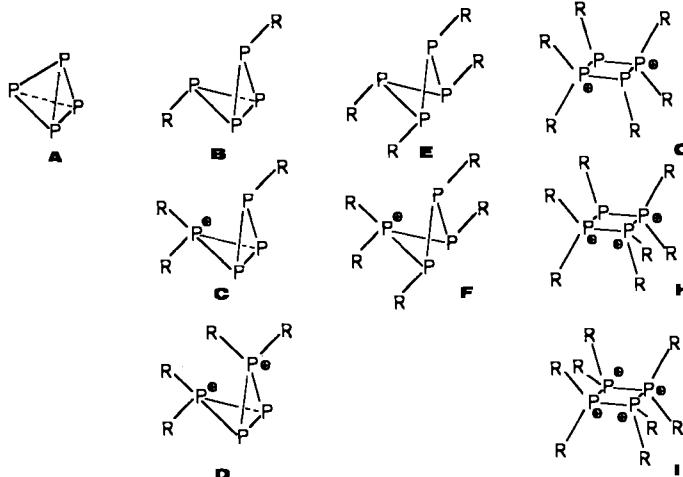


[P₄Aryl₆][Me₃SnF₂]₂ (Aryl = 2,6-(MeO)₂C₆H₃), ein ungewöhnliches Ionenpaar mit einem planaren 2,4-Diphospho-1,3-diphosphoniacyclobutan-Dikation und dem Difluortrimethylstannat-Anion **

Von Lutz Heuer, Ludger Ernst, Reinhard Schmutzler* und Dietmar Schomburg*

Professor Kurt Issleib zum 70. Geburtstag gewidmet

Der Abbau von weißem Phosphor wird als sukzessive Addition von Nucleophilen und Elektrophilen an die PP-Bindung beschrieben^[1] und durchläuft die Strukturtypen **B**^[2, 3] und **E**^[4] (Schema 1). Addiert man weitere Elektrophile an diese Cyclophosphane, so resultieren die kationischen Spezies **C**, **D**, und **F**^[5, 6] bis **I**. Die Strukturen **C** und **D** werden nicht erwartet^[1], da in diesen Fällen mit P-P-Bindungsspaltung zu rechnen ist. Die Darstellung des Kations **F** wurde als schwierig beschrieben^[6]. Ein Dikation des Typs **G** war bislang unbekannt.



Schema 1.

Im folgenden wird die ungewöhnliche Bildung einer dikationischen Spezies vom Typ **G** beschrieben, die allerdings nicht über einen Abbau von weißem Phosphor P₄ verläuft: Bei der Reaktion von 2,6-Dimethoxyphenyl(trimethyl)stannan mit Chlordifluorphosphan – als alternative Synthese von 2,6-Dimethoxyphenyl(difluor)phosphoran^[8] gedacht – wurden farblose Kristalle von 1,1,2,3,3,4-Hexakis(2,6-dimethoxyphenyl)-2,4-diphospho-1,3-diphosphoniacyclobutan-difluortrimethylstannat **1** isoliert. Da nach MOPAC-Berechnungen Spezies des Typs **H** und **I** wenig stabil sind^[7], wurde mit dem Dikation von **1** vermutlich die letzte synthetisch zugängliche Lücke in der Reihe von **A** bis **I** geschlossen.

Das Dikation von **1** ist isoelektronisch zu 1,3-Diphosphetanen, in denen der hexasubstituierte CPCP-Vierring in der

Regel ebenfalls planar ist^[9]. In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren^[10] von **1** werden für die 2,6-Dimethoxyphenyl-Substituenten des Kations zwei Signalsätze vom Intensitätsverhältnis 1:2 beobachtet, entsprechend zwei Arylgruppen an den λ^3 P-Atomen und vier Arylgruppen an den λ^4 P-Atomen. Daraus folgt die *trans*-Anordnung der λ^3 P-gebundenen Substituenten. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **1** weist ein A₂B₂-Spinsystem^[11] auf, wie es von Fluck et al.^[3] auch für **B**, R = 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyl, beschrieben wurde. Im Felddesorptions(FD)-Massenspektrum^[12] konnte das Dikation von **1** aufgrund schneller Zersetzung an der Luft nur mit ca. 1% Intensität beobachtet werden. Die für das Verständnis der λ^3 P- λ^4 P-Bindung wichtigen Strukturparameter wurden durch eine Röntgenstrukturuntersuchung ermittelt (Abb. 1).

