

103. Synthese optisch aktiver Nickel-Komplexe mit porphinoidem Ligandsystem¹⁾

von Ulrich Vogel²⁾, Kurt Meier²⁾, Jürg Löliger²⁾ und Rolf Scheffold³⁾

Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(25.III.81)

Synthesis of Optically Active Porphine-type Nickel Complexes

Summary

Both enantiomers of [1-methyl-8H-HDP]nickel-perchlorate⁴⁾ (**2a** and **2b**, respectively) have been synthesized by the following reaction sequence: a) base induced addition of (–)-(R)-2-octanol to **1**, b) separation of the two diastereomeric monoadducts **4a** and **4b**, c) reaction with methyl magnesium iodide containing an excess of methyl iodide, d) acid induced elimination of 2-octanol from the diadducts **6a** and **6b**. By a similar procedure both enantiomers of [1-butyl-8H-HDP]nickel-perchlorate (**3a** and **3b**, respectively) have been prepared. The reaction of **3a** with butyl lithium yields in a kinetically controlled addition predominantly the optically active *cis*-1, 11-dibutyl adduct **8** and in minor quantity the *meso-cis*-1, 11-dibutyl adduct **9**.

1. Einleitung. – In früheren Arbeiten [5] wurde gezeigt, dass die thermodynamisch kontrollierte Anlagerung von Methanol an [6H-HDP]nickel(II)-bis(tetrafluoroborat)⁵⁾ (**1**) über das Monoadditionsprodukt [1-Methoxy-8H-HDP]nickel(II)-tetrafluoroborat zum [*cis*-1, 11-Dimethoxy-10H-HDP(2-)]nickel

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

2) Auszug aus den Dissertationen von U. Vogel [2], K. Meier [3] und J. Löliger [4].

3) Korrespondenzautor.

4) For nomenclature see footnote 5 in this paper.

5) Zur Nomenklatur dieser Komplexe vgl. Anhang in [6]. Die vollständigen Namen lauten: (2, 2, 3, 3, 7, 7, 8, 8, 12, 12, 13, 13, 17, 17, 18, 18-Hexadecamethyl-10, 20-diaza-hexahydroprophin)nickel-bis(tetrafluoroborat) (**1**); (1-Alkyl-2, 2, 3, 3, 7, 7, 8, 8, 12, 12, 13, 13, 17, 17, 18, 18-hexadecamethyl-10, 20-diaza-octahydroprophinato)nickel-perchlorat (**2**: 1-Methyl und **3**: 1-Butyl); (2, 2, 3, 3, 7, 7, 8, 8, 12, 12, 13, 13, 17, 17, 18, 18-hexadecamethyl-1-(2'-octanyloxy)-10, 20-diaza-octahydroprophinato)nickel-tetrafluoroborat (**4**); [11-Benzylamino-2, 2, 3, 3, 7, 7, 8, 8, 12, 12, 13, 13, 17, 17, 18, 18-hexadecamethyl-1-(2'-octanyloxy)-10, 20-diaza-decahydroprophinato(2-)]nickel (**5**); [2, 2, 3, 3, 7, 7, 8, 8, 11, 12, 12, 13, 13, 17, 17, 18, 18-Heptadecamethyl-1-(2'-octanyloxy)-10, 20-diaza-decahydroprophinato(2-)]nickel (**6**); [11-Butyl-2, 2, 3, 3, 7, 7, 8, 8, 12, 12, 13, 13, 17, 17, 18, 18-hexadecamethyl-1-(2'-octanyloxy)-10, 20-diaza-decahydroprophinato(2-)]nickel (**7**); [1, 11-Dibutyl-2, 2, 3, 3, 7, 7, 8, 8, 12, 12, 13, 13, 17, 17, 18, 18-hexadecamethyl-10, 20-diaza-decahydroprophinato(2-)]nickel (**8**); [1, 9-Dibutyl-2, 2, 3, 3, 7, 7, 8, 8, 12, 12, 13, 13, 17, 17, 18, 18-hexadecamethyl-10, 20-diaza-decahydroprophinato(2-)]nickel (**9**).

führt. Die Konfiguration des racemischen Diadditionsproduktes wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse [1] sichergestellt. Diese Additionsprodukte sind in saurem Medium nicht stabil, da die Alkoxy-Seitenketten säureinduziert leicht abgespalten werden [5]. In der Folge suchten wir nach einem säurestabilen, optisch aktiven Monoadditionsprodukt (substituiert an C(1)), welches es erlaubt, ein Substrat an C(1) stereospezifisch *cis* zum Substituenten an C(1) zu addieren. Das Substrat sollte anschliessend unter Ausbildung eines neuen Chiralitätselements in der Substratkette abgewandelt und schliesslich säureinduziert wieder abgespalten werden. Als in diesem Sinn recycelbare Reagentien, welche als chirale Matrizen zur asymmetrischen Synthese verwendet werden können, erachten wir optisch aktive [1-Alkyl-8H-HDP]nickel(II)-Komplexe.

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese jeweils beider Enantiomeren von [1-Methyl-8H-HDP]nickel-perchlorat (**2a** und **2b**) und [1-Butyl-8H-HDP]nickel-perchlorat (**3a** und **3b**)⁶.

2. Synthese optisch aktiver [1-Alkyl-8H-HDP]nickel(II)-Salze. - Das Komplex-Kation von [6H-HDP]nickel(II)-bis(tetrafluoroborat) (**1**) mit D_{2h} -Symmetrie enthält vier gleichwertige trigonale Zentren (C(1), C(9), C(11) und C(19)) hoher Elektrophilie mit jeweils enantiotopen Seiten. In Analogie zur Bildung von [1-Methoxy-8H-HDP]nickel-tetrafluoroborat bei der baseninduzierten Addition von Methanol an **1** [5] war zu erwarten, dass die entsprechende Addition eines chiralen, optisch reinen Alkohols zwei diastereomere C(1)-Monoadditionsprodukte in ungleichem Verhältnis liefern sollte. Tatsächlich wurde bei der Umsetzung von **1** mit optisch reinem (-)-(R)-2-Octanol⁷) in Gegenwart von *N,N*-Dimethylbenzylamin als Hilfsbase in 96% Ausbeute ein kristallines Monoadditionsprodukt **4** mit einer spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{20} = +155^\circ$ ($c = 0,367$, C_2H_5OH) erhalten (vgl. *Schema 1*). Obwohl die spezifische Drehung dieses Produkts selbst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmittelgemischen praktisch konstant blieb und das ¹H-NMR.-Spektrum, aufgenommen in $CDCl_3$, nur zwei saubere Singulette der olefinischen Protonen an C(5) und C(15) bei 6,02 und 6,31 ppm zeigte, handelte es sich um ein Gemisch der Diastereomeren **4a** und **4b** im Mengenverhältnis von 7:3. Dies ging deutlich aus dem ¹H-NMR.-Spektrum⁸) in Deuteriobenzol hervor, wo für die olefinischen Protonen zwei Paare von Singulettten bei 6,59 und 6,97 bzw. 6,54 und 6,93 ppm im Intensitätsverhältnis von 7:3 auftraten.

