

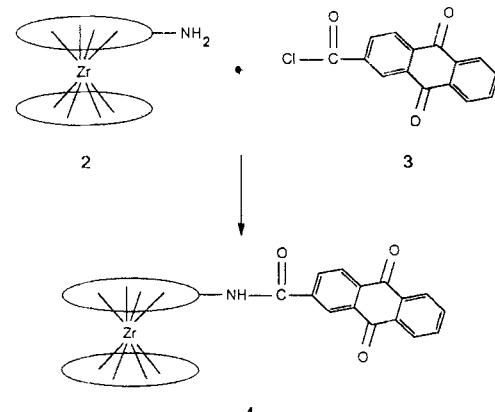
Ein Chinon-substituierter Bis(porphyrinato)-zirconium-Sandwichkomplex**

Gregory S. Girolami*, Christopher L. Hein und Kenneth S. Suslick*

Unser Verständnis vom chemischen und physikalischen Verhalten des Reaktionszentrums der Photosynthese (RC) wurde durch Untersuchungen an synthetischen Analoga stark erweitert. So treten bemerkenswert langlebige ladungsgtrennte Zustände in synthetischen Porphyrin-Chinon-Tetraden und -Pentaden auf. Sowohl die räumliche Ausrichtung des Chromophors als auch die Donor-Acceptor-Energien in den Reaktionszentren wurden anhand von gewinkelten Porphyrin-Dimeren („Giebeltyp“) und Porphyrin-Chinon-Komplexen auf ihre physiologische Bedeutung hin untersucht^[1]. Unverwechselbares Merkmal des RC ist das eng gestapelte „special pair“ aus Bacteriochlorophyllen, das als primärer Photoelektronendonator wirkt; bis heute ist es nicht gelungen, eine Modellverbindung herzustellen, die solch ein kompaktes cofaciales Porphyrindimer als primären Elektronendonator enthält. Gestapelte Porphyrinmakrocyclen, die durch starre Spacer kovalent verknüpft sind, geben das special pair nur ungenügend wieder, da ihr mittlerer Porphyrin-Porphyrin-Abstand mit typischerweise 5 Å relativ groß ist^[1, 2]. Viel bessere Bausteine für synthetische RC-Analoga sind Bis(porphyrinato)metall-Sandwichkomplexe, in denen der Porphyrin-Porphyrin-Abstand etwa 3 Å beträgt^[3]. Wir beschreiben hier die ersten Verbindungen, die zwei im RC von photosynthetisch aktiven Organismen auftretende Schlüsselmerkmale kombinieren: einen aus zwei im Abstand von etwa 3 Å cofacial angeordneten Porphyrinmakrocyclen aufgebauten Donor und ein Chinon als Elektronenacceptor.

Wir haben kürzlich eine Methode zur Umwandlung des Sandwichkomplexes $[\text{Zr}(\text{TPP})_2]$ 1 (TPP = 5,10,15,20-Tetra-*p*-tolylporphyrin-Dianion) in den Amin-substituierten Bis(porphyrinato)zirconium-Komplex $[\text{Zr}(\text{TPP})(\text{TPP}-\text{NH}_2)]$ 2 entwickelt, in der die Aminogruppe an eine β -Pyrrol-Position eines der Porphyrinringe gebunden ist^[4, 5]. In solchen Bis(porphyrinato)zirconium-Komplexen sind die Porphyrinringe cofacial mit einem mittleren Abstand der N_4 -Ebenen von 2.56 Å angeordnet; der Abstand der jeweils durch alle 24 Porphyrinatome gemittelten Ebenen beträgt 3.28 Å. Die stark wechselwirkenden Porphyrinuntereinheiten ähneln sowohl in ihrer cofacialen Anordnung und ihrem Abstand als auch in ihren elektronischen Eigenschaften stark dem special pair von Chlorophyllen im Reaktionszentrum der Photosynthese^[3]. Die Kondensation von 2 mit 2-(Chlorcarbonyl)anthrachinon 3 (Schema 1) in Pyridin ergab das Chinon-Derivat des Bis(porphyrinato)-Komplexes $[\text{Zr}(\text{TPP})(\text{TPP}-\text{NHCOAQ})]$ 4 (Abb. 1)^[6].