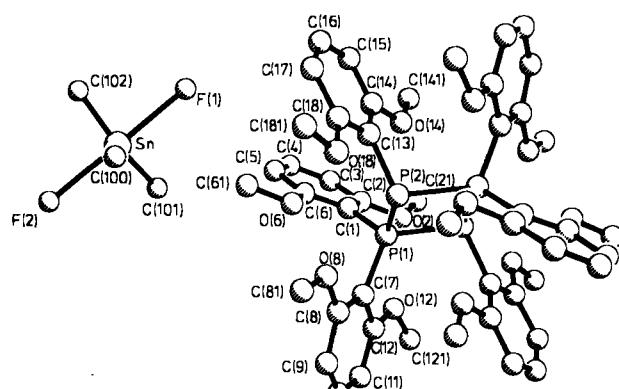


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall.

1 kristallisiert in der Raumgruppe *P*2₁/c mit Z = 2^[13]. Das Kation zeigt kristallographische Zentrosymmetrie und bildet einen planaren viergliedrigen Ring, in dem die λ^3 P- und λ^4 P-Atome abwechseln und die Substitution an den λ^3 P-Atomen *trans* ist. Aus der nur geringen Anisotropie der Temperaturfaktoren (U_{ii} für P1 0.034 bis 0.038, für P2 0.039 bis 0.050) ergibt sich, daß der Ring tatsächlich planar ist und daß die Planarität nicht durch eine kristallographische Fehlordnung vorgetäuscht wird. Alle Phosphoratome haben sehr kurze Abstände zu drei bzw. vier Sauerstoffatomen (P1···O6 276 pm, P1···O12 278 pm, P1···O2 307 pm, P1···O8 305 pm, P2···O2' 291 pm, P2···O18 279 pm, P2···O14 303 pm) (vgl. Summe der van-der-Waals-Radien: 328 pm^[14]). Derart kurze Abstände, die sich in diesem Fall natürlich auch aus der Lage der *ortho*-ständigen Substituenten am Phenylring ergeben, sind nur bei der Annahme von anziehenden Wechselwirkungen zwischen Phosphor- und Sauerstoffatomen möglich. Diese Annahme wird gestützt durch die vergleichsweise starre Ausrichtung der nichtbindenden Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen in Richtung auf die Phosphoratome (Torsionswinkel C-O-C(-P) 166.8° bis 178.9°; Mittelwert 173.9°). Die beobachtete Elektrophilie des λ^3 P-Atoms wurde auch für andere Verbindungen beschrieben^[15]. Die Stabilität des Dikations von **1** ist sicherlich auch auf die Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphoratom zurückzuführen. Die P-P- und P-C-Bindungslängen mit 223.1 und 223.2 bzw. 178.3–180.9 pm liegen in den üblichen Bereichen.

Zu den strukturell bisher noch nicht beschriebenen [R₃SnF₂]-Ionen gehört das Anion von **1**, [Me₃SnF₂][⊖] (Abb. 2)^[16]; es liegt in einer nur wenig verzerrten trigonal-bipyramidalen Anordnung mit axialen Fluoratomen vor (maximale Abweichung von den idealen Bindungswinkeln

[*] Prof. Dr. R. Schmutzler, Prof. Dr. L. Ernst, Dr. L. Heuer

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Dr. habil. D. Schomburg
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von den Firmen BASF AG, Bayer AG, Chemetall GmbH, Degussa AG, Hoechst AG, Stauffer Chemical Co. sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. L. Heuer dankt dem Land Niedersachsen für ein Graduierten-Stipendium und für Rechenzeit an der Großrechenanlage der TU. Herrn Dr. D. Böhler (Göttingen) (FD-Massen-Spektrometrie) danken wir für seine Hilfe.