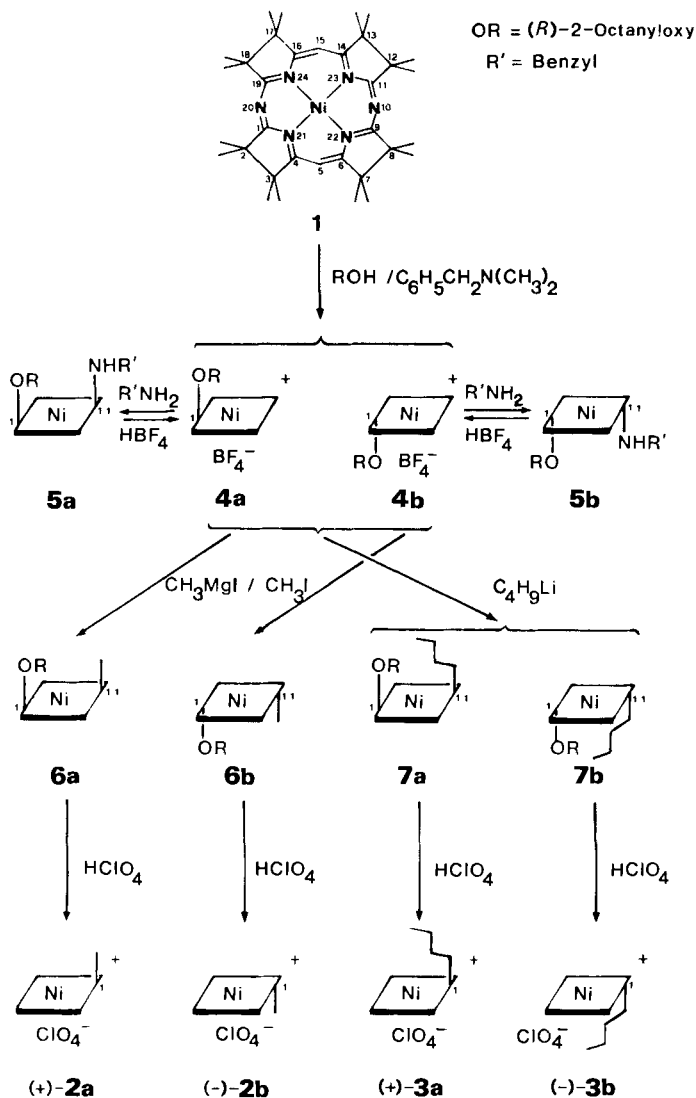
Zur Trennung der sich durch die Konfiguration an C(1) unterscheidenden Diastereomeren **4a** und **4b** wurden mehrere Derivate auf ihre Kristallisationseigenschaften untersucht. Das durch Umsetzung von **4** mit Benzylamin leicht zugängliche Diadditionsprodukt **5** liess sich durch mehrmalige Kristallisation aus Benzol/Acetonitril in eine Hauptkomponente **5a** (25,7%) mit $[\alpha]_D^{20} = +1640^\circ$ und eine Nebenkomponekte **5b** (4,2%) mit $[\alpha]_D^{20} = -1530^\circ$ trennen. Aus dem ¹H-NMR.-Spektrum der Hauptkomponente ging klar hervor, dass es sich bei **5a** innerhalb der Messgenauigkeit von ca. 2% um eine einheitliche Verbindung (+)-(1*S*, 11*S*, 2'*R*)-

⁶) Arbeiten über asymmetrische Synthesen mit Hilfe von **2** werden demnächst veröffentlicht [9].

⁷) Es wurde (-)-(R)-2-Octanol (*Fluka*) mit $[\alpha]_D^{20} = -9,72^\circ$ verwendet. Der grösste Wert wird von *Kornblum & Lichtin* [7] mit $[\alpha]_D^{25} = -10,6^\circ$ angegeben; Chiralitätszuordnung: s. [8].

⁸) Abbildung der Spektren in [3].

Schema 1. *Synthese optisch aktiver [1-Alkyl-8H-HDP]nickel(II)-Komplexe*



[11-Benzylamino-1-(2'-octanyloxy)-10H-HDP(2-)]nickel⁵⁾⁹⁾ (**5a**) handelte. Entsprechend war dem Diastereomeren **5b** die Konfiguration (1*R*, 11*R*, 2'*R*) zuzuordnen.

Durch säureinduzierte Eliminierung von Benzylamin mit zwei Äquivalenten Borfluorwasserstoffsäure liessen sich **5a** bzw. **5b** in die reinen Octanyloxyderivate **4a** bzw. **4b** überführen. Die reine Hauptkomponente **4a** mit $[\alpha]_D^{20} = +532^\circ$ ($c = 0,866$,

⁹⁾ Die Zuordnung der Chiralitätsdeskriptoren von **5a** beruht auf der chemischen Konfigurationsverknüpfung und Röntgenstrukturanalyse eines davon eindeutig abgeleiteten Derivates [10].

CHCl_3) war somit aus **1** in drei Stufen mit 24%, die Nebenkomponente **4b** mit $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -368^\circ$ ($c = 0,788$, CHCl_3) mit 4,4% Ausbeute zugänglich.

Zur Einführung der Alkylgruppe wurde das Monoadditionsprodukt **4** mit dem potentiellen Alkyl-Anion in Form eines metallorganischen Reagens zur Reaktion gebracht. Da es sich unter diesen Bedingungen nicht um eine gleichgewichtskontrollierte Addition handeln konnte, musste deren stereochemischer Verlauf unabhängig von früheren Arbeiten [5] aufgeklärt werden.

Die Beobachtung, wonach sich die Lösung von **4a** in Tetrahydrofuran/Benzol bei Zugabe von Methylmagnesiumjodid von Orange nach Grün verfärbte, war ein Hinweis auf Redoxvorgänge unter Bildung intermediärer Ni(I)-Komplexe. War im Reaktionsgemisch ein Überschuss an Methyljodid anwesend, so änderte sich die Farbe von Orange nach Dunkelrot. Nach Aufarbeitung und Kristallisation wurde neben etwas Ausgangsmaterial **4a** ein reines Diadditionsprodukt $\text{C}_{43}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{NiO}$ mit $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +1570^\circ$ ($c = 0,230$; Hexan) in reproduzierbaren Ausbeuten von 45-50% isoliert¹⁰). Die geringe Differenz der chemischen Verschiebung der ^{13}C -NMR.-Signale von C(5) und C(15) bei 84,1 und 84,5 ppm sowie der ^1H -NMR.-Signale der Protonen an C(5) und C(15) bei 4,93 und 5,01 ppm⁸) wies auf eine *pseudo*-symmetrische Anordnung der Addenden an C(1) und C(11), die hohe spezifische Drehung auf deren *cis*-Konfiguration hin. Damit wurde vorläufig dem Diadditionsprodukt die Struktur von (+)-(1*S*, 11*R*, 2'*R*)-[11-Methyl-1-(2'-octanyloxy)-10H-HDP(2-)]nickel⁴)¹⁰) (**6a**) zugeordnet.

