

ist. Dieser Befund steht in Einklang mit einer α -Eliminierung von LiCl aus **1** · TMEDA · 2 THF zum entsprechenden Singulett-Vinylidien^[14], bei der aus der C1-Cl1-Bindung das leere p-Orbital und aus der C1-Li1-Bindung das mit zwei Elektronen gefüllte sp-Orbital am Carben-C1-Atom wird (siehe Schema 1, Reaktion (c)). Die Bindungswinkel an C1 lassen auch die bei der Umwandlung **2** → **3** beobachtete Inversion^[13] gut verstehen: analog zu **1** · TMEDA · 2 THF sollte auch im Carbenoid **2** die der Abgangsgruppe Br⁻ gegenüberliegende Seite für das Nucleophil tBuLi besonders gut zugänglich sein.

Für die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung, bei der stets die zur Abgangsgruppe X trans-ständige Arylgruppe Ar¹ wandert^[15] (siehe Schema 1, Reaktion (d)), sind auch die Bindungswinkel am C2-Atom signifikant. Sobiegt sich der zu Cl1 trans-ständige Chlor-substituierte Phenylring etwas zum C1-Atom hin (C1-C2-C9 116.5(6)^o), an das dieser Phenylring nach LiCl-Eliminierung bindet, während der cis-ständige Chlor-substituierte Phenylring dementsprechend vom C1-Atom wegtendiert (C1-C2-C3 129.5(6)^o).

Rechnungen zufolge sollte die stabilste Struktur eines nicht solvatisierten Carbenoids diejenige sein, bei der die C-X-Bindung durch das Li-Atom überbrückt ist^[13]. Dies ist mit Formulierungen in Einklang, wonach die C-X-Bindung leichter gespalten wird, wenn das Li-Atom an X „zieht“^[16, 13]. Wie Abbildung 1 zeigt, ist die C1-Cl1-Bindung in **1** · TMEDA · 2 THF aber nicht durch das Li1-Atom überbrückt (Cl1-Li1 325.4(9) pm), vermutlich weil das Li1-Atom durch TMEDA und durch THF solvatisiert wird. Dem entspricht die lange bekannte größere Stabilität von Carbenoiden in THF gegenüber der in Diethylether, die auf die bessere Solvatisierung von Lithium durch THF zurückgeführt wurde (G. Köbrich^[16b]).

Experimentelles

150 mg (0.53 mmol) 1-Chlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethen wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 1.65 mL THF, 1.1 mL Diethylether und 0.55 mL n-Hexan gelöst und mit 157 mg (1.35 mmol) TMEDA versetzt. Nach Abkühlung auf -78 °C deprotonierte man innerhalb von 30 min unter ständigem Schütteln mit 0.36 mL (0.58 mmol) tBuLi in n-Hexan ($c = 1.6 \text{ mol L}^{-1}$). Dabei entstand eine orange-farbene Lösung, aus der sich nach 10 d bei -78 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle bildeten. Ausbeute: 113 mg (39 %). Die Montage der Einkristalle erfolgte auf einem Glasfaden mit Siliconfett in einem kalten Stickstoffstrom (-90 °C). Dies entspricht einer von E. Hahn^[16a] modifizierten Methode von M. Veith und H. Bärninghausen^[16b].

Eingegangen am 22. Dezember 1992 [Z 5767]

- [1] Die Bezeichnung Carbenoid wurde von G. L. Closs, R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4042–4053 geprägt; Übersichten: a) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1–10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1; b) G. Köbrich, *ibid.* **1967**, *79*, 15–27 bzw. **1967**, *6*, 41; c) G. Köbrich, *ibid.* **1972**, *84*, 557–596 bzw. **1972**, *11*, 473; d) H. Siegel, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *106*, 55–78.
- [2] a) H. Siegel, K. Hiltbrunner, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 845–846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 785; b) D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *ibid.* **1979**, *91*, 844–845 bzw. **1979**, *18*, 784; c) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2046–2053; d) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *ibid.* **1983**, *66*, 308–337.
- [3] a) T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 883–884; b) T. Clark, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4963–4966; c) T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7747–7748, zit. Lit.; d) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *ibid.* **1984**, *106*, 6467–6475, zit. Lit.; siehe auch B. Wang, C. Deng, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *147*, 99–104 sowie B. Wang, C. Deng, L. Xu, T. Tao, *ibid.* **1989**, *161*, 388–392.
- [4] a) Wie wir kürzlich zeigen konnten, sind auch α -Sauerstoff-substituierte Organolithiumverbindungen („ α -lithiierte Ether“) Carbenoide („Li-OR-Carbenoide“). Dementsprechend beobachtet man C-O-Bindungsverlängerung, Reaktion mit Nucleophilen R-Li und Tieffeldverschiebung des Signals des carbenoiden ¹³C-Atoms: a) G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J. C. W. Lohrenz, C. Thümmler, W. Koch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2265–2273; b) G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *ibid.* **1993**, *126*, im Druck.

