(1)-C(2)	1,560	C(11)-C(12)	1,556
C(2)-C(3)	1,571	C(12)-C(13)	1,536
C(3)-C(4)	1,545	C(13)-C(14)	1,530
C(4)-C(5)	1,401	C(14)-C(15)	1,387
C(5)-C(6)	1,365	C(15)-C(16)	1,371
C(6)-C(7)	1,541	C(16)-C(17)	1,519
C(7)-C(8)	1,546	C(17)-C(18)	1,552
C(8)-C(9)	1,505	C(18)-C(19)	1,515
C(9)-N(10)	1,278	C(19)-N(20)	1,293
C(1)-N(21)	1,508	C(11)-N(23)	1,484
N(21)-C(4)	1,282	N(23)-C(14)	1,339
C(6)-N(22)	1,351	C(16)-N(24)	1,379
N(22)-C(9)	1,396	N(24)-C(19)	1,411
C(1)-O(1)	1,468	C(11)-O(11)	1,434
O(1)-C(1')	1,465	O(11)-C(11')	1,468
C(2)-C(25)	1,517	C(12)-C(33)	1,565
C(2)-C(26)	1,557	C(12)-C(34)	1,560
C(3)-C(27)	1,534	C(13)-C(35)	1,560
C(3)-C(28)	1,598	C(13)-C(36)	1,554
C(7)-C(29)	1,595	C(17)-C(37)	1,538
C(7)-C(30)	1,568	C(17)-C(38)	1,548
C(8)-C(31)	1,577	C(18)-C(39)	1,565
C(8)-C(32)	1,563	C(18)-C(40)	1,560

 Tabelle 4. Bindungswinkel [$^\circ$] in **3**

N(21)-Ni-N(22)	90,8	N(23)-Ni-N(24)	91,3
N(22)-Ni-N(23)	88,6	N(24)-Ni-N(21)	89,5
N(21)-Ni-N(23)	178,4	N(22)-Ni-N(24)	172,2
Ni-N(21)-C(1)	125,0	Ni-N(23)-C(11)	126,7
Ni-N(21)-C(4)	126,7	Ni-N(23)-C(14)	125,7
C(1)-N(21)-C(4)	108,3	C(11)-N(23)-C(14)	107,5
Ni-N(22)-C(6)	125,3	Ni-N(24)-C(16)	126,5
Ni-N(22)-C(9)	126,6	Ni-N(24)-C(19)	126,9
C(6)-N(22)-C(9)	108,1	C(16)-N(24)-C(19)	106,6
N(20)-C(1)-C(2)	111,5	N(10)-C(11)-C(12)	111,2
C(1)-C(2)-C(3)	101,5	C(11)-C(12)-C(13)	102,1
C(2)-C(3)-C(4)	100,1	C(12)-C(13)-C(14)	101,2
C(3)-C(4)-C(5)	118,7	C(13)-C(14)-C(15)	121,1
C(4)-C(5)-C(6)	119,4	C(14)-C(15)-C(16)	121,4
C(5)-C(6)-C(7)	124,2	C(15)-C(16)-C(17)	125,9
C(6)-C(7)-C(8)	99,3	C(16)-C(17)-C(18)	100,2
C(7)-C(8)-C(9)	100,6	C(17)-C(18)-C(19)	99,7
C(8)-C(9)-N(10)	121,3	C(18)-C(19)-N(20)	121,3
C(9)-N(10)-C(11)	123,1	C(19)-N(20)-C(1)	122,7

Tabelle 4 (Fortsetzung)