Die Abspaltung von (*R*)-2-Octanol aus **6a** erfolgte durch Behandlung mit einem Äquivalent Perchlorsäure, wobei in praktisch quantitativer Ausbeute der orange Komplex (+)-(1*R*)-(1-Methyl-8H-HDP)nickel-perchlorat⁹)¹¹) (**2a**) mit einer spezifischen Drehung von $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 193^\circ$ ($c = 1,44$, CHCl_3)¹²) erhalten wurde. Der enantiomere Komplex **2b** mit (1*S*)-Chiralität wurde in einer analogen Reaktionssequenz ausgehend von **4b** über **6b** hergestellt.

In einer unabhängigen Versuchsreihe wurde das Rohgemisch der Octanol-Addukte **4a/4b** (7:3) ohne weitere Reinigung direkt mit 1,5 Mol-Äquiv. Butyllithium in Tetrahydrofuran/Benzol bei -7° umgesetzt. Die Farbe änderte sich dabei von Orange über Rot nach Dunkelbraun und wechselte nach Zutritt von Luft-sauerstoff rasch nach Rot. Durch fraktionierte Kristallisation wurde aus dem zu 80% erhaltenen Rohprodukt in 35% eine Hauptkomponente **7a** mit $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +1640^\circ$ ($c = 0,024$, CHCl_3) und in 2,5% eine Nebenkomponente **7b** mit $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -1260^\circ$ ($c = 0,035$, CHCl_3) isoliert. Die beiden Diastereomeren **7a** und **7b**, welche die (*R*)-2'-Octanyloxy- und Butylgruppe an C(1) bzw. C(11) *cis* angeordnet haben und sich nur in der Chiralität an C(1) und C(11) unterscheiden, zeigen sehr ähnliche

¹⁰) Wir vermuten, dass **4a** vorerst durch das *Grignard*-Reagens reduziert wird und der intermediäre Ni(I)-Komplex mit Methyljodid (über mehrere Stufen) zu **6a** reagiert. Diese Hypothese stützt sich zusätzlich auf polarographische Studien an Ni(II)-Komplexen und eine elektrochemische Synthese von **6a** aus **4a** in Gegenwart von Methyljodid (vgl. [11]). Eine diesbezügliche Mitteilung ist in Vorbereitung.

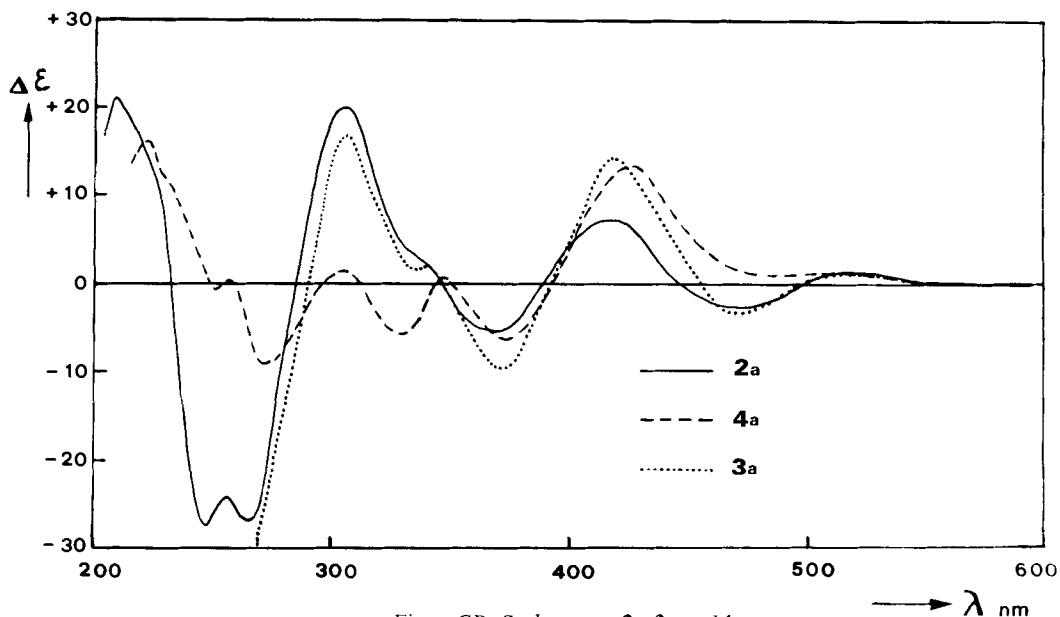
¹¹) Die entgegengesetzten Chiralitätsdeskriptoren bei gleicher relativer Anordnung der Addenden sind nur eine Folge der Sequenzregel von *Cahn, Ingold & Prelog* [12].

¹²) Da das Ausgangsmaterial **4a** einheitlich war, muss die optische Reinheit von **2a** mindestens derjenigen des eingesetzten (-)-(R)-2-Octanols entsprechen und damit über 92% liegen.

UV./VIS.-, IR.- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, waren aber aufgrund des 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Signals von H-C(2') der 2'-Octanyloxy-Seitenkette zu unterscheiden. In **7a** erscheint dessen Multiplett mit Schwerpunkt bei 5,55 ppm, in **7b** mit Schwerpunkt bei 5,75 ppm. In beiden Diastereomeren geben die olefinischen Protonen an C(5) und C(15) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Anlass zu nur einem Singulett bei 4,80 ppm. Daraus wurde geschlossen, dass die eingeführten Seitenketten an C(1) und C(11) *pseudo*-symmetrisch und *cis* angeordnet sein müssen.

Durch Behandlung von **7a** mit verdünnter Perchlorsäure wurde (*R*)-2-Octanol abgespalten und in praktisch quantitativer Ausbeute (+)-(1*R*)-[1-Butyl-8H-HDP]nickel-perchlorat (**3a**) mit einer spezifischen Drehung von $[\alpha]_D^{25} = +317^\circ$ ($c = 0,0023$, Chloroform/Äthanol 1:9) erhalten. Das Enantiomere **3b** mit (1*S*)-Chiralität und $[\alpha]_D^{25} = -315^\circ$ ($c = 0,0089$, Chloroform/Äthanol 1:9) war analog aus **7b** zugänglich.

Die CD.-Spektren der Hauptkomponenten **2a**, **3a** und **4a** zeigen im Bereich von 350–600 nm gleichsinnigen Kurvenverlauf, was beweist, dass deren Konfiguration an C(1) bzw. C(11) gleich ist¹³⁾. Für die Struktur der bei der Synthese durchlaufenen Zwischenprodukte **6a** und **7a** leitet sich aus der nahezu isochronen Lage der Signale der olefinischen Protonen an C(5) und C(15) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die 1,11-Konstitution, aus den erwähnten chiroptischen Daten die *cis*-Konfiguration ab.

