

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

$1.8^\circ$ ). 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  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{-SnF}]^{[17]}$  (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 Resorcinolmethylether in ein mit einem Teflon-Hahn versehenes dickwandiges Glasrohr gefüllt, und bei  $-196^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr wurden 4.5 g (0.04 mol)  $\text{PF}_5\text{Cl}$  hinzukondensiert. Nach 50 Tagen bei  $70^\circ\text{C}$  filtrierte man, wusch die farblosen Kristalle mit ca. 5 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  und trocknete sie. Man erhielt 81 mg 1 vom Schmelzpunkt  $224\text{--}227^\circ\text{C}$ . Analyse ber. (gef.): C 48.0 (47.5), H 5.4 (5.6). 1 zersetzt sich beim Lösen in  $\text{CDCl}_3$  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. B15* (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  $\text{P}_4$ -Ring in *trans*-konfigurierten Derivaten von  $[\text{P}_4\text{R}_6]^{2+}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) planar sein sollte. Außerdem wurde die Rautenform des  $\text{P}_4$ -Ringes bestätigt. Die Werte der Bindungswärmen für höher substituierte Spezies wie  $[\text{P}_4\text{H}_7]^{3+}$  oder  $[\text{P}_4\text{H}_8]^{4+}$  ( $[\text{P}_4\text{H}_8]^{2+}$  469;  $[\text{P}_4\text{H}_7]^{3+}$  907;  $[\text{P}_4\text{H}_8]^{4+}$  1454 kcal mol $^{-1}$ ) lassen deren Existenz unwahrscheinlich 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.  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $22^\circ\text{C}$ ,  $\text{CHD}_2\text{CN}$  als Standard,  $\delta = 1.93$ ): zwei Signalsätze a/b (Verhältnis 2:1); Satz a:  $\delta = 7.34$  (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.4$  Hz; H-4,10), 6.71 (dt,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.4$ ,  $^4J(\text{P},\text{H}) = 3.0$  Hz; H-3,9\*), 6.17 (dt,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.4$ ,  $^4J(\text{P},\text{H}) = 2.8$  Hz; H-5,11\*), 4.15 und 3.18 (beide s;  $\text{OCH}_3$ ); Satz b:  $\delta = 7.40$  (tt,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.4$ ,  $^5J(\text{P},\text{H}) = 1.6$  Hz; H-16), 6.85 (m; H-15\*\*), 5.98 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.4$  Hz; H-17\*\*), 4.18 und 2.91 (beide s;  $\text{OCH}_3$ );  $\delta = 0.62$  (s; Satelliten mit  $^3J(\text{Sn},\text{H}) = 67.8$  ( $^{117}\text{Sn}$ ) und 70.9 Hz ( $^{119}\text{Sn}$ );  $\text{SnCH}_3$ ).  $^1\text{H}$ -Zuordnungen durch  $^{31}\text{P}$ -Entkopplung und H,H-COSY [20].  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$  als Standard,  $\delta = 1.3$ ): Satz a:  $\delta = 136.7$  (s; C-4,10), 106.1 (t,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 3.7$  Hz; C-3,9\*), 104.2 (t,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 3.2$  Hz; C-5,11\*), 56.6 und 56.5 (beide s;  $\text{OCH}_3$ ); Satz b:  $\delta = 137.7$  (t,  $^4J(\text{P},\text{C}) = 2.0$  Hz; C-16), 105.7 (t,  $^3J(\text{P},\text{C}) \approx 1.5$  Hz; C-15\*\*), 104.6 (t,  $^3J(\text{P},\text{C}) \approx 1.5$  Hz; C-17\*\*), 57.6 und 55.9 (beide s;  $\text{OCH}_3$ ); Signale bei  $\delta = 162\text{--}161$  für C-2,6,8,12 und C-14,18 nicht sicher zuzuord-

nen; Resonanzen für C-1,7 und C-13 nicht beobachtet;  $\delta = 6.6$  (s;  $\text{SnCH}_3$ ). Die tripletartigen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale sind X-Teile von  $\text{AA}'\text{B}_2\text{X}$ -Spinsystemen. Simulation ergibt  $^3J(\text{P}_A,\text{P}_A) > 25$  Hz. Die Linienabstände in diesen Triplets betragen die Hälfte der oben angeführten  $^3J(\text{P},\text{H})$  und  $^3J(\text{P},\text{C})$ -Werte. Die für das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum angegebenen Multiplizitäten beziehen sich nur auf die Aufspaltungen durch  $^{31}\text{P}$ .