- [5] Kristallographische Daten für **1** · TMEDA · 2 THF ($C_{28}H_{40}LiN_2O_2Cl_3$, $M = 549.9$): monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1273.4(6)$, $b = 1516.0(4)$, $c = 1654.0(6)$ pm, $\beta = 106.67(2)$ ^o, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.194 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 3.25 \text{ cm}^{-1}$. Vermessung des bei 183 K montierten Kristalls ($1 \times 0.3 \times 0.4$ mm) auf einem Siemens-P4-Diffraktometer (MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator, $T = 158 \text{ K}$); 6791 gemessene Reflexe, davon 5360 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0590$), 2927 mit $F > 4\sigma(F)$ wurden als beobachtet angesehen. Lösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung im Siemens-SHELXTL-Plus(VMS)-Programmsystem, $R = 0.0919$, $wR = 0.0695$ ($w = 1/\sigma^2(F)$), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf berechneten Positionen mit in Gruppen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren. Das freie THF-Molekül und der TMEDA-Ligand sind sicherlich fehlgeordnet (hohe Temperaturfaktoren, ungewöhnliche Bindungsabstände). Fehlordnungsmodelle führten jedoch zu einer Verschlechterung der R -Werte und der Standardabweichungen. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-VAX II und einer VAX 6000-420 durchgeführt [6–8]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400037, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] SHELXTL-PLUS (VMS), Release 4.21, Siemens Analytical Instruments Inc., Madison, **1990**.
- [7] A. L. Spek, PLATON 92; Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures, Utrecht, **1992**.
- [8] E. Keller, SCHAKAL-88B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg, **1988**.
- [9] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor in *International Tables for Crystallography, Vol. C*. (Hrsg.: A. J. C. Wilson), Kluwer, Boston, **1992**, S. 696.
- [10] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624.
- [11] G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 286–306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 277–297.
- [12] Bei einer (Iodomethyl)-Zinkverbindung ist die C-I-Bindung nicht verlängert: S. E. Denmark, J. P. Edwards, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 723–725.
- [13] a) M. Duraisamy, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5035–5037; b) M. Topolski, M. Duraisamy, J. Rachon, J. Gawronski, K. Gawronski, V. Goedken, H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 546–555.
- [14] a) P. J. Stang in *Carbene (Carbenoide), Methoden der Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th Ed. 1952–1989, Band E 19b, Teilband 1, S. 84–165; b) P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 348–354, zit. Lit. c) *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 383–405, zit. Lit.
- [15] a) A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3293–3296; b) D. Y. Curtin, E. W. Flynn, R. F. Nystrom, *ibid.* **1958**, *80*, 4599–4601; c) G. Köbrich, H. Trapp, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 680–688.
- [16] a) E. Hahn, Freie Universität Berlin, persönliche Mitteilung; b) M. Veith, H. Bärninghausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1806–1813.

Bildung molekularer Bänder durch Wasserstoffbrücken an der Gas-Wasser-Grenzfläche: molekulare Erkennung und quantitative Hydrolyse von Barbitursäurelipiden

Von Ramesh Ahuja, Pier-Lorenzo Caruso, Dietmar Möbius*, Wolfgang Paulus, Helmut Ringsdorf* und Gerald Wildburg

Molekulare Erkennung und Organisation sind Voraussetzung für nahezu alle Prozesse an der Zellmembran. Neben ionischen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie sterischen Effekten spielen Wasserstoffbrücken hierbei eine entscheidende Rolle. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, diese spezifischen Wechselwirkungen auch auf Modellsysteme zu übertragen, wobei z.B. Nucleolipide^[11], Diaminotriazinlipide^[12], die Kempische Säure^[13], Guanidinium-