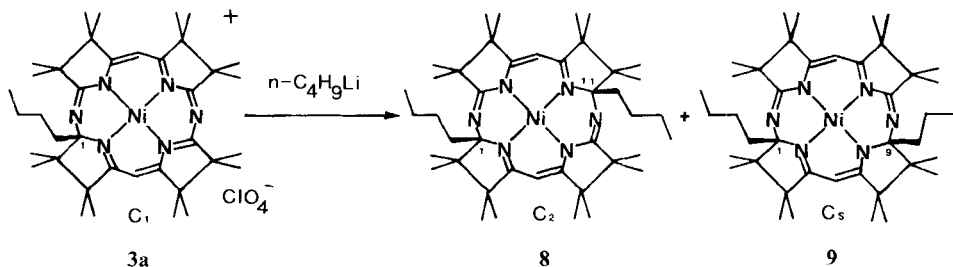


Figur. CD.-Spektren von **2a**, **3a** und **4a**

¹³⁾ Die CD.-Spektren von natürlichem Vitamin B₁₂ und dessen Derivate weisen im Bereich von 350–600 nm ebenfalls gleichsinnigen Kurvenverlauf wie **2a**, **3a** und **4a** auf [13]. Da die Konfiguration der Methylgruppen tragenden C(1)-Atome in all den genannten Fällen gleich ist, scheint eine enge Beziehung zwischen Struktur und chiroptischen Eigenschaften der Corrin- und [8H-HDP]-Chromophore zu bestehen.

3. Addition von Butyllithium an 3a. - Um den stereochemischen Verlauf einer kinetisch kontrollierten Addition an ein Monoadditionsprodukt zu studieren, wurde die Produktverteilung der bei der Reaktion von Butyllithium mit **3a** erhaltenen Diaddukte untersucht. Da die dabei erhaltenen Alkyladdukte (im Gegensatz zu den Alkoxyderivaten **4** und **7**) in saurem Medium stabil sind, konnte das Reaktionsgemisch chromatographisch an Silicagel in die einzelnen Isomeren aufgetrennt werden.

Schema 2. Reaktion von **3a** mit Butyllithium



Von den im DC. sichtbaren Komponenten mit den Rf-Werten 0,20, 0,55 und 0,75 (Silicagel, Tetrahydrofuran/Toluol 1:9) wurden durch präparative Trennung die Produkte mit 0,20 und 0,55 isoliert und durch Kristallisation gereinigt. Die in 28% Ausbeute isolierte grünbraune Verbindung (Rf 0,20) $\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{Ni}$ zeigte eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{25} = +1290^\circ$; im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erschienen die olefinischen Protonen an C(5) und C(15) zusammen als Singulett bei 4,70 ppm. Damit wurde dieser Verbindung die Struktur (+)-(1*R*, 11*R*)-[1, 11-Dibutyl-10H-HDP](2-)-nickel (**8**) zugeordnet. Das in 12% Ausbeute erhaltene braunrote Isomere (Rf 0,55) $\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{Ni}$ war optisch inaktiv und zeigte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die olefinischen Protonen zwei Singulette bei 4,60 und 4,83 ppm, womit dieser Verbindung die Struktur des achiralen (C_s -Symmetrie) [*cis*-1, 9-Dibutyl-10H-HDP(2-)]nickels (**9**) zukommt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die unter äquilibrierenden Bedingungen geführte baseninduzierte Addition von Alkoholen an **1** [1] und **2a** [3], [9] ausschliesslich zu *cis*-1,11-Diadditionsprodukten führt; die kinetisch kontrollierte Addition von Alkylanionen an **3a** liefert ebenfalls bevorzugt *cis*-1,11-, daneben aber in geringerem Masse auch *cis*-1, 9-konfigurierte Diadditionsprodukte.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Dr. A. Thoma, ETH-Zürich, für die Messung von CD.-Spektren.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. S. [6]. Zusätzlich und abgeändert: UV-Spektren: mit Varian-Techtron 635. Spezifische Drehung: auf Polarimeter 141 Perkin Elmer, Konzentration in g/100 ml Lösung. CD.-Spektren: für **2a** und **4a** vermessen durch Dr. A. Thoma, Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Z, auf Dichrograph Mark III, Jobin-Yvon, für **3a** auf Dichrograph II, Modell CD 185 Roussel-

Ionan; Angaben in nm ($\Delta\epsilon$). NMR-Spektren: $^1\text{H-NMR}$. bei 60 MHz auf *Varian EM-360*, CW, bei 80 MHz auf *Bruker-WP-80*, CW, und bei 100 MHz auf *Varian XL-100*, CW und PFT; $^{13}\text{C-NMR}$. bei 25,2 MHz auf *Varian XL-100*, PFT. Massenspektren: auf *Varian MAT CH5-DF* und *MAT CH-7A*; 70-eV-Direkteinlass (Quellentemp. und Probestemp.).

1. Synthese optisch aktiver [1-Alkyl-8H-HDP]nickel(II)-Komplexe. - Herstellung von (+)-(1*S*, 2'*R*)- und (-)-(1*R*, 2'*R*)-[1-(2'-Octanyloxy)-8H-HDP]nickel-tetrafluoroborat⁵) (**4a** bzw. **4b**). a) *Synthese des Diastereomerengemischs 4a/4b*. In einem 200-ml-Zweihalskolben wurden unter N_2 12,91 g (16,6 mmol) (6H-HDP)nickel-bis(tetrafluoroborat) [5] in 70 ml frisch über P_2O_5 destilliertem Methylchlorid unter mechanischem Rühren aufgeschlämmt. Dazu wurde eine Lösung von 2,22 g (-)-(R)-2-Octanol ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -9,72^\circ$ [7]) und 2,30 g *N,N*-Dimethylbenzylamin in 10 ml abs. Methylchlorid getropft und unter Rühren 2 Std. erhitzt. Die klare, braune Lösung wurde auf RT. abgekühlt, mit 50 ml Wasser extrahiert, durch Watte filtriert und i.V. eingedampft: 14,39 g braunes Material, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 141^\circ$ ($c = 0,886$, Feinsprit). Dieses wurde in 40 ml Benzol in der Wärme gelöst, von 210 mg Niederschlag¹⁴) abfiltriert, bei RT. mit 17 ml Hexan (bis zur beginnenden Trübung) verdünnt und stehengelassen. Nach 24 Std. wurde das orange Kristallisat abgetrennt, 3mal mit je 20 ml Benzol/Hexan 1:10 gewaschen und 24 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet: 13,14 g (96%) **4a/4b**, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 155^\circ$ ($c = 0,367$, Feinsprit). Die Substanz enthält gemäss $^1\text{H-NMR}$. 0,5 Mol-Äquiv. Kristall-Benzol; die korrigierten Werte für die Ausbeute und $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ sind 89% bzw. 169° . Die spezifische Drehung blieb beim je 4maligen Umkristallisieren aus Benzol/Heptan, Methylchlorid/Heptan und Dioxan/Wasser praktisch konstant. - UV./VIS. (Feinsprit): 455 (3,57) S, 412 (3,92), 311 (4,30), 228 (4,38). - IR. (KBr): u.a. bei 2962s, 2920s, 1715m, 1705m, 1495s, 1371s, 1270s, 1050s. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,8-1,4 (Signalhaufen mit einzelnen Signalen bei 0,80, 0,83, 1,06, 1,10, 1,20, 1,30, 1,35, 1,38, 1,40, 64 H); 4,2-4,6 (m, 1 H); 6,02 (s, 1 H); 6,31 (s, 1 H); 7,27 (Kristall-Benzol). Das Spektrum zeigt keinen Hinweis auf ein Diastereomerengemisch. - $^1\text{H-NMR}$. (C_6D_6 , 80 MHz): 0,5-1,6 (Signalhaufen, 64 H); 4,3-4,7 (m, 1 H); 6,59 und 6,97 (je 1 s, je 0,7 H der olef. H von Diastereomer **4a**) sowie 6,54 und 6,93 (je 1 s, je 0,3 H der olef. H von Diastereomer **4b**).