Das UV-Vis-Spektrum von 4 zeigt eine Soret-Bande bei 400 nm und bei 511, 557 und 696 nm die Q-Banden. Diese Werte sind im wesentlichen unverändert gegenüber denen der Stammverbindung 1 (Abb. 2). Holten et al.^[7] haben die Q'-Bande bei 511 nm einem Ladungsresonanzzustand zugeordnet, der mit einer Wellenfunktion $(\text{A}^+ \text{B}^- + \text{A}^- \text{B}^+)/\sqrt{2}$ beschrieben werden kann, wobei A und B für die beiden Porphyrinringe stehen. Die



Schema 1.

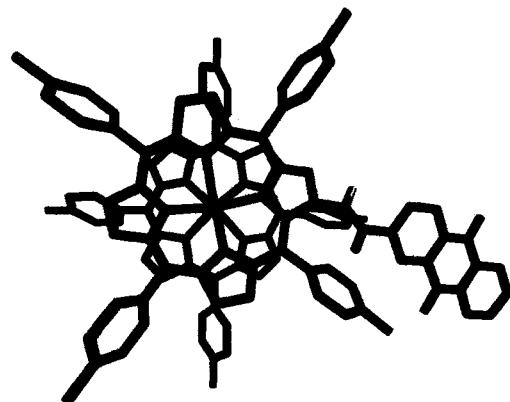


Abb. 1. Schematische Darstellung der Minimumskonfiguration von 4, die die räumliche Nähe des Anthrachinonsubstituenten zu zwei der *p*-Tolylgruppen verdeutlicht. Die Struktur wurde mit den Programmen Quanta und Charm berechnet.

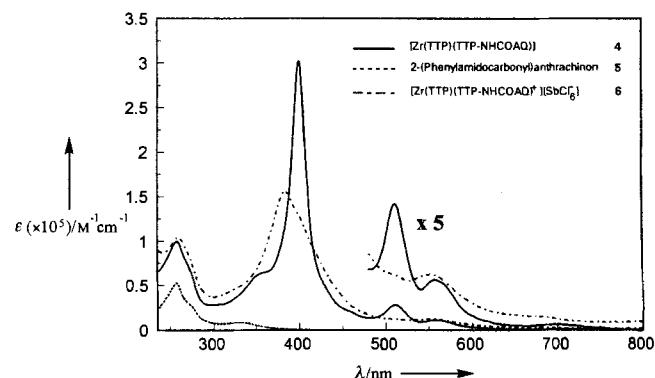


Abb. 2. UV-Vis-Spektren der Komplexe 4 und 6 und des Chinons 5 in CH_2Cl_2 .

Absorption bei 557 nm wird einer „normalen“ Metalloporphyrin-Q-Bande zugeschrieben. Die Absorption mit der niedrigsten Energie bei 696 nm, Q' genannt, beinhaltet einen $\pi-\pi^*$ -Übergang, der charakteristisch für alle Porphyrindimere ist, in denen der Abstand der Makrocyclen ca. 3 Å beträgt^[7]. Die Anthrachinoneinheit absorbiert stark bei 258 nm und auch hier ist die beobachtete Bande gegenüber 2-(Phenylamidocarbonyl)-anthrachinon 5 als Vergleichssubstanz nur wenig verändert.

Das Cyclovoltammogramm des Chinon-derivatisierten Porphyrinato-Komplexes 4 zeigt zwei Oxidations- und vier Reduktionsschritte. Wie der Vergleich mit den Redoxpotentialen verwandter Verbindungen zeigt, können die ersten beiden Reduktionspotentiale der Anthrachinoneinheit, das dritte und

[*] Prof. Dr. G. S. Girolami, Prof. Dr. K. S. Suslick, C. L. Hein

School of Chemical Sciences

The University of Illinois at Urbana-Champaign

Urbana, IL 61801 (USA)

Telefax: Int. + 217/333-2685

E-mail: girolami@aries.scs.uiuc.edu

ksuslick@uiuc.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den U.S. National Institutes of Health (PHS 5R01-HL25934) gefördert. Wir danken Dr. Alex I. Smirnov, Illinois, für das EPR-Spektrum.

Tabelle 1. Elektrochemische Potentiale der Bis(porphyrinato)zirconium-Sandwichkomplexe und des Chinons **5** [a].