N(20)-C(1)-N(21)	118,8	N(10)-C(11)-N(23)	117,3
C(2)-C(1)-N(21)	104,1	C(12)-C(11)-N(23)	103,9
N(20)-C(1)-O(1)	107,7	N(10)-C(11)-O(11)	108,9
C(2)-C(1)-O(1)	106,9	C(12)-C(11)-O(11)	107,0
N(21)-C(1)-O(1)	107,1	N(23)-C(11)-O(11)	108,1
N(21)-C(4)-C(3)	115,3	N(23)-C(14)-C(13)	113,4
N(21)-C(4)-C(5)	125,9	N(23)-C(14)-C(15)	125,4
C(5)-C(6)-N(22)	125,2	C(15)-C(16)-N(24)	123,2
C(7)-C(6)-N(22)	110,6	C(17)-C(16)-N(24)	110,8
N(22)-C(9)-C(8)	110,2	N(24)-C(19)-C(18)	110,8
N(22)-C(9)-N(10)	128,4	N(24)-C(19)-N(20)	127,9
C(1)-O(1)-C(1')	115,4	C(11)-O(11)-C(11)	114,9
C(1)-C(2)-C(25)	106,7	C(11)-C(12)-C(33)	106,8
C(1)-C(2)-C(26)	112,3	C(11)-C(12)-C(34)	112,1
C(3)-C(2)-C(25)	112,0	C(13)-C(12)-C(33)	111,8
C(3)-C(2)-C(26)	116,6	C(13)-C(12)-C(34)	115,8
C(25)-C(2)-C(26)	107,3	C(33)-C(12)-C(34)	107,8
C(2)-C(3)-C(27)	114,9	C(12)-C(13)-C(35)	113,5
C(2)-C(3)-C(28)	113,8	C(12)-C(13)-C(36)	114,1
C(4)-C(3)-C(27)	111,7	C(14)-C(13)-C(35)	110,5
C(4)-C(3)-C(28)	108,1	C(14)-C(13)-C(36)	109,5
C(27)-C(3)-C(28)	107,9	C(35)-C(13)-C(36)	107,9
C(6)-C(7)-C(29)	106,9	C(16)-C(17)-C(37)	107,5
C(6)-C(7)-C(30)	113,4	C(16)-C(17)-C(38)	113,9
C(8)-C(7)-C(29)	112,3	C(18)-C(17)-C(37)	112,3
C(8)-C(7)-C(30)	114,8	C(18)-C(17)-C(38)	113,8
C(29)-C(7)-C(30)	109,5	C(37)-C(17)-C(38)	108,8
C(7)-C(8)-C(31)	113,6	C(17)-C(18)-C(39)	114,9
C(7)-C(8)-C(32)	111,6	C(17)-C(18)-C(40)	113,1
C(9)-C(8)-C(31)	114,7	C(19)-C(18)-C(39)	111,8
C(9)-C(8)-C(32)	106,1	C(19)-C(18)-C(40)	105,0
C(31)-C(8)-C(32)	109,8	C(39)-C(18)-C(40)	111,3

Tabelle 5. Ausgesuchte Torsionswinkel [°] in 3

C(19)-N(20)-C(1)-C(2)	- 128	C(9)-N(10)-C(11)-C(12)	- 125
N(20)-C(1)-C(2)-C(3)	162	N(10)-C(11)-C(12)-C(13)	162
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	- 27	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	- 28
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	- 169	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	- 171
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	- 162	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	- 165
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	169	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	172
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	- 153	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	- 153
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	- 31	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	- 32
C(7)-C(8)-C(9)-N(10)	- 155	C(17)-C(18)-C(19)-N(20)	- 155
C(8)-C(9)-N(10)-C(11)	177	C(18)-C(19)-N(20)-C(1)	178
C(19)-N(20)-C(1)-N(21)	- 7	C(9)-N(10)-C(11)-N(23)	- 5
C(19)-N(20)-C(1)-O(1)	115	C(9)-N(10)-C(11)-O(11)	118
N(21)-C(1)-C(2)-C(3)	32	N(23)-C(11)-C(12)-C(13)	34
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	- 81	O(11)-C(11)-C(12)-C(13)	- 80
C(1)-C(2)-C(3)-C(27)	- 147	C(11)-C(12)-C(13)-C(35)	- 146
C(1)-C(2)-C(3)-C(28)	88	C(11)-C(12)-C(13)-C(36)	90

Tabelle 5 (Fortsetzung)