[*] Prof. Dr. D. Möbius, R. Ahuja, P.-L. Caruso
Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie
Am Faßberg, D-37077 Göttingen-Nikolausberg
Telefax: Int. + 49/51/201-466
Prof. Dr. H. Ringsdorf, W. Paulus, G. Wildburg
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-55128 Mainz
Telefax: Int. + 49/6131/39-3145

lipide^[4] und amphiphile Azakronenverbindungen^[5] verwendet wurden. Das hier zu diskutierende Modellsystem, basierend auf der Bandstrukturbildung durch intermolekulare Wasserstoffbrücken in nichtwässrigen Medien von Lehn et al.^[6a] und Whitesides et al.^[6b], beschreibt eine erkennungs- und orientierungsinduzierte Reaktion an der Gas-Wasser-Grenzfläche. Diese beruht auf der Wechselwirkung der Barbitursäurelipide **1** und **2** mit wasserstoffbrückenbildenden komplementären Substraten wie 2,4,6-Triaminopyrimidin (TAP), Melamin und Harnstoff, wie in Abbildung 1 schematisch gezeigt.

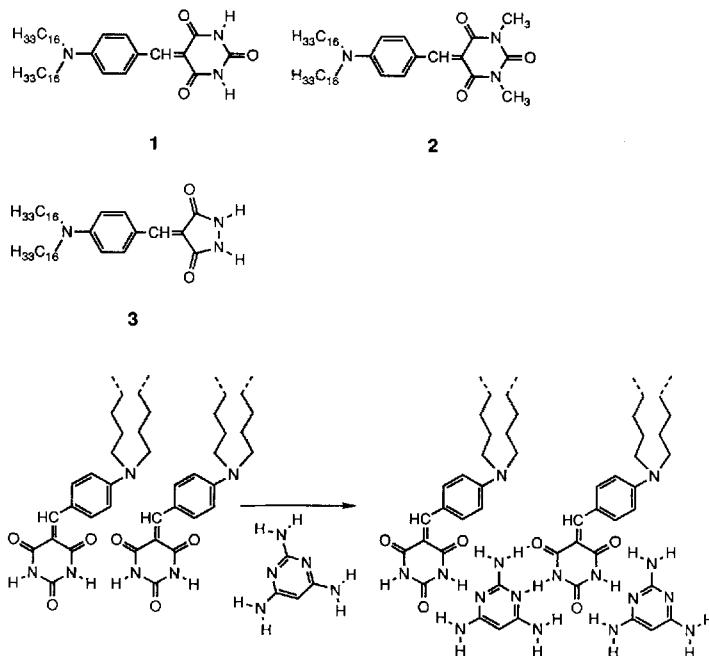


Abbildung 1. Rezeptorlipide **1**–**3** und schematische Darstellung der Bandstrukturbildung des Barbitursäurelipids **1** mit 2,4,6-Triaminopyrimidin (TAP) an der Gas-Wasser-Grenzfläche.

Die Erkennungsreaktion der Substrate mit den Barbitursäurelipiden an der Gas-Wasser-Grenzfläche wurde durch Messung von Druck-Flächen-Isothermen^[7], durch Brewster-Winkel-Mikroskopie^[7] und besonders durch UV/VIS-Reflektionsspektroskopie^[8] untersucht. Die letztgenannte Methode ist besonders geeignet, da die Detektion der Erkennungsreaktion hierbei auf dem Verschwinden der Aggregatbande beruht, die ein Maß für die Wechselwirkung der Lipidchromophore in der Monoschicht ist und in Lösung nicht auftritt. Der Phasenzustand der Monoschicht spielt für die Erkennungsreaktion eine wichtige Rolle. Die Insertion von TAP unter Bildung der Bandstruktur geschieht nur dann, wenn das Lipid in der flüssigkalorischen Phase vorliegt, d.h. für die Lipide **1**–**3** oberhalb 23 °C. Unterhalb dieser Temperatur, d.h. im festanalogen Zustand, ändern sich die Reflektionsspektren nicht, da keine Insertion von TAP in die Monoschicht stattfindet. Alle Monoschichtexperimente, deren Ergebnisse hier präsentiert werden, wurden bei 25 °C bei gleicher Fläche und gleichem Druck durchgeführt.

Auf TAP-freier Wasser- und 10⁻⁴ molarer HCl-Subphase ändern sich die Reflektionsspektren nicht, und die Monoschicht ist 17 h stabil. Im Gegensatz dazu beobachtet man auf TAP-haltiger Subphase bei pH = 3 das Verschwinden der Aggregatbande bei 430 nm innerhalb von 4 h (Abb. 2a). Hierbei handelt es sich um einen uniformen und definierten Insertionsprozeß von TAP in die Monoschicht, wie die drei isosbestischen Punkte bei 360, 486 und 544 nm andeuten.