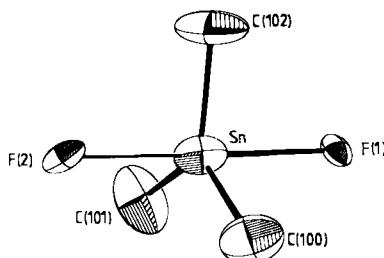


Abb. 2. Struktur von $[\text{Me}_3\text{SnF}_2]^+$ im Kristall.

1.8°). Die Sn-F-Abstände (259.6 und 260.7 pm) und die Sn-C-Abstände (213.8–215.5 pm) sind aufgrund der negativen Ladung etwas länger als die des im Kristall über Fluoratome verbrückt polymer mit pentakoordiniertem Zinn vorliegenden Fluor-tris(trimethylsilylmethyl)stannans $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{SnF}]^{117}$ (Sn-F 256.5 pm, Sn-C 210.1 pm). Gegenüber dem mit vierfach koordiniertem Zinn vorliegenden Tri(cyclohexyl)fluorstannan (Sn-F 244.8 pm)^[18] ergibt sich aufgrund der Erhöhung der Koordinationszahl und der negativen Ladung eine Verlängerung der Sn-F-Bindung um 15 bzw. 16 pm.

Arbeitsvorschrift

1: Unter Inertgas wurden 6.0 g (0.02 mol) 2,6-Dimethoxyphenyl(trimethyl)stannan [19] und ca. 5 mg Iod in 6 g Resorcindimethylether in ein mit einem Teflon-Hahn versehenes dickwandiges Glasrohr gefüllt, und bei $\sim 196^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr wurden 4.5 g (0.04 mol) PF_2Cl hinzukondensiert. Nach 50 Tagen bei 70°C filtrierte man, wusch die farblosen Kristalle mit ca. 5 mL CH_3CN und trocknete sie. Man erhielt 81 mg 1 vom Schmelzpunkt 224–227°C. Analyse bcr. (gcf.): C 48.0 (47.5), H 5.4 (5.6). 1 zerstetzt sich beim Lösen in CDCl_3 sofort und ist sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich [21].

Eingegangen am 29. Mai 1989 [Z 3362]