C(25)-C(2)-C(3)-C(4)	86	C(33)-C(12)-C(13)-C(14)	86
C(25)-C(2)-C(3)-C(27)	- 33	C(33)-C(12)-C(13)-C(35)	- 32
C(25)-C(2)-C(3)-C(28)	- 158	C(33)-C(12)-C(13)-C(36)	- 156
C(26)-C(2)-C(3)-C(4)	- 149	C(34)-C(12)-C(13)-C(14)	- 150
C(26)-C(2)-C(3)-C(27)	91	C(34)-C(12)-C(13)-C(35)	92
C(26)-C(2)-C(3)-C(28)	- 34	C(34)-C(12)-C(13)-C(36)	- 32
C(2)-C(3)-C(4)-N(21)	13	C(12)-C(13)-C(14)-N(23)	12
C(3)-C(4)-N(21)-C(1)	8	C(13)-C(14)-N(23)-C(11)	10
C(5)-C(4)-N(21)-C(1)	- 169	C(15)-C(14)-N(23)-C(11)	- 167
C(4)-N(21)-C(1)-C(2)	- 26	C(14)-N(23)-C(11)-C(12)	- 28
C(4)-N(21)-C(1)-N(20)	- 151	C(14)-N(23)-C(11)-N(10)	- 151
C(4)-N(21)-C(1)-O(1)	87	C(14)-N(23)-C(11)-O(11)	86
N(20)-C(1)-O(1)-C(1')	- 59	N(10)-C(11)-O(11)-C(11')	- 68
C(2)-C(1)-O(1)-C(1')	- 179	C(12)-C(11)-O(11)-C(11')	172
N(21)-C(1)-O(1)-C(1')	70	N(23)-C(11)-O(11)-C(11')	60
N(21)-C(4)-C(5)-C(6)	14	N(23)-C(14)-C(15)-C(16)	12
C(4)-C(5)-C(6)-N(22)	- 13	C(14)-C(15)-C(16)-N(24)	- 12
N(22)-C(6)-C(7)-C(8)	29	N(24)-C(16)-C(17)-C(18)	30
C(6)-C(7)-C(8)-C(31)	- 154	C(16)-C(17)-C(18)-C(39)	- 152
C(6)-C(7)-C(8)-C(32)	81	C(16)-C(17)-C(18)-C(40)	79
C(29)-C(7)-C(8)-C(9)	82	C(37)-C(17)-C(18)-C(19)	82
C(29)-C(7)-C(8)-C(31)	- 42	C(37)-C(17)-C(18)-C(39)	- 38
C(29)-C(7)-C(8)-C(32)	- 166	C(37)-C(17)-C(18)-C(40)	- 167
C(30)-C(7)-C(8)-C(9)	- 153	C(38)-C(17)-C(18)-C(19)	- 154
C(30)-C(7)-C(8)-C(31)	85	C(38)-C(17)-C(18)-C(39)	86
C(30)-C(7)-C(8)-C(32)	- 40	C(38)-C(17)-C(18)-C(40)	- 43
C(7)-C(8)-C(9)-N(22)	28	C(17)-C(18)-C(19)-N(24)	28
C(8)-C(9)-N(22)-C(6)	- 10	C(18)-C(19)-N(24)-C(16)	- 10
N(10)-C(9)-N(22)-C(6)	173	N(20)-C(19)-N(24)-C(16)	173
C(9)-N(22)-C(6)-C(5)	170	C(19)-N(24)-C(16)-C(15)	170
C(9)-N(22)-C(6)-C(7)	- 13	C(19)-N(24)-C(16)-C(17)	- 14
N(22)-C(9)-N(10)-C(11)	- 6	N(24)-C(19)-N(20)-C(1)	- 5
N(20)-C(1)-N(21)-Ni	32	N(10)-C(11)-N(23)-Ni	31
C(5)-C(4)-N(21)-Ni	8	C(15)-C(14)-N(23)-Ni	11
C(5)-C(6)-N(22)-Ni	- 10	C(15)-C(16)-N(24)-Ni	- 10
N(10)-C(9)-N(22)-Ni	- 8	N(20)-C(19)-N(24)-Ni	- 8

Tabelle 6. Koordinaten und Schwingungsparameter der Atome in 3

Atom	$x^* \cdot 10^4$	$y^* \cdot 10^4$	$z^* \cdot 10^4$	B	Atom	$x^* \cdot 10^4$	$y^* \cdot 10^4$	$z^* \cdot 10^4$	B
Ni	5860	10023	3207	2,6	C(11)	4407	9072	2135	3,2
C(1)	7027	10092	4560	3,6	C(12)	4267	9049	1388	3,2
C(2)	7522	11209	4976	3,7	C(13)	5071	8419	1336	3,5
C(3)	6826	12252	4885	4,3	C(14)	5685	8798	1986	3,0
C(4)	6243	11854	4216	3,4	C(15)	6532	8579	2113	3,0
C(5)	5598	12680	3897	3,9	C(16)	7061	8636	2732	2,9
C(6)	4951	12223	3405	3,4	C(17)	7973	8253	2939	3,8
C(7)	4138	12960	3098	4,3	C(18)	8086	7893	3659	4,3
C(8)	3543	11821	2860	4,0	C(19)	7478	8819	3814	3,5
C(9)	4132	10863	2715	3,3	N(20)	7566	9195	4402	4,1
N(10)	3869	9964	2306	3,8	N(23)	5316	9281	2408	2,8
N(21)	6383	10748	4017	3,1					