Porphyrin-Verbindung	Porphyrin-Oxid ₂	Porphyrin-Oxid ₁	Chinon-Redn ₁	Chinon-Redn ₂	Chinon-Redn ₁	Chinon-Redn ₂
1	940	515			-1322	-1674
2	836	432			-1357	-1710
4	947	523	-819	-1265	-1363	-1678
5			-782	-1285		

[a] Alle Potentiale [mV] in CH_2Cl_2 gegen Ag/AgCl_2 gemessen. $[\text{nBu}_4\text{NPF}_6] = 0.1 \text{ M}$. Spannungsvorschubgeschwindigkeit = 100 mVs⁻¹. Unter diesen Bedingungen tritt die Oxidation von $[\text{FeCp}_2]$ bei 493 mV ein.

vierte hingegen dem Bis(porphyrin)- π -Elektronensystem zugeordnet werden (Tabelle 1). Das Oxidationspotential des Porphyrin- π -Elektronensystems in **4** liegt um ungefähr 100 mV höher als das des Amin-substituierten Sandwichkomplexes **2**. Außerdem sind die Reduktionspotentiale des Anthrachinon-substituenten in **4** um ca. 40 mV gegenüber denen des Chinons **5** kathodisch verschoben. Diese Änderungen in den Redoxpotentialen weisen darauf hin, daß der Chinonsubstituent elektronenziehend wirkt. Die Reduktionspotentiale des Porphyrin- π -Elektronensystems in **4** sind nahezu unverändert.

Oxidierte dimere Porphyrine zeigen wegen ihrer Elektronenübergänge zwischen bindenden und antibindenden Molekülorbitalen charakteristische Absorptionen im nahen IR^[8]. Behandlung von **4** mit Phenoxathiinium-hexachloroantimonat^[9] führte zum SbCl_6^- -Salz **6** des Doppeldecker-Chinon-Monokat-

$[\text{Zr}(\text{TPP})(\text{TPP-NHCOAQ})]\text{[SbCl}_6]$ **6**

ions. Sowohl die chemische als auch die elektrochemische Oxidation geht vom HOMO des Porphyrins aus. Die IR-Absorptionsbande von **6** tritt bei 1096 nm auf, die von $[\text{Zr}(\text{TPP})_2]^+$ bei 1075 nm^[8]. Solche elektronischen Übergänge sind von besonderem Interesse, da ein breiter Übergang (1300 nm) auch im special pair von Bacteriochlorophyll-b, $[(\text{BChl})_2]^+$ gefunden wird^[10]. Die Oxidation des Bis(porphyrin)- π -Elektronensystems erhöht das Ausmaß an π - π -Überlappung zwischen den beiden Porphyrinringen; somit ist die Soret-Bande von **6** zu höherer Energie verschoben (Abb. 2)^[11].

Durch Behandlung von **2** mit Hexylamin und Pyromellitsäureanhydrid haben wir auch den Pyromellitimid-substituierten Bis(porphyrin)-Sandwichkomplex **7** dargestellt (Schema 2)^[12]. Das Massenspektrum bestätigt das Vorliegen einer an das Bis(porphyrin)-Gerüst gebundenen *N*-Hexylpyromellitimid-

Gruppe (*m/z* 1725). Im UV-Spektrum von **7** ruft der Pyromellitimid-Substituent Absorptionen bei 310 nm und 320 nm hervor. Porphyrin-Pyromellitimid-Komplexe sind ideale Systeme zur Untersuchung der lichtinduzierten Ladungstrennung, da das reduzierte Pyromellitimid eine starke Absorption bei 715 nm aufweist, einer Wellenlänge, bei der die Bis(porphyrin)-Untereinheit optisch transparent ist^[12].

Die beiden neuen, hier vorgestellten Strukturanaloga des Reaktionszentrums sind die ersten, in denen ein Elektronenacceptor an ein Porphyrinpaar gebunden ist, in dem die Porphyrinebenen 3 Å voneinander entfernt sind. Vergleiche der Elektronentransferkinetik und der Lebensdauer des angeregten Zustands von **4** und **7** mit denen des Reaktionszentrums sind Ziel unserer derzeitigen Untersuchungen^[13, 14].