- [1] C. Brown, R. F. Hudson, G. A. Wartew, *Phosphorus Sulfur* 5 (1978) 67.
- [2] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544; R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *ibid.* 97 (1985) 1050 bzw. 24 (1985) 1056.
- [3] E. Fluck, R. Riedel, H.-D. Hausen, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 551 (1987) 85.
- [4] L. Heuer, M. Sell, R. Schmutzler, D. Schomburg, *Polyhedron* 6 (1987) 1295.
- [5] K. Issleib, B. Mitscherling, *Z. Naturforsch. B* 15 (1960) 267.
- [6] L. Maier, *Fortschr. Chem. Forsch.* 8 (1967) 1.
- [7] Es wurde das Programm MOPAC, MNDO 2.04, von J. J. P. Stewart, University of Texas at Austin, Austin, TX 78712, USA, benutzt. In den MNDO-Berechnungen wurde gefunden, daß der P_4 -Ring in *trans*-konfigurierten Derivaten von $[\text{P}_4\text{R}_6]^{2\oplus}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) planar sein sollte. Außerdem wurde die Rautenform des P_4 -Ringes bestätigt. Die Werte der Bildungswärmen für höher substituierte Spezies wie $[\text{P}_4\text{H}_7]^{3\oplus}$ oder $[\text{P}_4\text{H}_8]^{4\oplus}$ ($[\text{P}_4\text{H}_6]^{2\oplus} 469; [\text{P}_4\text{H}_7]^{3\oplus} 907; [\text{P}_4\text{H}_8]^{4\oplus} 1454 \text{ kcal mol}^{-1}$) lassen deren Existenz ungewöhnlich erscheinen.
- [8] L. Heuer, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* 39 (1988) 197.
- [9] G. Becker, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 475 (1981) 35; R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2693; R. Appel, V. Winkhaus, F. Knoch, *ibid.* 119 (1986) 2466.
- [10] Atombezeichnung für die Angabe der NMR-Daten wie in Abb. 1a. ^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN , 22°C, CHD_2CN als Standard, $\delta = 1.93$): zwei Signalsätze a/b (Verhältnis 2:1); Satz a: $\delta = 7.34$ (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.4$ Hz; H-4,10), 6.71 (dt, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.4$, $^4\text{J}(\text{P},\text{H}) = 3.0$ Hz; H-3,9*), 6.17 (dt, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.4$, $^4\text{J}(\text{P},\text{H}) = 2.8$ Hz; H-5,11*), 4.15 und 3.18 (beide s; OCH_3); Satz b: $\delta = 7.40$ (tt, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.4$, $^5\text{J}(\text{P},\text{H}) = 1.6$ Hz; H-16), 6.85 (m; H-15**), 5.98 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.4$ Hz; H-17**), 4.18 und 2.91 (beide s; OCH_3); $\delta = 0.62$ (s; Satelliten mit $^2\text{J}(\text{Sn},\text{H}) = 67.8$ (^{117}Sn) und 70.9 Hz (^{119}Sn); SnCH_3). ^1H -Zuordnungen durch ^{31}P -Entkopplung und H,H-COSY [20]. ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_3CN , 25°C, CD_3CN als Standard, $\delta = 1.3$): Satz a: $\delta = 136.7$ (s; C-4,10), 106.1 (t, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 3.7$ Hz; C-3,9*), 104.2 (t, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 3.2$ Hz; C-5,11*), 56.6 und 56.5 (beide s; OCH_3); Satz b: $\delta = 137.7$ (t, $^4\text{J}(\text{P},\text{C}) = 2.0$ Hz; C-16), 105.7 (t, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) \approx 1.5$ Hz; C-15**), 104.6 (t, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) \approx 1.5$ Hz; C-17**), 57.6 und 55.9 (beide s; OCH_3); Signale bei $\delta = 162$ –161 für C-2,6,8,12 und C-14,18 nicht sicher zuzuordnen.

nen; Resonanzen für C-1,7 und C-13 nicht beobachtet; $\delta = 6.6$ (s; SnCH_3). Die triplattartigen ^1H - und ^{13}C -Signale sind X-Teile von AA'B₂X-Spinsystemen. Simulation ergibt $^2\text{J}(\text{P}_A, \text{P}_A) > 25$ Hz. Die Linienabstände in diesen Triplett betragen die Hälfte der oben aufgeführten $\text{J}(\text{P},\text{H})$ - und $\text{J}(\text{P},\text{C})$ -Werte. Die für das ^{13}C -NMR-Spektrum angegebenen Multiplizitäten beziehen sich nur auf die Aufspaltungen durch ^{31}P .