Verfolgt man hingegen die Insertion von TAP in die Monoschicht von Lipid **1** bei pH 6.5, so beobachtet man einen weiteren, zweiten Prozeß: Eine hydrolytische Spaltung der C-C-Doppelbindung des Chromophors (Abb. 2b). Dies führt zur Bildung des entsprechenden Aldehyds ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$) und der Barbitursäure. Hierbei treten ebenfalls zwei isosbestische Punkte bei 298 nm und 384 nm auf, was erneut für einen uniformen und definierten Reaktionsverlauf spricht. Der Barbitursäurekopf des Lipids ist nach 4 h unter Rückbildung des Aldehyds quantitativ abgespalten. Besonders bemerkenswert ist hierbei die Tatsache, daß eine Hydrolyse auf 10⁻⁴ molarer NaOH-Subphase (pH 10) nach 4 h erst am Anfang steht (Abb. 2c). Der direkte Vergleich ergibt, daß die TAP-katalysierte Hydrolyse des Chromophors bei pH 6.5 vierzehn mal so schnell ist wie die reine Hydroxid-Ionen-Addition an die C-C-Doppelbindung bei pH 10.

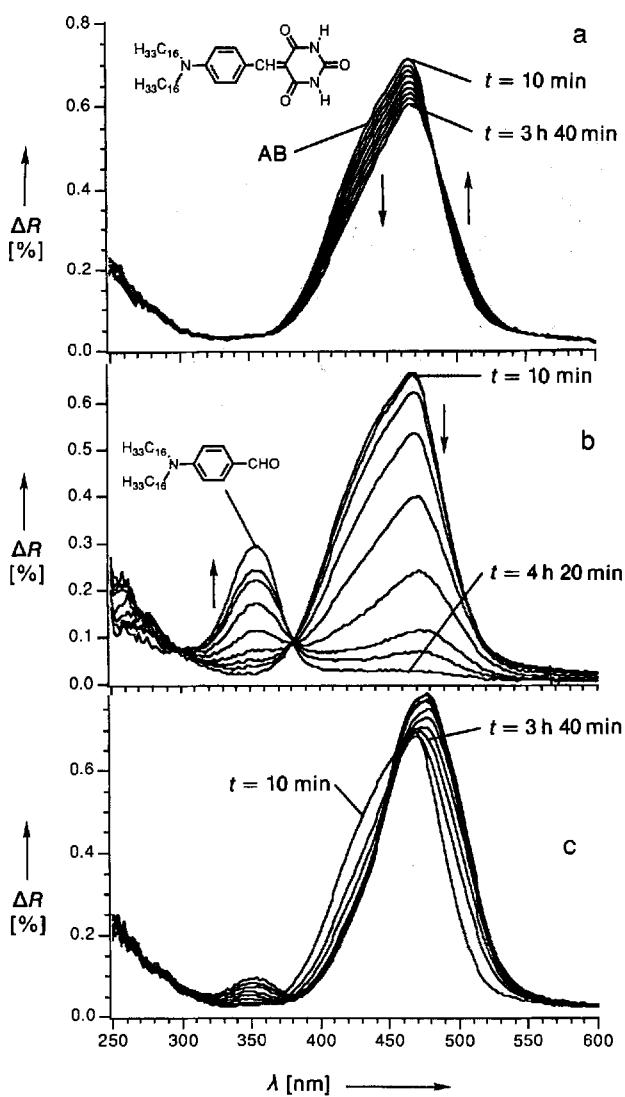


Abbildung 2. UV/VIS-Reflektionsspektren des Barbitursäurelipids **1** an der Gas-Wasser-Grenzfläche. R = Reflektion. a) Auf einer HCl-haltigen, 10⁻⁴ molaren TAP-Subphase bei pH 3 (Verschwinden der Aggregatbande (AB) bei 430 nm, keine Hydrolyse); b) auf 10⁻⁴ molarer TAP-Subphase (pH 6.5); schnelle erkennungsinduzierte Hydrolyse des Barbitursäurelipids **1**; c) auf 10⁻⁴ molarer NaOH-Subphase (pH 10); langsame basische Hydrolyse des Barbitursäurelipids **1**.