Experimentelles

4: Eine Lösung von **3** (64 mg, 0.24 mmol) in Toluol wurde zu einer Suspension von **2** (140 mg, 0.097 mmol) in Toluol und Pyridin (2 mL) getropft und die entstehende Mischung unter Argon 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert. Das Extrakt wurde durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgelplatten mit Toluol als Eluens gereinigt ($R_f = 0.18$). Das Produkt **4** wurde dann durch langsame Diffusion von Hexan in eine Toluol-Lösung bei 25°C umkristallisiert. Ausbeute: 104 mg (66%). C,H-Analyse: ber. für $[\text{Zr}(\text{TPP})(\text{TPP-NHCOAQ})]$: C 79.4, H 4.75, N 7.51, Zr 5.44; gef.: C 79.2, H 4.66, N 7.59, Zr 5.31. IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1678 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (ϵ) = 258 (98 000), 400 (295 000), 511 (28 000), 557 (11 000), 696 nm (1300). ¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz, -80°C): δ = 9.63–9.3 (8 d, o-H), 9.30 (s, Pyrr-H gebunden an AQ), 9.0 (br.s. Amido-N-H), 8.74 (s, AQ-H1), 8.49–8.45 (m, AQ-H4-H8), 8.43–8.02 (14 d, Pyrr-H), 8.01–7.62 (8 d, m-H), 7.88–7.82 (m, AQ-H3), 7.09–6.81 (8 d, m'-H), 6.34–5.88 (8 d, o'-H), 2.69–2.57 (8 s, p-CH₃). FAB-MS (8 kV, 3-Nitrobenzylalkohol): *m/z* (%): 1676 (100) [$M^+ + \text{H}$].

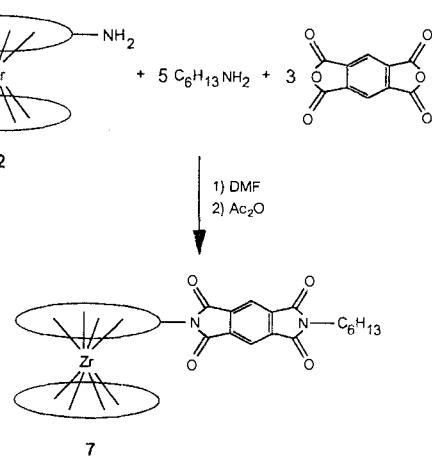
6: Phenoxathiinium-hexachloroantimonat (34 mg, 0.064 mmol) wurde zu 4 (100 mg, 0.060 mmol) in CH_2Cl_2 (75 mL) gegeben und die entstehende Mischung 1 h unter Argon gerührt. Kristalle des Salzes **6** wurden durch langsame Diffusion von Toluol in die auf ca. 1 mL eingeengte CH_2Cl_2 -Lösung bei -78°C erhalten. Ausbeute: 72 mg (60%). C,H-Analyse ber. für $[\text{Zr}(\text{TPP})(\text{TPP-NHCOAQ})]\text{[SbCl}_6]$: C 65.2, H 3.92, N 6.13, Zr 4.44, Sb 5.92, Cl 12.1; gef.: C 64.6, H 4.01, N 6.08, Zr 4.35, Sb 6.01, Cl 11.8. IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1678$ (C=O). 1302 (Kationen-,marker-)bande, 1292 cm^{-1} (Kationen). UV/Vis/NIR (CH_2Cl_2): λ_{\max} (ϵ) = 259 (104 000), 383 (156 000), 554 (12 000), 1096 nm (fwhm = 1300 cm^{-1}). EPR (95 K, 1:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{C}_6\text{H}_6$): $g = 2.0037$, Linienbreite = 6.41 G. ESI-MS: *m/z*: 1675 [M^+], 2005 [MSbCl_6]⁺.

7: Pyromellitsäureanhydrid (11 mg, 0.05 mmol) wurde zu einer Mischung von 2 (15 mg, 0.01 mmol) und Hexylamin (3 mg, 0.03 mmol) in 2 mL *N,N*-Dimethylformamid (DMF) gegeben und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde Acetanhydrid (2 mL) zugegeben und die Mischung 1 d unter Rückfluß erhitzt. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wurde das entstandene Produkt **7** durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgelplatten gereinigt ($R_f = 0.16$). Ausbeute 1 mg (6%). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (ϵ) = 310 (117 000), 319 (129 000), 400 (295 000), 511 (27 000), 555 (13 000), 689 nm (5000). FAB-MS (8 kV, 3-Nitrobenzylalkohol): *m/z* (%): 1725 (30) [$M^+ + \text{H}$].