b) *Trennung des Diastereomerengemischs 4a/4b über die Benzylamin-Addukte 5a und 5b in die reinen Isomeren 4a und 4b. Bildung der Benzylamin-Addukte 5a und 5b*. Unter N_2 wurden 10 g (12,2 mmol) **4a/4b** (7:3) in 50 g (446 mmol) Benzylamin 1 Std. bei RT. gerührt. Das dabei gebildete rote Kristallisat wurde abfiltriert, 2mal mit Acetonitril gewaschen und dann in 100 ml Hexan gelöst. Durch Waschen der Hexanphase, 1mal mit Acetonitril/Eiswasser 1:1 und 3mal mit Eiswasser, wurde durch Watte filtriert, i. RV. eingedampft und 24 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet: 7,4 g (72,5%) rohes **5**, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 680^\circ$ ($c = 0,236$, Hexan), das mit 200 mg (0,24 mmol) **4** in 15 ml Benzol 1 Std. unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen mit 10 ml Acetonitril versetzt wurde. Das nach 14 Std. bei RT. erhaltene Kristallisat wurde 24 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet: 4,23 g (41,5%) **5a**, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 1570^\circ$ ($c = 0,186$, Hexan). Nach Zugabe von weiteren 5 ml Acetonitril zur Mutterlauge kristallisierte eine zweite Fraktion: 0,98 g (9,6%) **5b**, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1130^\circ$ ($c = 0,271$, Hexan). Beide Fraktionen wurden separat noch 2mal aus Benzol/Acetonitril umkristallisiert und 2 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet. *Hauptkomponente*: 2,62 g (25,7%) (+)-(1*S*, 1*S*, 2'*R*)-[11-Benzylamino-1-(2'-octanyloxy)-10H-HDP(2-)]nickel⁵) (**5a**); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 1640^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 1780^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 1280^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1440^\circ$ ($c = 0,239$, Hexan). - UV./VIS. (Hexan): 382,5 (4,12), 321,5 (4,02), 260 (4,07) S. - IR. (CHCl_3): u.a. bei 2860s, 1680m, 1576s, 1387m, 1373m, 1290s, 1147s, 1132s, 1090s, 1025m. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 , 80 MHz): 0,5-1,4 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,53, 0,66, 0,93, 0,94, 0,98, 1,03, 1,06, 1,15, 1,31, total 64 H); 1,79 ($d \times d$, $J = 12$ und 3, 1 H); 4,08 ($d \times d$, $J = 12$ und 3, 1 H); 4,78-5,10 (br., 1 H); 4,86 (s, 1 H); 4,93 (s, 1 H); 6,08 (t, $J = 12$, 1 H); 7,21 (s, 5 H). - MS. (170°): 835 (1), 729 (100), 706 (14), 622 (3), 600 (10), 585 (10), 570 (4), 555 (2), 540 (3).

Nebenkomponente: 430 mg (4,2%) (-)-(1*R*, 1*R*, 2'*R*)-[11-Benzylamino-1-(2'-octanyloxy)-10H-HDP(2-)]nickel⁵) (**5b**); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1530^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1650^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -930^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +2170^\circ$ ($c = 0,189$, Hexan). - UV./VIS. (Hexan): 382,5 (4,10), 321,5 (4,06), 265 (4,09) S. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 , 80 MHz): 0,5-1,4 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,55, 0,67, 0,75, 0,83, 0,95, 0,96, 1,00, 1,03, 1,07, 1,16, 1,30, total 64 H); 1,87 ($d \times d$, $J = 12$ und 4,5, 1 H); 4,11 ($d \times d$, $J = 12$ und 4,5, 1 H); 4,89 (s, 1 H); 4,96 (s, 1 H); 5,28-5,60 (br., 1 H); 6,43 (t, $J = 12$, 1 H); 7,26 (s, 5 H).

Spaltung der Benzylaminaddukte 5a und 5b. In einem Scheidetrichter wurde die Lösung von 2,60 g (3,12 mmol) **5a** in 15 ml Hexan/Methylchlorid 1:1 mit 7 ml (8 mmol) $1,14\text{N HBF}_4$ und 3 g Eis 3 Min.

¹⁴) Gemäss $^1\text{H-NMR}$. handelt es sich dabei um [1-Hydroxy-8H-HDP]nickel-tetrafluoroborat (vgl. Fussnote 9 in [5]).

geschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt und 4mal mit Eiswasser gewaschen, durch Watte filtriert, i.R.V. eingedampft und aus 15 ml Benzol/Hexan 2:1 kristallisiert. Nach 48 Std. Trocknen bei RT./0,01 Torr verblieben 2,51 g (98,6%) **4a** in orangen Nadeln; $[\alpha]_{589}^{20} = 532^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = 597^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = 908^\circ$ ($c = 0,866$, CHCl_3). - CD. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 505 (+1,17), 424 (+13,4), 375 (-5,96), 345,5 (+0,81), 329 (-4,87), 304 (+1,71), 270,5 (-9,21), 250 (-0,81), 220 (+15,2). - UV./VIS. (CHCl_3): 481 (3,50) S, 416,5 (3,90), 317,5 (4,30). - IR. (CHCl_3): u.a. bei 2960s, 2930s, 1708m, 1615s, 1492s, 1373s, 1270m, 1077s. - $^1\text{H-NMR}$. (Benzol- d_6 , 80 MHz): 0,5-1,6 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,65, 0,94, 1,07, 1,13, 1,22, 1,24, 1,33, 1,39, 1,40, 1,46, total 64 H); 4,3-4,7 (br., 1 H); 6,59 (s, 1 H); 6,97 (s, 1 H). - MS. (170°): 748 ($M^+ - \text{BF}_3$), 729 (87), 713 (4), 619 (30), 600 (100), 585 (77), 570 (37), 555 (22), 540 (29).