Der erste Schritt eines möglichen Mechanismus dieser an eine Enzymreaktion erinnernden Erhöhung der Geschwindigkeit der Doppelbindungsspaltung ist schematisch in Abbildung 3a dargestellt und in Abbildung 3b im Kalottenmo-

dell veranschaulicht. Dabei greift Wasser, das sich in einer hydrophoben Umgebung befindet und daher besonders nucleophil ist, die Doppelbindung an. Die hohe Aktivität des Wassers erklärt sich also aus der erkennungsinduzierten Orientierung: Hierbei kommt es einerseits zur Aktivierung der C-C-Doppelbindung durch Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken zwischen den benachbarten Carbonylgruppen und TAP, und andererseits werden dadurch hydrophobe Taschen an der Gas-Wasser-Grenzfläche gebildet.

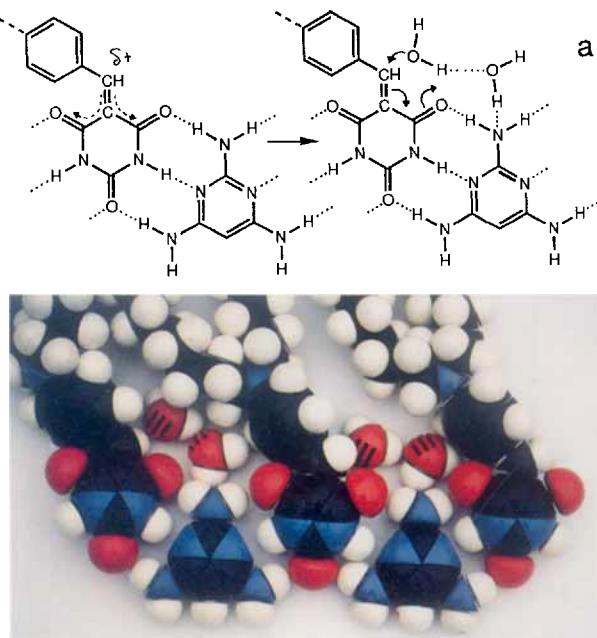


Abb. 3. Addition von Wasser an die aktivierte C-C-Doppelbindung des Chromophors von Lipid 1. a) Polarisation der Doppelbindung und nucleophile Addition von Wasser. b) Kalottenmodell der Bandstruktur mit Wassermolekülen in den hydrophoben Bereichen zwischen den Lipiden an der Gas-Wasser-Grenzfläche.

Dieser Mechanismusvorschlag einer erkennungs- und orientierungsinduzierten C=C-Spaltungsreaktion (Retro-Knoevenagel-Reaktion) läßt sich durch eine Reihe weiterer Experimente stützen. Verwendet man Melamin ($pK_B = 8.9$) statt TAP ($pK_B = 7.2$) als Substrat, so verläuft die Insertion gleich schnell (Verschwinden der Aggregatbande), die Hydrolysereaktion jedoch ca. neunmal langsamer. Dies ist auf eine geringere Aktivierung der C-C-Doppelbindung zurückzuführen, da die Wasserstoffbrückenbindungen des weniger basischen Melamins zu den Carbonylgruppen in Nachbarschaft der Doppelbindung schwächer sind. Die Bedeutung der Wasserstoffbrückenbildung und die damit verbundene Beschleunigung der Retro-Knoevenagel-Reaktion läßt sich durch Verwendung von Harnstoff als Substrat in der Subphase demonstrieren.

Abbildung 4 zeigt schematisch die Insertion von Harnstoffmolekülen in die Monoschicht unter Bildung molekulärer Bänder durch Wasserstoffbrücken. Die Reflektionsspektren zeigen einen analogen Verlauf wie bei Abbildung 2a, nämlich das Verschwinden der Aggregatbande (erneut drei isosbestische Punkte). In diesem Experiment kommt es selbst bei einem pH-Wert von 5.5 nicht zur Hydrolyse, da die der Doppelbindung benachbarten Carbonylgruppen nicht über Wasserstoffbrücken aktiviert werden.

Der Beweis, daß Insertion und Spaltungsreaktion über die Bildung einer Bandstruktur an der Gas-Wasser-Grenzfläche verläuft, läßt sich durch Cospreitexperimente^[9] mit Barbitursäurelipid und TAP in verschiedenen Mischungsverhältnissen erbringen. In Abbildung 5 ist oben die Hydrolysesreaktion für eine 3:1-Mischung wiedergegeben.

