

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.

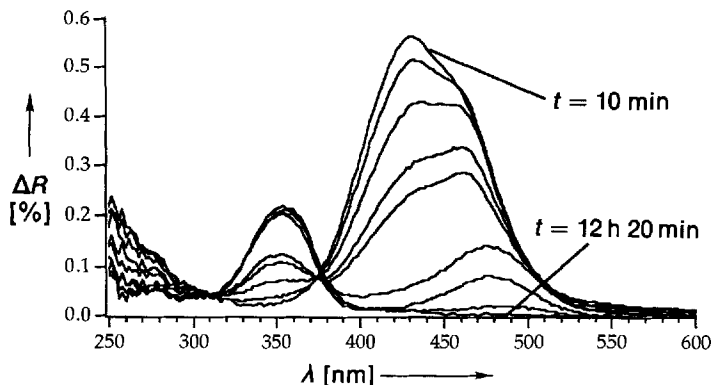


Abb. 6. UV/VIS-Reflektionsspektren von Lipid 2 auf 10^{-4} molarer TAP-Subphase bei pH 6.5. Langsame Insertion (langsam Verschwinden der Aggregatbande) gefolgt von hydrolytischer Spaltung der C-C-Doppelbindung (vgl. Abb. 2b).

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 ^1H -NMR-Spektren keine Assoziate^[9], 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. Schlarb, 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. Plesnivý, 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 mNm^{-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 der Lipide 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 mNm^{-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 gemeinsames Lösen in CHCl_3 als Spreitlösungsmittel eingestellt. In ^1H -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 Spreitungsvorgang 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 **

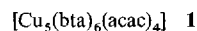
Von Jane Handley, David Collison, C. David Garner*, Madeleine Helliwell, Robert Docherty, John R. Lawson und Peter A. Tasker*

Die Koordinationschemie von Metalloberflächen, 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. Helliwell
 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.

nicht zuletzt deswegen, weil die Oberfläche, auf die der Hemmstoff aufgetragen wird, selten homogen oder strukturell definiert ist. Im Falle der Wechselwirkung zwischen Kupfer und Hbta wurde postuliert, daß Kupferoxidfilme wesentliche Voraussetzung für eine erfolgreiche Korrosionshemmung sind^[2]. Daneben diskutiert man auch die Bildung mehrkerniger Komplexe, bei denen die Stickstoffatome von Hbta benachbarte Kupferatome verbrücken^[3]. Alternativ dazu wurde auch die Bildung eines π -Komplexes zwischen Hbta und Kupfer(I)-Ionen der Oberfläche in Erwägung gezogen^[4]. Zur Erforschung der möglichen Bindungsarten zwischen Kupferoberflächen und Hbta wurde eine Vielzahl von Komplexen mit diesem und verwandten Liganden hergestellt, darunter nun auch die Titelverbindung **1** (Hacac = 2,4-Pentandion).



Die Röntgenstrukturanalyse^[5] prismatischer Kristalle von **1**, die aus Dichlormethan erhalten wurden, ergab, daß **1** aus diskreten Molekülen $[\text{Cu}_5(\text{bta})_6(\text{acac})_4]$ aufgebaut ist^[6] (Abb. 1). Die fünfkernige Kupfer(II)-Einheit besteht aus einem verzerrten Cu_4 -Tetraeder ($\text{Cu}2-\text{Cu}5$) mit einem zentralen Kupferatom ($\text{Cu}1$); der Würfel, der dieser Anordnung umschrieben werden kann, ist in Abbildung 1 ebenfalls dargestellt. Jeder der sechs bta^- -Liganden überbrückt eine

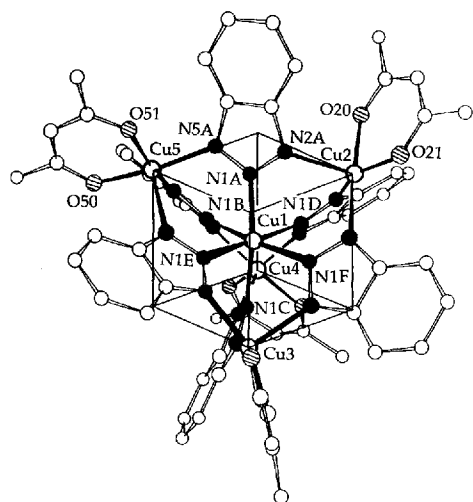
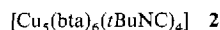