- [11] ^{31}P -NMR (81 MHz, CD_3CN , ext. H_3PO_4): A_2B_2 -Spektrum mit $\delta_A = 41.19$ und $\delta_B = 2.17$; $|\text{J}_{AB}| = 287.0$ Hz; iterativ analysiert, Fehler zwischen berechneten und beobachteten Übergängen 0.03 Hz, alle Linien zugeteilt.
- [12] Massenspektren ($\text{Ar} = 2,6$ -Dimethoxyphenyl): El-Massenspektrum (70 eV; 175°C): $[\text{Ar}_3\text{P}_4^{\oplus}] 778$ (1%); $[\text{Ar}_3\text{P}_3 - \text{H}]^{\oplus} 777$ (2%); $[\text{Ar}_3\text{P}_2^{\oplus}] 610$ (8%); $[\text{Ar}_3\text{P}_2^{\oplus}] 473$ (98%); $[\text{Ar}_3\text{P}_2 - \text{Me}]^{\oplus} 458$ (78%); $[\text{Ar}_2\text{P}_2^{\oplus}] 305$ (95%); $[\text{SnMe}_3\text{F} + \text{H}]^{\oplus} 185$ (34%); FD(+) Massenspektrum (als Lösung in CH_3CN auf den Emitter aufgetragen): $[\text{Ar}_6\text{P}_4^{\oplus} - \text{Me}]^{\oplus} 931$ (20%); $[\text{Ar}_5\text{P}_3^{\oplus}] 778$ (100%); $[\text{Ar}_4\text{P}_2^{\oplus}] 610$ (10%); $[\text{Ar}_4\text{P}_4^{\oplus}] 473$ (1%).
- [13] Kristalle aus Reaktionsmischung erhalten. $a = 1073.52(10)$, $b = 1379.26(8)$, $c = 2184.55(13)$ pm, $\beta = 94.27(2)^\circ$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.39 \text{ g cm}^{-3}$, 4080 Reflexe, $(\text{MoK}_\alpha, 3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ)$, $R = 0.070$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH., D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53991, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [15] L. Heuer, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 45 (1989) 217.
- [16] Für $[\text{Me}_3\text{SnF}_2]^{\oplus}$ wurden die Komplexbildungskonstanten in wäßriger Lösung bestimmt: A. Cassol, L. Magon, B. Barbieri, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 3 (1967) 25; A. Cassol, L. Magon, *Gazz. Chim. Ital.* 97 (1967) 1724, 1752 (*Chem. Abstr.* 67 (1967) 15433a bzw. 15435c). Ein pentakoordiniertes Fluorstannat ist bekannt: R. R. Holmes, S. Shafieezad, V. Chadrasakhar, A. C. Sau, J. M. Holmes, R. O. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1168.
- [17] L. N. Zakharov, Yu. T. Struchkov, E. A. Kuz'min, B. I. Petrov, *Kristallografiya* 28 (1983) 271.
- [18] S. Calogera, P. Ganis, V. Peruzzo, G. Tagliavini, G. Valle, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) 11.
- [19] H. J. Kroth, H. Schumann, H. G. Kuivila, C. D. Schaeffer, J. J. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1754.
- [20] A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 542.
- [21] Als weitere Produkte wurden Dichlor(2,6-dimethoxyphenyl)phosphan, Me_3SnCl und PF_2^{\oplus} NMR-spektroskopisch (^1H , ^{31}P) nachgewiesen. Außerdem wurden eine Reihe nicht identifizierter Produkte gebildet.

Wasserlösliche, photosensibilisierend wirkende Porphyrindiglycoside **

Von Gerd Fülling, Doris Schröder und Burchard Franck *

Seit Mitte der siebziger Jahre werden photosensibilisierend wirkende Porphyrine in der Tumortherapie eingesetzt^[11]. Diese photodynamische Therapie (PDT) beruht darauf, daß sich geeignete Porphyrine im Tumorgewebe anreichern und bei anschließender Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Gegenwart von Sauerstoff das Tumorgewebe spezifisch zerstören. Meist verwendet für die PDT ist ein aus dem roten Blutfarbstoff Hämin 1 gewonnenes Porphyrin-Gemisch, das aus Hämatoporphyrin 3 und verwandten Porphyrinen besteht. Es wird als „Hämatoporphyrin-Derivat“ (Hpd) bezeichnet. Von aktuellem Interesse ist die Anwendung von Hpd zur Virenzerstörung in Transfusionsblut^[12].

Um die PDT allgemeiner anwenden zu können, sind photosensibilisierende Porphyrine erforderlich, die chemisch

[*] Prof. Dr. B. Franck, Dr. G. Fülling [+], Dipl.-Chem. D. Schröder
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orleansring 23, D-4400 Münster

[+] Derzeitige Adresse: Hoechst AG
D-6000 Frankfurt am Main 80

[**] Neuartige Porphyrinoide, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 7. Mitteilung: K.-H. Schumacher, B. Franck, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1292; *Angew. Chem. Int. Ed.* 28 (1989) 1243.