Analog ergaben 420 mg **5b** 413 mg (99%) **4b**; $[\alpha]_{589}^{20} = -368^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = -407^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = -595^\circ$ ($c = 0,788$, CHCl_3). - UV./VIS. (CHCl_3): 483 (3,40) S, 418,5 (3,89), 315,5 (4,27). - $^1\text{H-NMR}$. (Benzol- d_6 , 80 MHz): 0,5-1,6 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,67, 0,88, 0,99, 1,04, 1,09, 1,22, 1,30, 1,44, total 64 H); 4,21-4,61 (br., 1 H); 6,54 (s, 1 H); 6,93 (s, 1 H).

Synthese von (+)-(1S,11R,2'R)- und (-)-(1R,11S,2'R)-[11-Methyl-1-(2'-octanyloxy)-10H-HDP-(2-J)nickel $^{\text{II}}$] (**6a** bzw. **6b**). In eine auf 0° abgekühlte orange Lösung von 300 mg (0,37 mmol) **5a** in 6 ml Benzol/Tetrahydrofuran 2:1 wurden unter starkem Rühren 0,4 ml (ca. 0,8 mmol) Grignard-Lösung aus 243 mg (10 mmol) Magnesium, 1 ml (16 mmol) Methyljodid und 5 ml Diäthyläther innerhalb von 20 Min getropft. Nach weiteren 10 Min. wurde die durch Zugabe von 10 ml Methylenchlorid erhaltene Lösung 3mal mit Eiswasser gewaschen und dann durch Watte filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.R.V. wurde der Rückstand wieder in Hexan/Methanol/Wasser 3:3:1 gelöst, 2mal mit Methanol/Eiswasser 1:1 und 3mal mit Eiswasser gewaschen, i.R.V. eingedampft und 24 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet: 160,4 mg (58,7%) rotes Pulver mit $[\alpha]_{589}^{20} = 1350^\circ$ ($c = 0,200$, Hexan). Zur Analyse wurde 3mal aus Toluol/Acetonitril 1:1 umkristallisiert und 24 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet: 129,4 mg (47%) **6a** als rote Nadeln; $[\alpha]_{589}^{20} = 1570^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = 1530^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = 430^\circ$ ($c = 0,230$, Hexan). - UV./VIS. (CHCl_3): 384 (4,00), 317 (4,07), 265 (4,14) S. - IR. (CHCl_3): u.a. bei 2965s, 1675s, 1575s, 1387m, 1373s, 1290s, 1147s, 1132s, 1023s. - $^1\text{H-NMR}$. (Benzol- d_6 , 80 MHz): 0,7-1,9 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,82, 0,87, 0,90, 0,94, 1,00, 1,03, 1,06, 1,16, 1,19, 1,35, 1,48, 1,79, 1,84, 1,86, total 67 H); 4,93 (s, 1 H); 5,01 (s, 1 H); 5,8-6,05 (m, 1 H). - $^{13}\text{C-NMR}$. (Benzol- d_6 , 25,2 MHz): 14,1 (qa), 16,7 (qa), 18,1 (qa), 19,6 (qa), 20,9-27,6 Signalhaufen mit 16 einzelnen Linien, 29,7 (t), 32,0 (t), 39,2 (t), 46,2 (s), 46,9 (s), 47,0 (s), 47,8 (s), 48,0 (s), 48,6 (s), 49,6 (s), 49,9 (s), 69,5 (d), 83,3 (s), 84,1 (d), 84,5 (d), 104,7 (s), 164,1 (s), 166,6 (s), 172,2 (s), 172,8 (s), 173,8 (s), 175,7 (s). - MS. (130°): 744 (9, M^+), 729 (3), 631 (2), 615 (100), 601 (2), 599 (1), 585 (3), 555 (1), 540 (2).

$\text{C}_{43}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{NiO}$ (745,74) Ber. C 69,25 H 9,46 N 11,27% Gef. C 69,12 H 9,43 N 11,33%

Analog zur Synthese von **6a** wurden aus 300 mg **5b** 95 mg (35%) **6b** gewonnen; $[\alpha]_{589}^{20} = -1140^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = -990^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = +80^\circ$ ($c = 0,187$, Hexan). - $^1\text{H-NMR}$. (Benzol- d_6 , 80 MHz): 0,7-2,3 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,81, 0,85, 0,93, 1,00, 1,04, 1,14, 1,17, 1,31, 1,41, 1,46, 1,49, 1,84, total 67 H); 4,93 (s, 1 H); 4,99 (s, 1 H); 5,5-5,75 (m, 1 H).

Synthese von (+)-(1R)- und (-)-(1S)-[1-Methyl-8H-HDP]nickel-perchlorat $^{\text{s}}$ (**2a** bzw. **2b**). Die Lösung von 100 mg (0,134 mmol) **6a** in 5 ml Methylenchlorid wurde mit 0,5 ml (0,153 mmol) 0,305N HClO_4 und 1 g Eis 5 Min. geschüttelt. Die Methylenchloridphase wurde 1mal mit kalter 1N NaHCO_3 und 3mal mit Eiswasser gewaschen. Nach dem Eindampfen i.R.V. wurde der Rückstand in 3 ml heissem THF gelöst und durch Zugabe von ca. 3 ml Hexan kristallisiert. Die orangen Nadeln wurden 2mal mit THF/Hexan 1:3 gewaschen und 48 Std. bei $60^\circ/0,01$ Torr getrocknet: 89,7 mg (93,3%) **2a**; $[\alpha]_{589}^{20} = 193^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = 231^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = 419^\circ$ ($c = 1,44$, CHCl_3). - CD. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 520 (+1,24), 468 (-2,62), 417 (+7,58), 367 (-5,10), 304 (+20,7), 265 (-27,7), 247,5 (-28,4), 207,5 (+21,9). - UV./VIS. (CHCl_3): 416 (3,83), 312 (4,19), 265 (4,11) S. - IR. (CHCl_3): u.a. 2975s, 1715m, 1685m, 1615s, 1553s, 1496s, 1372s, 1090s. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 , 80 MHz): 0,84-1,40 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,86, 1,06, 1,11, 1,14, 1,25, 1,28, 1,30, 1,37, total 48 H); 1,55 (s, 3 H); 5,88 (s, 1 H); 6,09 (s, 1 H). - MS. (225°): 714 (4, M^+), 631 (16), 615 (100), 601 (8), 599 (9), 587 (9), 585 (8), 570 (4), 555 (4), 540 (5).

$\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{ClN}_6\text{NiO}_4$ (716,00) Ber. C 58,71 H 7,46 N 11,76% Gef. C 58,67 H 7,39 N 11,70%

Analog wurden aus 60 mg **6b** 53 mg (93%) **2b** gewonnen; $[\alpha]_{589}^{20} = -136^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = -163^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = -295^\circ$ ($c = 1,035$, CHCl_3). - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 ; 80 MHz): deckungsgleich mit dem Spektrum von **2a**.