- [11]  $^{31}\text{P}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Spektrum mit  $\delta_A = 41.19$  und  $\delta_B = 2.17$ .  $|J_{AB}| = 287.0$  Hz; iterativ analysiert, Fehler zwischen berechneten und beobachteten Übergängen 0.03 Hz, alle Linien zugeordnet.
- [12] Massenspektren ( $\text{Ar} = 2,6\text{-Dimethoxyphenyl}$ ): EI-Massenspektrum (70 eV;  $175^\circ\text{C}$ ):  $\text{Ar}_3\text{P}_3^+$  778 (1%);  $[\text{Ar}_3\text{P}_3 - \text{H}]^+$  777 (2%);  $\text{Ar}_4\text{P}_2^+$  610 (8%);  $\text{Ar}_3\text{P}_2^+$  473 (98%);  $[\text{Ar}_3\text{P}_2 - \text{Me}]^+$  458 (78%);  $\text{Ar}_2\text{P}^+$  305 (95%);  $[\text{SnMe}_3\text{F} + \text{H}]^+$  185 (34%); FD(+)-Massenspektrum (als Lösung in  $\text{CH}_3\text{CN}$  auf den Emitter aufgetragen):  $[\text{Ar}_6\text{P}_4 - \text{Me}]^+$  931 (20%);  $\text{Ar}_3\text{P}_3^+$  778 (100%);  $\text{Ar}_4\text{P}_2^+$  610 (10%);  $\text{Ar}_5\text{P}^+$  473 (1%).
- [13] Kristalle aus Reaktionsmischung erhalten.  $a = 1073.52(10)$ ,  $b = 1379.26(8)$ ,  $c = 2184.55(13)$  pm,  $\beta = 94.27(2)^\circ$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.39$  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  $[\text{Me}_3\text{SnF}_2]^+$  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. Vallé, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) 11.
- [19] H. J. Kroth, H. Schumann, H. G. Kuivila, C. D. Schaeffer, J. J. Zuckerman, *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,  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  und  $\text{PF}_6^-$  NMR-spektroskopisch ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) 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 Tumorthherapie eingesetzt $^{[1]}$ . 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. Meistverwendet 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 $^{[2]}$ .

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.

einheitlich, gut zugänglich und den natürlichen Porphyrinen strukturverwandt sind. Ferner sollten sie den Organismus nach der Therapie rasch wieder verlassen, was durch bessere Wasserlöslichkeit der Porphyrine begünstigt werden könnte.