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. \circ Cu, \circ C, \bullet N, \odot O. Cu1 ist das zentrale Kupfer-Ion. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu1-N1A 2.030(9), Cu1-N1B 2.305(8), Cu1-N1C 2.058(9), Cu1-N1D 2.034(9), Cu1-N1E 2.063(9), Cu1-N1F 2.471(9), Cu2-O20 1.931(8), Cu2-O21 1.924(8), Cu2-N2A 2.036(9), Cu2-N2D 2.219(9), Cu2-N2F 1.984(9), Cu3-O30 1.952(7), Cu3-O31 1.929(8), Cu3-N3C 2.182(9), Cu3-N3E 2.026(8), Cu3-N3F 2.011(9), Cu4-O40 1.955(8), Cu4-O41 1.914(7), Cu4-N4B 2.181(9), Cu4-N4C 1.996(8), Cu4-N4D 2.026(9), Cu5-O50 1.920(8), Cu5-O51 1.936(8), Cu5-N5A 2.23(1), Cu5-N5B 1.978(9), Cu5-N5E 2.036(9); ausgewählte nichtbindende Abstände [Å]: Cu1-Cu2 3.684(2), Cu1-Cu3 3.715(2), Cu1-Cu4 3.615(2), Cu1-Cu5 3.685(2), Cu2-Cu3 5.740(2), Cu2-Cu4 6.126(2), Cu2-Cu5 6.120(2), Cu3-Cu4 6.063(2), Cu3-Cu5 6.034(2), Cu4-Cu5 5.896(2); ausgewählte Winkel zwischen den Kupferatomen [°]: Cu2-Cu1-Cu3 101.75(5), Cu2-Cu1-Cu4 114.12(6), Cu2-Cu1-Cu5 112.29(6), Cu3-Cu1-Cu5 109.25(5), Cu3-Cu1-Cu4 111.61(5), Cu4-Cu1-Cu5 107.72(5).

Kante des Cu_4 -Tetraeders und ist über das mittlere Stickstoffatom an das zentrale Kupferatom ($\text{Cu}1$) gebunden. Cu1 hat eine tetragonal verzerrte ($4 + 2$) oktaedrische Koordinationssphäre. Im Gegensatz dazu weist jedes „apicale“, d. h. auf einer Würfecke befindliche Kupferatom eine annähernd quadratisch-pyramidale Umgebung ($\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_2)_{4q}(\text{N})_{ax}$) auf, gebunden an drei Stickstoffatome von hbta^- -Liganden und zwei Sauerstoffatome des zweizähligen acac^- -Liganden. Die Struktur von **1** entspricht einem von

Marshall^[7] geäußerten Vorschlag für eine Verbindung mit derselben Zusammensetzung, die er isolieren konnte. Das $\text{Cu}_5(\text{bta})_6$ -Strukturmotiv in **1** taucht bereits im gemischt-valenten Cluster **2**^[8] auf, der ein zentrales Cu^{II} -Ion enthält,



das wie in **1** umgeben ist, und vier apicale Cu^{I} -Ionen, von denen jedes eine im wesentlichen tetraedrische CuN_3C -Anordnung aufweist. μ^3 -verbrückende bta^- -Liganden wurden auch in einer Thallium(I)-Verbindung gefunden^[9].

Die Art der Bindung des bta^- -Liganden an Cu^{II} in **1** und an Cu^{I} und Cu^{II} in **2** könnte in direkter Beziehung zur Rolle von Hbta als Korrosionshemmer von Kupfermetall stehen. So ist es denkbar, daß bta^- sich am oxidierten Metall verankert, indem es an zwei Kupferatome in der obersten Schicht und an eines in der darunterliegenden Schicht bindet. Man sollte erwarten, daß die Kupferatome einer oxidierten Oberfläche von O^{2-} , OH^- und/oder H_2O koordiniert sind; der Einschluß von O-Donorliganden in **1** ist damit in Einklang.