Herstellung von (+)-(1S,11S,2'R)- und (-)-(1R,11R,2'R)-[1-Butyl-1-(2'-octanyloxy)-10H-HDP-(2-)]nickel⁵ (7a bzw. 7b). In die Lösung von 16,24 g (19,9 mmol) rohem **4a/4b** ($[\alpha]_{D}^{20} = 154^\circ$ ($c = 1,22$, Hexan)) in 500 ml abs. THF/abs. Benzol 1:1 wurden bei -7° innert 3 Std. unter Rühren 15 ml (28,5 mmol) 1,9*N* BuLi in Hexan getropft, wobei die Farbe über Braun nach Tiefolive wechselte. Nach 1 weiteren Std. wurden 300 ml Methylenchlorid zugegeben, und die nun rote Lösung wurde 3mal mit je 100 ml Wasser/Eis gewaschen, durch Watte filtriert und i.V. eingedampft. Die glasige Substanz wurde in 150 ml warmen Hexan aufgenommen, vom unlöslichen gelben Rückstand (2,63 g) abfiltriert, die Lösung i.V. eingedampft und das rote Material 24 Std. bei $60^\circ/0,01$ Torr getrocknet: 12,5 g (80%), $[\alpha]_{D}^{25} = 600^\circ$ ($c = 0,02$, CHCl_3). Unter Erwärmen wurde dieses in 80 ml Methylenchlorid gelöst, dann mit 40 ml Dimethylformamid versetzt und 48 Std. bei RT. stehengelassen. Das rote Kristallisat wurde abgetrennt, mit 10 ml Methylenchlorid/Dimethylformamid gewaschen und 24 Std. bei $60^\circ/0,05$ Torr getrocknet: 7,22 g (46%) **7a**, $[\alpha]_{D}^{25} = 615^\circ$ ($c = 0,03$, CHCl_3). Erneute Kristallisation aus 40 ml Toluol/Dimethylformamid 1:1 wie oben lieferte 5,50 g (36%) **7a**, $[\alpha]_{D}^{25} = 1420^\circ$ ($c = 0,05$, CHCl_3). Zur Analyse wurde nochmals aus Toluol/Dimethylformamid umkristallisiert und 48 Std. bei $60^\circ/0,05$ Torr getrocknet; $[\alpha]_{D}^{25} = 1640^\circ$ ($c = 0,024$, CHCl_3). – UV./VIS (CHCl_3): 385 (4,10), 369 (4,00) S, 322 (4,09), 265 (4,14) S. 243 (4,29). – IR. (CHCl_3): u.a. bei 1678*m*, 1501*s*, 1572*s*, 1460*s*, 1371*s*, 1291*s*. – ¹H-NMR. (CDCl_3 , 100 MHz): 0,4–2,6 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,53, 0,87, 0,89, 0,93, 0,95, 0,97, 1,00, 1,20, 1,27, 1,33, total 73 H); 4,80 (*s*, 2 H); 5,3–5,8 (*m*, 1 H). – MS. ($180^\circ/130^\circ$): 786 (11, *M*⁺), 729 (100), 673 (2), 657 (78), 641 (8), 617 (2), 600 (21), 585 (28), 570 (18), 555 (10), 540 (10), 525 (4), 510 (6), 495 (2), 480 (4).

$\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{N}_6\text{NiO}$ (787,83) Ber. C 70,12 H 9,72 N 10,66% Gef. C 69,81 H 9,72 N 10,61%

Die Mutterlaugen der Kristallisationen aus Toluol/Dimethylformamid wurden vereinigt und bei RT. stehengelassen, wobei sich innert 4 Tagen 0,39 g (2,5%) dunkelrote Kristalle mit $[\alpha]_{D}^{25} = -1130^\circ$ ($c = 0,013$, CHCl_3) ausschieden. Zur Analyse wurde **7b** nochmals aus Toluol/Dimethylformamid umkristallisiert und 48 Std. bei $60^\circ/0,05$ Torr getrocknet, $[\alpha]_{D}^{25} = -1260^\circ$ ($c = 0,035$, CHCl_3). – UV./VIS. (CHCl_3): 385 (3,99), 369 (3,85) S. 322 (4,02), 264 (4,10) S. 244 (4,26). – IR. (CHCl_3): u.a. bei 1680*m*, 1575*s*, 1510*s*, 1460*s*, 1372*s*, 1292*s*. – ¹H-NMR. (CHCl_3 , 100 MHz): 0,4–2,7 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,54, 0,88, 0,89, 0,94, 0,97, 1,00, 1,20, 1,22, 1,26, 1,28, total 73 H); 4,80 (*s*, 2 H); 5,6–5,9 (*m*, 1 H). – MS. ($180^\circ/130^\circ$): 786 (13, *M*⁺), 729 (98), 673 (44), 657 (100), 641 (16), 617 (3), 600 (23), 585 (33), 570 (20), 555 (14), 540 (14), 525 (4), 510 (6), 495 (3), 480 (4).

$\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{N}_6\text{NiO}$ (787,83) Ber. C 70,13 H 9,72 N 10,67% Gef. C 70,17 H 9,72 N 10,75%

Herstellung von (+)-(1R)-[1-Butyl-8H-HDP]nickel-perchlorat⁵ (3a). Die rote Lösung von 0,685 g (0,87 mmol) **7a** in 10 ml Hexan wurde mit 30 ml Methanol und 2 ml 10proz. wässriger Perchlorsäure versetzt und 15 Min. unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete orange Zweiphasenmischung wurde zur Entfernung des abgespaltenen (-)-(R)-2-Octanols 3mal mit je 10 ml Hexan extrahiert, dann mit 30 ml Wasser versetzt und 2mal mit je 30 ml Methylenchlorid ausgezogen. Die orange Methylenchloridphase wurde 3mal mit je 30 ml Wasser (mit je 1 Tropfen 10proz. wässriger Perchlorsäure) gewaschen, durch Watte filtriert und i.RV. eingedampft. Nach 2 Std. Trocknen bei $100^\circ/0,05$ Torr verblieben 0,697 g (106% berechnet als **3a**) oranges Material mit $[\alpha]_{D}^{25} = +356^\circ$ ($c = 0,0358$, Chloroform/Äthanol 1:9). Davon wurden 0,690 g aus Methyläthylketon/Hexan 1mal kristallisiert. Nach 12 Std. Trocknen bei $100^\circ/0,02$ Torr wurden 0,511 g (77,5% bezogen auf **7a**) orange Kristalle mit $[\alpha]_{D}^{25} = +371^\circ$ ($c = 0,0410$, Chloroform/Äthanol 1:9) isoliert. Zur Charakterisierung gelangte eine noch 2mal aus Methyläthylketon/Hexan umkristallisierte Probe, die 24 Std. bei $100^\circ/0,01$ Torr getrocknet worden war, $[\alpha]_{D}^{25} = +369^\circ$ ($c = 0,0348$, Chloroform/Äthanol 1:9). – UV./VIS. (Äthanol): 416 (3,93), 317 (4,29), 265 (4,22) S. 235 (4,36) S. – CD. ($c = 0,112$ mg/ml, Äthanol): 516 (+0,67), 470 (-3,38), 420 (+14,87), 372 (-8,79), 343 (+1,69), 309 (+16,22), 269 (-31,09). – IR. (CHCl_3): u.a. bei 1685*w*, 1615*m*, 1495*s*, 1370*m*, 1090*s*. – ¹H-NMR. (CDCl_3 , 60 MHz): 0,67–2,5 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,82, 0,94, 1,13, 1,20, 1,26, 1,33, 1,40, total 57 H), 5,95 (*s*, 1 H); 6,17 (*s*, 1 H).