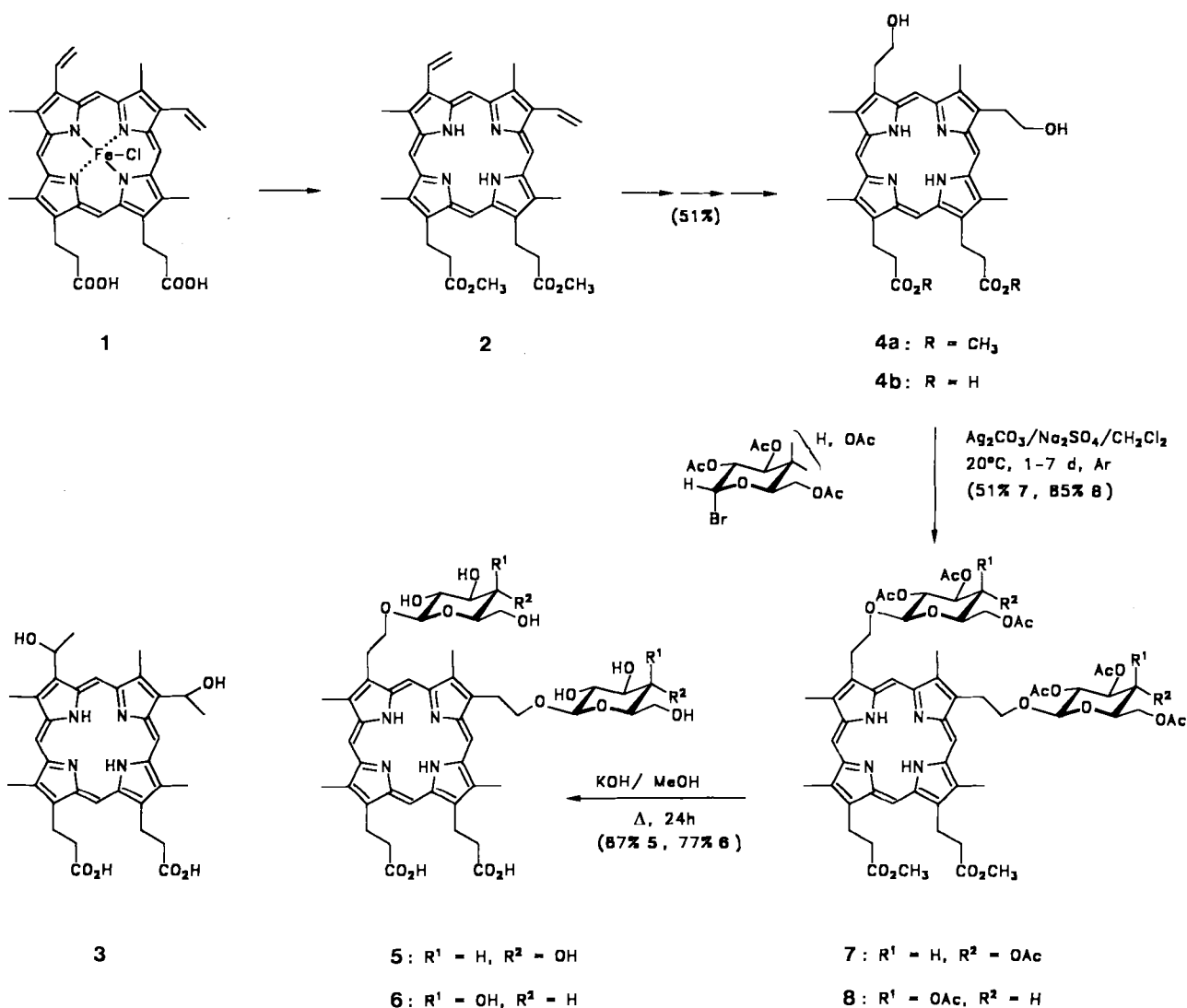
Wir berichten hier über die erstmalige Synthese von Porphyrindiglycosiden, die sich durch hervorragende Wasserlöslichkeit auszeichnen und wirksame Photosensibilisatoren sind. Es handelt sich dabei um das Diglucosid **5** und das Digalactosid **6** des Isohämatoporphyrins **4b**.

**4b** ist im Gegensatz zu Hämatoporphyrin **3** und Hpd dank seiner primären Hydroxygruppen stabil sowie chemisch und sterisch einheitlich. Sein Dimethylester **4a** ließ sich nach Kenner et al.<sup>[3]</sup> aus Protoporphyrindimethylester **2** in drei Schritten gewinnen (51 % Gesamtausbeute). Mit unpolarem Lösungsmittel, festem, oberflächenaktivem Silberkatalysator und nachbargruppenaktiven Acetylgruppen waren bei den *O*-Glycosidierungen die Bedingungen für eine diastereoselektive, stabile  $\beta$ -Verknüpfung gegeben (Schema 1).

Die  $\beta$ -Konfiguration an den glycosidischen C-Atomen ist eindeutig belegt durch Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale ( $\text{CDCl}_3$ ) von C1 und C5 in den Zuckerteilen von **7** und **8** mit denen der acetylierten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylglycoside von D-Glucose und D-Galactose<sup>[6]</sup>.