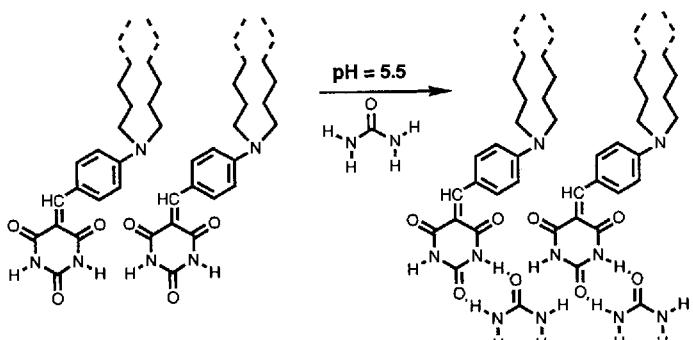


Abb. 4. Schematische Darstellung der Insertion von Harnstoff in die Monoschicht von Lipid 1 und Bildung einer Bandstruktur.

nissen erbringen. In Abbildung 5 ist oben die Hydrolysesreaktion für eine 3:1-Mischung wiedergegeben.

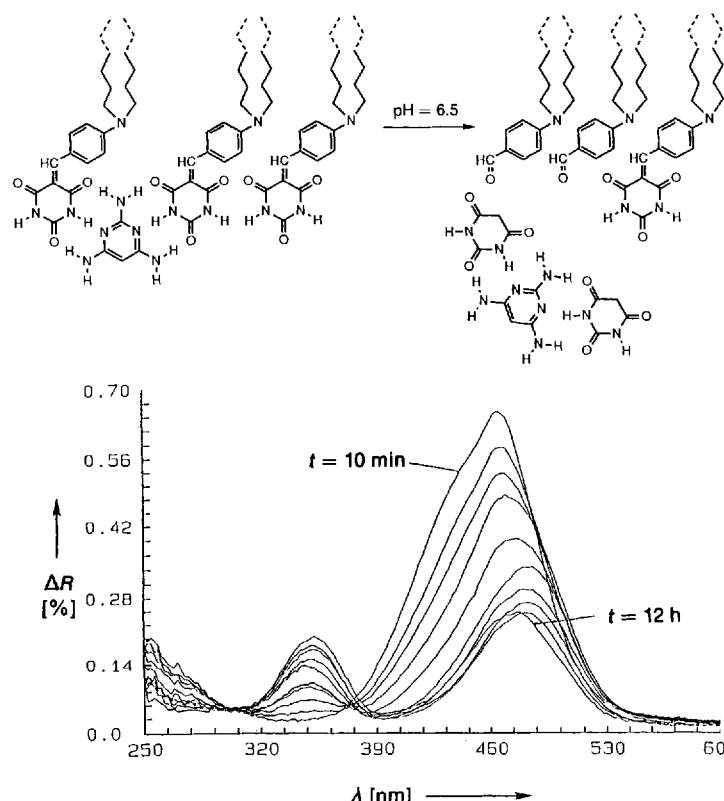


Abb. 5. UV/VIS-Reflektionsspektren, aufgenommen während der partiellen Hydrolyse einer 3:1-Mischung von Lipid 1 und TAP und schematische Darstellung eines 2:1-Komplexes aus Lipid 1 und TAP; Rückbildung der Aggregatbande nach Beendigung der Hydrolyse (vgl. Abb. 2a).

Drei Punkte sind hierbei hervorzuheben: Die Hydrolyse ist langsamer als bei einer 1:1-Mischung (12 h statt 3 h), die Reaktion kommt nach Spaltung von zwei Dritteln der Lipidmoleküle zum Stillstand, und die Aggregatbande des Barbitursäurelipids bildet sich zurück. Für die 2:1-Mischung von Lipid 1 und TAP ist zwar eine quantitative Spaltung zu beobachten, aber die Reaktion verläuft ebenfalls viel langsamer als bei der 1:1-Mischung. Dies bedeutet, daß TAP zu jeweils zwei Lipidmolekülen Wasserstoffbrücken bildet (Beweis der Insertion), aber nur bei Vorliegen einer Bandstruktur (1:1-Mischung) schnell reagiert; die 2:1-Komplexe (2:1- und 3:1-Mischung) reagieren langsamer, da hier nur eine einseitige Aktivierung der Doppelbindung pro Barbitursäurechromophor erfolgt. Die Rückbildung der Aggregatbande bei dem Experiment mit der 3:1-Mischung nach Ablauf der Reak-

tion (Spektrum nach 3 h 40 min) ist ein weiterer Hinweis darauf, daß das Aufbrechen der Lipidaggregate nur durch die TAP-Insertion verursacht wird.