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Atom	$x^* \cdot 10^4$	$y^* \cdot 10^4$	$z^* \cdot 10^4$	B	Atom	$x^* \cdot 10^4$	$y^* \cdot 10^4$	$z^* \cdot 10^4$	B
N(22)	4942	11090	3105	2,9	N(24)	6833	9129	3249	2,9
C(25)	8188	11599	4665	4,9	C(33)	4199	10470	1157	4,3
C(26)	7973	10795	5686	4,7	C(34)	3440	8363	1020	4,2
C(27)	7129	13630	4880	6,9	C(35)	5368	8935	761	4,3
C(28)	6313	12162	5403	6,3	C(36)	5024	6942	1282	4,8
C(29)	4278	13771	2512	5,3	C(37)	8484	9435	2873	4,8
C(30)	3886	13873	3586	5,3	C(38)	8181	7156	2531	4,8
C(31)	2767	12153	2266	5,2	C(39)	8989	8076	4122	5,9
C(32)	3244	11238	3422	4,9	C(40)	7739	6544	3741	5,4
O(1)	6580	9439	4961	4,8	O(11)	4218	7820	2319	4,2
C(1')	6087	8331	4659	6,2	C(11')	4429	7602	3022	5,3

N.B. Um die Korrelation zwischen den x - und z -Koordinaten möglichst klein zu halten, wurde die Einheitszelle in die nichtklassische Orientierung $P2_1/n$ gebracht mit $\bar{c}' = \bar{c} - \bar{a} = 21,526 \text{ \AA}$ und $\beta' = 106,91^\circ$; die Koordinaten in *Tabelle 6* beziehen sich auf diese Orientierung. Eine weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zwar zu einer Verkleinerung des R -Faktors (6,9% für 2170 Reflexe), ist aber wegen der grossen Zahl von Parametern ($45 \times 9 + 1 = 406$) mit den vorliegenden Messwerten nicht aussagekräftig.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Scheffold & E. Amble, *Angew. Chem.* 92, 643 (1980); *ibid.* Int. Ed. 19, 629 (1980); H. Flohr, W. Pannhorst & J. Rétey, *Helv. Chim. Acta* 61, 1565 (1978).
- [2] J. Rétey, in «Vitamin B₁₂», Herausgeber B. Zagalak & W. Friedrich, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1979, S. 439; H. Flohr, W. Pannhorst & J. Rétey, *Helv. Chim. Acta* 61, 1565 (1978); H. Flohr, U. M. Kempe, W. Pannhorst & J. Rétey, *Angew. Chem.* 88, 443 (1976); *ibid.* Int. Ed. 15, 427 (1976); W. Pannhorst, *Acta Cryst. B* 33, 2384 (1977).
- [3] J. A. Robinson, in «Vitamin B₁₂», Herausgeber B. Zagalak & W. Friedrich, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1979, S. 599.
- [4] A. R. Battersby, D. G. Buckley, S. G. Hartley & M. D. Turnbull, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1976, 879.
- [5] C. K. Chang & Ming-Shang Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3413 (1979).
- [6] a) R. Scheffold, J. Löliger, H.-U. Blaser & P. Geisser, *Helv. Chim. Acta* 58, 49 (1975); b) J. Löliger & R. Scheffold, *ibid.* 60, 2644 (1977).
- [7] W. Simon, E. Kovats, L. H. Chopart-dit-Jean & E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 37, 1872 (1954).
- [8] R. Scheffold, *Chimia* 27, 18 (1973).
- [9] V. Katovic, L. C. Taylor & D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2122 (1969).
- [10] L. T. Taylor, F. L. Urbach & D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1072 (1969).
- [11] H. S. Gutowsky, M. Karplus & D. M. Grant, *J. Chem. Phys.* 31, 1278 (1959).
- [12] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2870 (1963).
- [13] J. Dale, in «Stereochemie und Konformationsanalyse», Verlag Chemie, Weinheim, New York 1980, S. 75ff.
- [14] K. Meier, R. Scheffold & P. Engel, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- [15] P. Engel, persönliche Mitt., Publ. in Vorbereitung.
- [16] C. Riche, M. Gouedard & A. Gaudemer, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 34.
- [17] *Handbook of Chemistry and Physics*, 50th ed. (1970).
- [18] J. D. Dunitz & E. F. Meier, *Helv. Chim. Acta* 54, 77 (1971).
- [19] E. B. Fleischer, *Acc. Chem. Res.* 3, 105 (1970).
- [20] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963); N. Rösch & R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 13, 2656 (1974); R. Hoffmann, M. M. L. Chen, M. Elian, A. R. Rossi & D. M. P. Mingos, *ibid.* 13, 2666 (1974); A. Dedieu & R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2074 (1978).
- [21] K. Meier, R. Scheffold & G. Calzaferrri, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- [22] 'International Tables for X-Ray Crystallography', Vol. III. Kynoch Press, Birmingham (1965).