Zur Überführung in die wasserlöslichen, freien Diglycoside **5** und **6** wurden die Octaacetylporphyrindiglycoside **7** bzw. **8** alkalisch verseift, wobei zur Spaltung der Methoxycarbonylgruppen gemäß DC-Kontrolle 24 h mit KOH/wäßrigem MeOH unter Rückfluß erhitzt werden mußte (87 bzw. 77% Ausbeute). Wie diese Bedingungen zeigen, sind das Bis-(D-glucosyl)isohämatoporphyrin **5** und das Bis-(D-galactosyl)isohämatoporphyrin **6** außerordentlich stabil.

Mit der für ein Porphyrin-Derivat ungewöhnlich guten Wasserlöslichkeit von 4% bietet das Diglucosid **5** gute Voraussetzungen für physiologische Untersuchungen. Ähnlich gut wasserlöslich ist das Digalactosid **6**. Die beiden Isohämatoporphyrindiglycoside **5** und **6** sind aus dem wohlfeilen Hä-



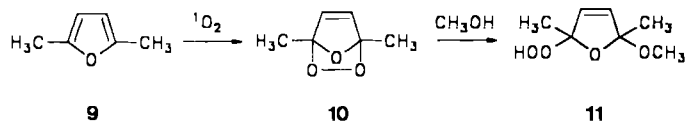
Schema 1. Synthese der Isohämatoporphyrindiglycoside **5** und **6** aus Isohämatoporphyrindimethylester **4a** [4].

Die unter DC-Kontrolle bei Raumtemperatur durchgeführte Glycosidierung mit  $\alpha$ -D-Acetobromglucose oder  $\alpha$ -D-Acetobromgalactose erforderte je nach der Qualität des frisch hergestellten Silbercarbonats<sup>[5]</sup> 1–7 d. Säulenchromatographie mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :MeOH = 50:1 an Kieselgel ergab das Octaacetylporphyrindiglucosid **7** (Fp = 118 °C) bzw. das digalactosid **8** (Fp = 100 °C) in 51 bzw. 85% Ausbeute<sup>[4]</sup>.

min **1** in sechsstufigen Synthesen (Gesamtausbeuten von 16 bzw. 23%) vergleichsweise gut zugänglich. Mit den Verbindungen **5–8** stehen Derivate eines Porphyrin-Naturstoffs zur Verfügung, die einen weiten Bereich von Verteilungskoeffizienten und Membranwechselwirkungen abdecken.

Im Hinblick auf medizinische Anwendungen der Isohämatoporphyrindiglycoside **5–8** war es wichtig zu wissen, ob

die Anbindung polarer Zucker die Photosensibilisator-Wirkung beeinträchtigt. Insbesondere interessierte, ob sich Singulett-Sauerstoff bildet, der mit der Tumorchemmwirkung von HpD in Zusammenhang gebracht wird<sup>[7]</sup>. Zur vergleichenden, quantitativen Bestimmung von  $^1\text{O}_2$  hat sich die Abfangreaktion mit 2,5-Dimethylfuran **9**<sup>[8]</sup> unter Standardbedingungen bewährt<sup>[9]</sup>.



Die Ergebnisse von Tabelle 1 zeigen, daß die neuen Porphyrindiglycoside **5–8** wirksame Photosensibilisatoren sind. Jedes produziert in 20 min etwa die hundertfache Menge an chemisch umgesetztem  $^1\text{O}_2$ . Sie stehen damit dem bekannten Photosensibilisator Bengalrosa kaum nach.

Tabelle 1. Vergleich der  $^1\text{O}_2$ -Bildung unter Standard-Bedingungen: 2,5-Dimethylfuran **9** als Abfangreagens, quantitative Bestimmung des nach Methanolyse gebildeten, kristallisierten Hydroperoxids **11**. Ca. 0.005 mmol Photosensibilisator und 1.44 g (15 mmol) **9** in 160 mL Benzol:MeOH 3:1, Bestrahlung mit einer 150 Watt-Halogenlampe unter Durchleiten von  $\text{O}_2$  (20 min, 0 °C).