Diese Ideen wurden noch weiterentwickelt, und dazu mit Molecular Modeling^[11,12] die Wechselwirkung von bta^- mit den (110)-Flächen von Cu_2O und CuO untersucht. Diese gelten als die Wachstumsflächen dieser Oxide, was mit der klassischen Theorie der Morphologie nach Bravais, Friedel, Donnay und Harker übereinstimmt, die folgendes nahelegt: Unter Berücksichtigung der Symmetrie der Raumgruppe werden die wichtigsten Wachstumsformen die sein, bei denen die größten Netzebenenabstände (d_{hkl}) auftreten^[13,14]. Eine erste Studie hat ergeben, daß die beste strukturelle Übereinstimmung^[15] der Anordnung entspricht, bei der die bta^- -Einheit an die (110)-Fläche von Cu_2O gebunden ist und diese, wie in Abbildung 2 gezeigt, durchdringt. Dabei sind die

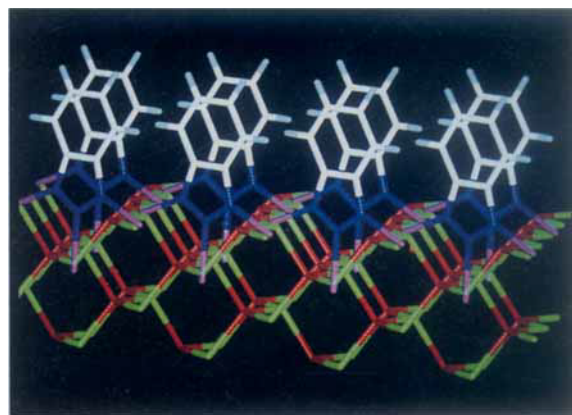


Abb. 2. Bindung der bta^- -Ionen an die (110)-Fläche von Cu_2O , mit Molecular Modeling bestimmt; Güte der Anpassung $[6] = 0.24$. Die Cu-Cu-Abstände innerhalb der unrelaxierten dreieckigen Einheiten, die von bta^- koordiniert werden, betragen 5.667, 3.270 und 3.270 Å; Farbcode: Kupfer der oxidierten Oberfläche = grün, an bta^- koordiniertes Kupfer = violett, Sauerstoff = rot, Stickstoff = dunkelblau, Kohlenstoff = weiß und Wasserstoff = hellblau.

bta^- -Liganden senkrecht zur (110)-Fläche orientiert, was eine effiziente Packung der Benzosubstituenten über die Oberfläche hinweg ermöglicht. Diese Schlußfolgerung ist in Einklang mit Vorschlägen von Fang et al.^[17], steht aber in Gegensatz zu Ideen, wonach die bta^- -Einheit parallel zur Oberfläche angeordnet ist^[4] oder geneigt^[18], mit einer Orientierung, die irgendwo zwischen den beiden Extremfällen liegt. Im Falle von CuO konnte die beste strukturelle Übereinstimmung ebenfalls mit der (110)-Fläche und senkrecht dazu angeordneten bta^- -Einheiten erhalten werden,

die Anpassung war jedoch nicht so gut^[15] wie im Falle der (110)-Fläche von Cu₂O.

In diesen Rechnungen wurden die Bindungsenergien von bta⁻ an verschiedene Kupferoxidoberflächen nicht behandelt, da ein wichtiges Charakteristikum der molekularen Anordnung in **1** ist, daß selbst in einem solch relativ kleinen mehrkernigen Komplex innerhalb der Cu₃bta⁻-Einheit deutliche Strukturabweichungen toleriert werden:

1) Die Neigungswinkel zwischen den bta⁻-Einheiten und den Flächen des Würfels in Abbildung 1 variieren beträchtlich. So reichen die Winkel zwischen den Geraden durch die Mittelpunkte zweier gegenüberliegender Kupferatome des Würfels und den Ebenen der bta⁻-Liganden, die die jeweiligen Flächen durchdringen, von 1.18 bis 27.38°.