Die Bedeutung der Paßform für die Erkennungsreaktion und die anschließende Hydrolyse kann durch Variation des Barbitursäure-„Rezeptors“ (Methylierung der Pyrimidinstickstoffatome; Lipid **2**) gezeigt werden. TAP wird bei pH 3 in die Monoschicht von Lipid **2** bedeutend langsamer inseriert als in die von Lipid **1** (langsam Verschwinden der Aggregatbande). Die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Lipid **2** auf TAP-haltiger Subphase bei pH 6.5 ist an die Insertionsgeschwindigkeit gekoppelt (Abb. 6). Die Aggregatbande bleibt bis zum Ende der Hydrolyse erhalten.

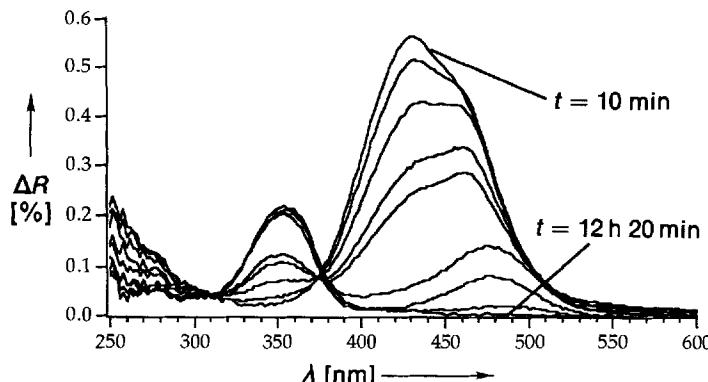


Abb. 6. UV/VIS-Reflektionsspektren von Lipid **2** auf 10^{-4} molarer TAP-Subphase bei pH 6.5. Langsame Insertion (langsam Verschwinden der Aggregatbande) gefolgt von hydrolytischer Spaltung der C-C-Doppelbindung (vgl. Abb. 2b).

Dieses Experiment unterstreicht besonders die Bedeutung der Organisation der Lipide an der Gas-Wasser-Grenzfläche; Lipid **2** bildet mit TAP in CDCl_3 -Lösung nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektren keine Assoziate^[19], jedoch an der Gas-Wasser-Grenzfläche, obwohl in diesem Fall das System von einem aprotischen in ein protisches Lösungsmittel übertragen wurde. Die Vororientierung der Erkennungsstruktur durch die Lipidmonoschicht sorgt dafür, daß der in Lösung schwache Komplex durch diese Ordnung stabilisiert wird. Sobald der Komplex gebildet ist, bleibt TAP in der Monoschicht gebunden und leitet dann die Hydrolyse ein, d. h. die Insertion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Die Bedeutung der molekularen Erkennung wird noch unterstrichen, wenn man die Wechselwirkung des Pyrazolidin-3,5-dion-Lipids **3** mit TAP an der Gas-Wasser-Grenzfläche untersucht. Hierbei wird die Aggregatbande des Chromophors durch TAP nicht aufgebrochen, da die Fünf- und Sechsringstrukturen von Lipid **3** und TAP nicht zueinander passen. Die Monoschicht von Lipid **3** ist auf TAP-haltiger Subphase bei pH 3 und pH 6.5 stabil (keinerlei Änderung der UV/VIS-Reflektionsspektren).

Erste Experimente auf nucleobasenhaltigen Subphasen deuten auf eine definierte Wechselwirkung, z.B. zwischen Cytosin und Lipid **1** hin, wobei dies lediglich über die Enolform der Base möglich ist. Außerdem untersuchen wir zur Zeit das umgekehrte System: wasserlösliche Barbitursäurederivate und Monoschichten aus amphiphilen Triaminopyrimidin- und Melaminderivaten.

Eingegangen am 11. März 1993 [Z 5918]

[1] H. Kitano, H. Ringsdorf, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2826–2828; H. Ringsdorf, B. Schlarp, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 143–144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 139–140; M. Ahlers, H. Ringsdorf, H. Rosemeyer, F. Seela, *Colloid Polym. Sci.* **1990**, *268*, 132–142; T. Krauch, S. Y. Zaitsev, V. B. Zubov, *Colloid Surf.* **1991**, *57*, 383–391.