Sensibilisator [mg]	Ausbeute an <b>11</b> bezogen auf <b>9</b> [%]
3.0 Isohämatoporphyrindimethylester <b>4a</b>	18
3.0 Hämatoporphyrin <b>3</b>	30
4.8 Octaacetylporphyrindiglycosid <b>7</b>	46
4.6 Octaacetylporphyrindigalactosid <b>8</b>	19
4.1 Isohämatoporphyrindiglycosid <b>5</b>	22
4.4 Isohämatoporphyrindigalactosid <b>6</b>	28
5.4 Bengalrosa	50
Blindversuch ohne Sensibilisator	

Eingehende Untersuchungen über die photophysikalischen Eigenschaften des Isohämatoporphyrindiglycosids **5** und vinyloger Porphyrinoide<sup>[10, 11]</sup> werden demnächst an anderer Stelle mitgeteilt<sup>[12]</sup>.

#### Arbeitsvorschriften<sup>[4]</sup>

**7:** Unter Argon gab man zu einer Lösung von 172 mg (0.27 mmol) Isohämatoporphyrindimethylester **4a** in 250 mL entgastem wasserfreiem Dichlormethan 1.6 g (3.9 mmol)  $\alpha$ -D-Acetobromglucose, 3 g Natriumsulfat sowie 1.6 g frisch hergestelltes Silbercarbonat [5] und rührte unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur 24 h (DC-Kontrolle, Chloroform:Methanol 50:1, Kieselgel-DC-Karten F<sub>254</sub>, Merck). Danach wurde über Celite filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Säulenchromatographie des Rückstands an 200 g Kieselgel (Merck, Korngröße 0.063–0.2 mm) mit Chloroform ergab 180 mg (51 %) roten, mikrokristallinen Octaacetylisohämatoporphyrindiglycosiddimethylester **7**, Fp = 118 °C.

EL-MS:  $m/z$  1287 (100%,  $M^+$ ), 1200 (6,  $M^+$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 927 (60,  $M^+$ -CH<sub>2</sub>O-Glucoseacetat); UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (log $\epsilon$ ) = 400 (5.25), 499 (4.15), 533 (3.98), 568 (3.80) 595 (3.11), 622 nm (3.64);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -3.84 (s, 2H; NH), 9.99, 10.01, 10.08, 10.10 (4s, je 1H; meso-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.47 MHz, breitbandgekoppelt, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.67, 11.75, 11.84 (Pyrrol-CH<sub>3</sub>), 19.44, 19.52, 20.46, 20.51, 20.65 (Acetyl-CH<sub>3</sub>), 51.70 (Ester-CH<sub>3</sub>), 61.99 (Glu-C6), 68.44 (Glu-C4), 71.06 (Glu-C2), 71.96 (Glu-C5), 72.87 (Glu-C3), 101.23 (Glu-C1), 96.41, 96.63, 96.75, 96.90 (meso-C).

**8** wurde analog synthetisiert.

**5:** 51 mg (0.04 mmol) **7** wurden in einer Lösung von 80 mg Kaliumhydroxyd in 75 mL Methanol und 6 mL destilliertem Wasser 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend neutralisierte man die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung mit Essigsäure, dampfte im Vakuum ein und gab den öligen Rückstand mit einer 10 mL-Spritze auf eine SEP-PAK-C<sub>18</sub>-Kartusche (Waters, Part. No. 51910), die zuvor mit Methanol, dann mit Wasser gespült worden war. Auf der Kartusche wurde das Porphyrindiglycosid **5** vollständig adsorbiert und zurückgehalten, so daß es durch Waschen mit destilliertem Wasser von anorganischen Bestandteilen befreit und danach mit Methanol eluiert werden konnte. Eindampfen des Eluats ergab 32 mg (87 %) rotes **5**, Fp = 180 °C.