2) Der Torsionswinkel zwischen den beiden nicht benachbarten Stickstoffatomen eines bta⁻-Liganden und den beiden koordinierten Kupferatomen kann Werte zwischen 3.45 und 54.09° annehmen. Diese Vielseitigkeit legt nahe, daß Benzotriazol sich den unterschiedlichen Geometrien der Bindungsstellen, wie sie in den verschiedenen oxidierten Kupferoberflächen vorliegen, anpassen kann.

Die Ergebnisse dieser Studien führen zu dem Schluß, daß zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Benzotriazol und einer oxidierten Kupferoberfläche ein einfaches Modell ausreicht: Der Ligand koordiniert an zwei Kupferatome der Oberfläche und an eines in der darunterliegenden Schicht. Die Flexibilität, die mit dieser Art der Koordination einhergeht, macht es möglich, daß starke Wechselwirkungen sowohl mit Kupferoberflächen auftreten können, die in unterschiedlichem Maße oxidiert sind als auch mit solchen, die strukturell verschieden sind. Bei einer derartigen Bindung wird die Koordinationsfähigkeit des bta⁻-Liganden maximal ausgenutzt und die Korrosion des Metalls deutlich gehemmt.

Experimentelles

1: Eine Lösung aus Bis(2,4-pentandionato)kupfer(II) (3 mmol) in Dichlormethan (150 cm³) wurde mit Benzotriazol (15 mmol) umgesetzt. Dabei bildete sich eine tiefgrüne Lösung, aus der nach 21 Tagen grüne, prismatische Kristalle von **1** isoliert werden konnten [5].

Eingegangen am 26. Januar 1993 [Z 5829]

- [1] I. Dugdale, J. B. Cotton, *Corros. Sci.* **1963**, *3*, 69–74.
- [2] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.* **1978**, *18*, 39–51.
- [3] J. B. Cotton, I. R. Scholes, *Brit. Corros. J.* **1967**, *2*, 1–5.
- [4] R. F. Roberts, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, **1974**, *4*, 273–291. O. Hollander, G. Dronne, J. Briquet, S. Dunn, M. Fealey, *Proc. 7SEIC Ann. Univ. Ferrara*, **1990**, *9*, 517–533.
- [5] Kristalldaten: **1** · 0.5 CH₂Cl₂: C_{36.5}H₃₃N₁₃O₆Cu₃Cl, *M_t* = 1465.34, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, *a* = 16.038(1), *b* = 22.836(2), *c* = 17.497(1) Å, β = 93.194(6)°; *V* = 6398.0(9) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.521 g cm⁻³; λ(Cu_{Kα}) = 1.54178 Å, μ = 27.35 cm⁻¹, Kristallgröße: 0.100 × 0.170 × 0.250 mm, *T* = 23°C, *R*(000) = 2976, 2θ_{max} = 119.9°, *R*(*R_w*) = 0.061 (0.064) für 4531 Reflexe mit *I* > 3.00 σ (*I*). Strukturlösung: Patterson-Methode; Strukturverfeinerung: Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; Wasserstoffatome auf berechneten Positionen mit fixierten isotropen thermischen Parametern. Die höchsten Peaks auf der Differenz-Fourier-Karte wurden einem Dichlormethan-Molekül zugeordnet, das eine hohe thermische Bewegung zeigte und einen Besetzungsfaktor von 1/2 aufwies. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] Zufriedenstellende Elementaranalyse (C,H,N,Cu). IR (Nujol): ν[cm⁻¹] = 1592, 1271, 1214, 1190, 1024, 790, 746; UV-VIS (Dichlormethan): λ [nm] (ε[dm³mol⁻¹cm⁻¹]) = 650(460); EPR (25°C): *g*_{be} = 2.146, Peak-Peak-Abstand 21.0 mT, keine Hyperfeinaufspaltung aufgrund von Kopplungen mit dem Metall. Molekulargewicht (osmometrisch, in Dichlormethan) = 1427; Positiv-Ionen-FAB-MS: Gruppe von Peaks zentriert bei *m/z* 1394.6 (Molekül-Ion – CH₃C).
- [7] J. H. Marshall, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3711–3713.