- [2] Y. Honda, K. Kurihara, T. Kunitake, *Chem. Lett.* **1991**, 681–684.
- [3] V. M. Rotello, E. A. Viani, G. Deslongchamps, B. A. Murray, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 797–798; Y. Ikeura, K. Kurihara, T. Kunitake, *ibid.* **1991**, *113*, 7342–7350.
- [4] D. Y. Sasaki, K. Kurihara, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9685–9686.
- [5] C. Mertesdorf, T. Plesnivy, H. Ringsdorf, P. A. Suci, *Langmuir* **1992**, *8*, 2531–2537.
- [6] a) J.-M. Lehn, M. Mascal, A. Decian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 479–481; b) J. A. Zerkowsky, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9025–9026.
- [7] Die Isothermen des Lipids **1** zeigen, daß das Lipid eine Kollapsfläche von 0.46 nm^2 bei einem Kollapsdruck von 20 mN m^{-1} besitzt. Ab 23°C bildet das Lipid einen Flüssig-Fest-Koexistenzbereich. Bei Temperaturen darunter beobachtet man nur eine gas- und eine festanaloge Phase. Fluoreszenzmikroskopie des Lipids zeigt, daß sie im festanalogen Zustand anisotrope Domänenstrukturen bilden. Die Isothermen auf Wasser- und TAP-Subphase bei pH 3 sind nahezu identisch mit leicht unterschiedlichem Kollapsdruck, was, wie in Abbildung 1 schematisch angedeutet, auf eine perfekte Paßform hinweist. Messungen der Änderung des Oberflächenpotentials der Monoschicht während der Isotherme zeigen ebenfalls keinen Unterschied. Die Hydrolysereaktion kann gleichwohl gut anhand der Isothermen verfolgt werden, da der entstehende Aldehyd keine festanaloge Phase an der Gas-Wasser-Grenzfläche mehr bildet und somit die Verringerung der Kollapsfläche des Barbitursäurelipids den Hydrolysegrad der Monoschicht widerspiegelt. Die gleichen Beobachtungen macht man mit der Brewster-Winkel-Mikroskopie. Die Insertion ergibt keine beobachtbare Änderung des Meßsignals, während die Hydrolyse sehr gut verfolgt werden kann.
- [8] Die UV/VIS-Reflektionsspektren wurden an der Monoschicht bei einer Subphasentemperatur von 25°C und einem Oberflächendruck von ca. 5 mN m^{-1} durchgeführt. Hierzu wird ein UV-Spektrometer verwendet, das direkt über eine Glasfaseroptik auf die Oberfläche eines Fromherz-Troges justiert ist und durch Vergleich von bedeckter und unbedeckter Oberfläche die Spektroskopie an einer einzelnen Monoschicht erlaubt. Für eine detaillierte Beschreibung siehe H. Grüniger, D. Möbius, H. Meyer, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3701–3710.
- [9] Die Mischungsverhältnisse für die Cospreitexperimente wurden durch Einwaage und gemeinsame Lösen in CHCl_3 als Spreitlösungsmittel eingestellt. In $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Messungen wurde vorher sichergestellt, daß sich schon in der Chloroformlösung der 1:1-Komplexe bildet (quantitative Verschiebung der Signale der Amino- und Imidprotonen von TAP und Barbitursäure um $\Delta\delta = 1.1$ bzw. 2.55). Dies gewährleistet, daß beim Spreitvorgang kein TAP in die Subphase verschwindet, sondern an der Oberfläche als Komplex gebunden bleibt.

Hexakis(benzotriazolato)tetrakis(2,4-pentandionato)pentakupfer(II): ein Modell für die Korrosionshemmung **

Von Jane Handley, David Collison, C. David Garner*, Madeleine Hellwell, Robert Docherty, John R. Lawson und Peter A. Tasker*

Die Koordinationschemie von Metallocerflächen, die schädigenden Einflüssen aus der Atmosphäre ausgesetzt sind, ist von beträchtlicher ökonomischer Bedeutung, besonders wenn es um die Frage geht, wie Korrosion effektiv gehemmt werden kann. Empirisch hat man gefunden, daß spezielle Liganden die Korrosion ganz bestimmter Metalle hemmen; so ist Benzotriazol (Hbta) ein bekannter Korrosionshemmer für Kupfer^[1] und Kupferlegierungen^[2], der seine Wirkung sowohl in sauerstofffreier als auch in sauerstoffhaltiger Atmosphäre entfaltet. Die Art der Bindung des Liganden an die Oberfläche ist von besonderem Interesse,

[*] Prof. C. D. Garner, J. Handley, Dr. D. Collison, Dr. M. Hellwell
Department of Chemistry
University of Manchester
Oxford Road, GB-Manchester M13 9PL (Großbritannien)
Telefax: Int. + 61/275-4616

Dr. P. A. Tasker, Dr. R. Docherty, Dr. J. R. Lawson
Research Centre, ICI Specialties
Blackley, GB-Manchester M9 3DA (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council, the Royal Society und ICI Specialties gefördert.