FD-MS:  $m/z$  923 (100%,  $M^+$ ); UV/VIS (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  (log $\epsilon$ ) = 396 (5.00), 498 (3.77), 532 (3.62), 569 (3.46), 620 nm (3.26);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, Lösung nach der SEP-PAK-Kartuschenmethode hergestellt, siehe oben):  $\delta$  = -4.0 (s, 2H; NH), 9.92, 10.01, 10.07, 10.10 (4s; meso-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.47 MHz, breitbandgekoppelt, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 9.2 (Pyrrol-CH<sub>3</sub>), 61.0, 61.1 (Glu-C6), 69.7, 69.9 (Glu-C4), 73.5 (Glu-C2), 76.1, 76.2 (Glu-C3, Glu-C5), 95 (br., meso-C), 102.1, 102.8 (Glu-C1), 179 (COOH).

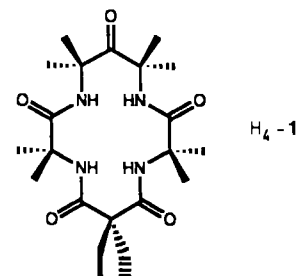
Eingegangen am 6. Juni 1989 [Z 3378]

- [1] T. J. Dougherty, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. Ser. 5*, Vol. 997 (1988) 2–7; A. Andreoni, R. Cubeddu (Hrsg.): *Porphyrins in Tumor Therapy*, Plenum Press, New York 1984.
- [2] J. L. Matthews, J. T. Newman, F. Sogandares-Bernal, M. M. Judy, H. Skiles, J. E. Leveson, A. J. Marengo-Rove, T. C. Chanh, *Transfusion (Philadelphia)* 28 (1988) 81–83.
- [3] G. W. Kenner, S. W. McCombie, K. M. Smith, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 1329–1338.
- [4] Die neuen Verbindungen **5–8** wurden durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten vollständig charakterisiert.
- [5] C. M. McCloskey, G. H. Coleman, *Org. Synth. Coll. Vol. 3* (1955) 435.
- [6] K. Bock, H. Thorgerson in G. A. Webb (Hrsg.): *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 13 (1982) 2–57.
- [7] K. R. Weishaupt, L. J. Gomer, T. J. Dougherty, *Cancer Res.* 36 (1976) 2326–2329.
- [8] C. S. Foote, M. T. Wuesthoff, S. Wexler, J. G. Burstain, R. Denny, G. O. Schenck, K.-H. Schulte-Eltz, *Tetrahedron* 23 (1967) 2583–2599.
- [9] B. Franck, M. Dust, A. Stange, P. P. Hoppe, *Naturwissenschaften* 69 (1982) 401–402.
- [10] M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1107–1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1100–1101; c) B. Franck, M. Gosmann, G. Knübel, DOS 3635820 (28. April 1988) BASF AG; *Chem. Abstr.* 109 (1988) 94748 u.
- [11] G. Knübel, B. Franck, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1203–1204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1170–1172.

## Eine nichtplanare Amidgruppe im Liganden des ersten makrocyclischen, quadratisch-planaren Cobalt(III)-Komplexes\*\*

Von Terrence J. Collins\* und Erich S. Uffelman

Wir sind dabei, eine Serie oxidationsbeständiger, makrocyclischer Tetraamid-Liganden zu entwickeln, mit denen sich hochoxidierte und/oder stark oxidierende mittlere und späte Übergangsmetallzentren stabilisieren lassen. Ein wichtiges Ziel war der Aufbau von aliphatischen, makrocyclischen Gerüsten. Wir berichten nun, daß der vierfach deprotonierte Makrocyclus H<sub>4</sub>-1 mit Cobalt den ersten makrocyclischen, quadratisch-planaren Cobalt(III)-Komplex bildet<sup>[1]</sup>. Dieser



\* Prof. T. J. Collins [+], E. S. Uffelman [++]  
Department of Chemistry, Carnegie Mellon University  
4400 Fifth Avenue, Pittsburgh, PA 15213 (USA)

[+] T. J. C. ist Dreyfus Teacher-Scholar (1980–1990) und Alfred P. Sloan Research Fellow (1986–1989).

[++] Beurlaubt vom California Institute of Technology

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (Grant CHE-8714720). E. S. U. dankt Sonny Lee und Carla Stehobnick für hilfreiche Diskussionen und der National Science Foundation für eine Predoctoral Fellowship (1984–1987).