$\text{C}_{38}\text{H}_{59}\text{ClN}_6\text{NiO}_4$ (758,06) Ber. C 60,20 H 7,85 N 11,09% Gef. C 60,09 H 7,88 N 11,03%

2. Additionsreaktionen an [1-Butyl-8H-HDP]nickel-perchlorat (3a). – *Synthese von (+)-(1R, 11R)-[1,11-Dibutyl-10H-HDP(2-)]nickel⁵ (8) und [cis-1,9-Dibutyl-10H-HDP(2-)]nickel⁵ (9).* In einem Rundkolben mit angeschlossener Kolbenbürette wurden 303 mg (0,40 mmol) **3a** in 10 ml abs. Benzol

suspendiert. Bei RT. wurden unter Rühren 0,4 ml (0,76 mmol) 1,9*N* BuLi in Hexan (0,76 mmol) langsam zugepfropft. Die orange Mischung färbte sich sofort dunkel und nach 90 Min. war **3a** vollständig gelöst. Nach weiteren 2 Std. Rühren wurde die dunkelbraune Lösung 3mal mit je 10 ml Wasser/Eis gewaschen, durch Watte filtriert und i.RV. eingedampft. Der Rückstand wurde in 10 ml warmem Hexan aufgenommen und die rote Lösung vom gelben unlöslichen Anteil¹⁵ abfiltriert. Das Filtrat wurde i.RV. eingedampft und 14 Std. bei 40°/0,05 Torr getrocknet. Es verblieben 227 mg (80% berechnet als **8** bzw. **9**) dunkelrote Substanz, welche im DC (Silicagel, Merck; THF/Toluol 1:9) 3 braunrote Flecken mit R_f 0,20, 0,55 und 0,75 zeigte. Die Säulenchromatographie von 220 mg an 80 g Kieselgel¹⁶ ergab durch Eluieren mit 250 ml THF/Toluol 1:9 68 mg Mischfraktion A, mit weiteren 60 ml THF/Toluol 1:9 32 mg Mischfraktion B und mit 250 ml THF 80 mg einheitliche Fraktion C (28%) mit R_f 0,20. Die Fraktion C wurde 2mal aus Toluol/Dimethylformamid umkristallisiert und 24 Std. bei 100°/0,01 Torr getrocknet: **8** in grünbraunen Nadeln, $[\alpha]_D^{25} = +1290^\circ$ ($c = 0,0074$, CHCl₃). - UV./VIS. (CHCl₃): 388 (4,09), 325 (4,09), 265 (4,214) S. 244 (4,330). - IR. (CHCl₃): u.a. bei 1690w, 1658w, 1580s, 1505m, 1460m, 1372m, 1290s. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 60 MHz): 0,7-3,3 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,87, 0,92, 0,98, 1,00, 1,03, total 66 H), 4,70 (s, 2 H). - MS. (180°/100°): 714 (7, M⁺), 657 (100), 641 (1), 600 (7), 585 (9), 570 (12), 555 (8), 540 (9), 525 (3), 510 (6), 495 (1), 480 (3).

C₄₂H₆₈N₆Ni (715,72) Ber. C 70,48 H 9,58 N 11,74% Gef. C 70,30 H 9,56 N 11,87%

Die Fraktionen A und B (zusammen 100 mg) wurden erneut an 80 g Kieselgel¹⁶ chromatographiert. Mit 225 ml THF/Toluol 1:9 wurden 12 mg Mischfraktion A und B (R_f 0,55 und 0,75), mit weiteren 60 ml Eluierungsmittel 35 mg (12%) reine Fraktion B (R_f 0,55) eluiert. Diese Fraktion wurde aus Toluol/Dimethylformamid kristallisiert und bei 200°/0,02 Torr sublimiert: **9** in roten Nadeln, $[\alpha] = 0^\circ$ bei 365, 436, 546 und 578 nm. - UV./VIS. (CHCl₃): 489 (3,38), 362 (4,12), 292 (4,05), 245 (4,27). - IR. (CHCl₃): u.a. bei 1670w, 1560w, 1528m, 1465m, 1440m, 1372m, 1280m. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 60 MHz): 0,7-2,9 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,80, 0,97, 1,07, total 66 H); 4,60 (s, 1 H); 4,83 (s, 1 H). - MS. (180°/100°): 714 (8, M⁺), 657 (100), 641 (1), 600 (5), 585 (11), 570 (9), 555 (6), 540 (6), 525 (1), 510 (3), 495 (1), 480 (3).

C₄₂H₆₈N₆Ni (715,72) Ber. C 70,48 H 9,58 N 11,74% Gef. C 70,30 H 9,56 N 11,87%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H.-C. Mez, J. Löliger, U. Vogel, K. Meier & R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* 64, 1098 (1981).
- [2] U. Vogel, Dissertation, Universität Bern, 1975.
- [3] K. Meier, Dissertation, Universität Bern, 1978.
- [4] J. Löliger, Dissertation, Universität Fribourg, 1971.
- [5] J. Löliger & R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* 60, 2644 (1977).
- [6] R. Scheffold, J. Löliger, H.-U. Blaser & P. Geisser, *Helv. Chim. Acta* 58, 49 (1975).
- [7] N. Kornblum & N. N. Lichtin, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 309 (1947).
- [8] W. Klyne & J. Buckingham, 'Atlas of Stereochemistry' Vol. 1, Chapman and Hall, London 1974, S. 16, lit. cit.
- [9] K. Meier, R. Scheffold & P. Engel, in Vorbereitung.
- [10] K. Meier & R. Scheffold, in Vorbereitung.
- [11] L. Walder, Dissertation, Universität Bern, 1980.
- [12] R. S. Cahn, C. K. Ingold & V. Prelog, *Angew. Chem.* 78, 413 (1966).
- [13] R. Bonnett, J. M. Godfrey, V. B. Math, P. M. Scopes & R. N. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1973, 252.

¹⁵ Die hexanunlösliche Substanz, 68 mg (22%), wurde als **3a** identifiziert.

¹⁶ Merck, Kieselgel 60 für Säulenchromatographie, Korngrösse 0,063-0,2 mm. Säulenlänge 58 cm, Durchmesser 2,0 cm.