- [8] V. L. Himes, A. D. Mighell, A. R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 211–212.
- [9] Reedijk et al. [10] haben die Struktur von Benzotriazolothallium(t) beschrieben. Diese Verbindung ist aus zickzackförmigen Schichten aufgebaut; die bta⁻-Einheiten befinden sich hierbei ober- und unterhalb der Schichten. Alle drei Stickstoffatome eines bta⁻-Liganden binden an verschiedene Tl^I-Ionen, woraus eine verzerrt trigonal-prismatische Koordinationssphäre der Metall-Ionen resultiert.
- [10] J. Reedijk, G. Roelofs, A. R. Siedle, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1947–1951.
- [11] SYBYL, Version 5.3 (1991) Tripos Assoc., 1699 Stanley Road, St. Louis, Missouri, 63144.
- [12] CERJUS, Version 2.3 (1991) Cambridge, Molecular Design, St. John's Innovation Centre, Cambridge, England.
- [13] J. D. H. Donnay, D. Harker, *Am. Miner.* **1937**, *22*, 446–467.
- [14] R. Docherty, G. Clydesdale, K. J. Roberts, P. Bennema, *J. Phys. D. App. Phys.* **1991**, *24*, 89–93.
- [15] Die Güte der Anpassung (goodness of fit) für dieses Modell betrug unter Zugrundelegung von gewichteten Standardabweichungen [16] im Falle der (110)-Fläche von Cu₂O 0.24 und im Falle der (110)-Fläche von CuO 0.34.
- [16] S. C. Nyburg, *Acta Crystallogr.* **1974**, *330*, 251–253.
- [17] B.-S. Fang, C. G. Olsen, D. W. Lynch, *Surf. Sci.* **1986**, *176*, 476–490.
- [18] C. Törnqvist, D. Thierry, J. Bergman, B. Liedberg, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 58–64.

Warum ist Porphobilinogen das biologische Substrat für die Bildung der Porphyrine? Rechnungen zur Konformation acyclischer Tetrapyrrole sowie säurekatalysierte Cyclisierung von Hydroxymethylpyrrolen **

Von Lutz F. Tietze* und Holger Geissler

Professor Reinhard W. Hoffmann
zum 60. Geburtstag gewidmet

Die biologische Evolution des Pflanzen- und Tierreichs ist eng verknüpft mit der chemischen Evolution, d. h. mit der Diversifizierung der für die Entwicklung der Organismen erforderlichen chemischen Substanzen. Wichtige Verbindungen der chemischen Evolution sind neben den Nucleinsäuren und Peptiden^[1] die cyclischen Tetrapyrrole – Chlorine, Porphyrine und Corrins –, die als Cofaktoren bei der Photosynthese, Atmung und Methanbildung sowie als Vitamine unentbehrlich für das pflanzliche und tierische Leben sind; alle porphyrinoiden Cofaktoren entstehen aus Uroporphyrinogen III **6**.

Es stellt sich hierbei die Frage, warum die Natur als Monomer für die Biosynthese des Uroporphyrinogens III **6** das Porphobilinogen **1**^[2] und nicht das unsubstituierte oder ein monosubstituiertes 2-Aminomethylpyrrol ausgewählt hat^[3]. Es kann dies nicht ein Problem der Biosynthese gewesen sein, da es eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Pyrrole in der Natur gibt, vielmehr muß angenommen werden, daß das im Porphobilinogen **1** vorliegende Substitutionsmuster entscheidend für die Bildung der cyclischen Tetramere ist. So konnten Franck und Wegner zeigen, daß sogar sterisch gespannte cyclische Tetramere sehr einfach in vitro durch Umsetzung entsprechender 3,4-disubstituierter 2-Aminomethylpyrrole aufgebaut werden können^[4]. Die einfache Bildung der cyclischen Tetramere könnte auf eine konformative Fixierung aufgrund von 1,3-Allylspannung^[5] der in mehreren Schritten gebildeten, acyclischen Tetramere^[6] in einer cycli-

[*] Prof. Dr. L. F. Tietze, Dr. H. Geissler
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. +551/39-9476

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. B. Franck und Herrn Prof. Dr. A. Eschenmoser danken wir für wertvolle Anregungen.