Eingegangen am 7. September 1995,
veränderte Fassung am 6. Februar 1996 [Z 8372]

Stichworte: Chinone · Photosynthese · Porphyrinoide · Zirconiumverbindungen

- [1] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435–461; D. Gust, T. A. Moore in *The Photosynthetic Reaction Center*, Vol. 2 (Hrsg.: J. Deisenhofer, J. R. Norris), Academic Press, San Diego, **1993**, *S*, 419–464; J. L. Sessler, *Isr. J. Chem.* **1993**, *32*, 449–467; H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem. 1995*, *107*, 929–947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 849–866.
- [2] H. A. Staab, M. Tercel, R. Fischer, C. Krieger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1531–1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1463–1466; H. A. Staab, T. Carell *ibid.* **1994**, *106*, 1534–1536 bzw. **1994**, *33*, 1466–1468.
- [3] J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, M. Kihm-Botulinski, H. Paulus, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3652–3659; G. S. Girolami, S. N. Milam, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 343–344; G. S. Girolami, S. N. Milam, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2011–2012; K. Kim, W. S. Lee, H.-J. Kim, S.-H. Cho, G. S. Girolami, P. A. Gorlin, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2652–2656; J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, P. Hammerschmitt, R. Weiss, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1051–1058; J. W. Buchler, A. De Cian, F. Elschner, J. Fischer, P. Hammerschmitt, R. Weiss, *ibid.* **1992**, *125*, 107–115.
- [4] G. S. Girolami, P. A. Gorlin, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 626–627.

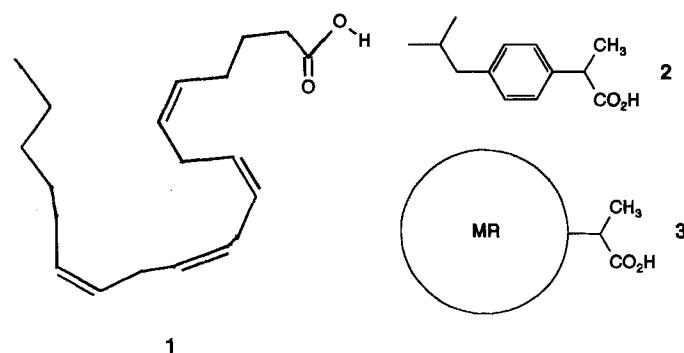


Schema 2.

- [5] TTP ist in den Schemata 1 und 2 als Ellipse dargestellt.
 [6] Verbindung 4 kristallisiert in der Raumgruppe *Fddd*, mit $a = 34.898$, $b = 37.551$ und $c = 30.537$ Å. Wir danken Prof. Andrew Wang und Dr. Yi-Gui Gao für die Datensammlung. Die Verfeinerung wird gerade durchgeführt.
 [7] X. Yan, D. Holten, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 409–414; O. Bilsel, J. Rodriguez, D. Holten, *ibid.* **1990**, *94*, 308–3512; O. Bilsel, J. Rodriguez, D. Holten, G. S. Girolami, S. N. Milam, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4075–4077; O. Bilsel, J. W. Buchler, P. Hammerschmitt, J. Rodriguez, D. Holten, *Phys. Chem. Lett.* **1991**, *182*, 415–421; O. Bilsel, J. Rodriguez, S. N. Milam, P. A. Gorlin, G. S. Girolami, K. S. Suslick, D. Holten, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6528–6538.
 [8] R. J. Donohoe, J. K. Duchowski, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6119–6124; J. K. Duchowski, D. F. Bocian, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4158–4160; J.-H. Perng, J. K. Duchowski, D. F. Bocian, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6684–6691; P. C. Martin, J. Arnold, D. F. Bocian, *ibid.* **1993**, *97*, 1332–1338.
 [9] P. Gans, J.-C. Marchon, C. A. Reed, J.-R. Regnard, *Nouv. J. Chim.* **1981**, *5*, 203–204; E. T. Shimomura, M. A. Phillipi, H. M. Goff, W. F. Scholz, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6778–6780.
 [10] M. S. Davis, A. Forman, L. K. Hanson, J. P. Thornber, J. Fajer, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 3325–3332.
 [11] G. S. Girolami, P. A. Gorlin, S. N. Milam, K. S. Suslick, *J. Coord. Chem.* **1994**, *32*, 173–212.
 [12] T. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 3005–3016; A. Osuka, H. Yamada, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, M. Ohkouchi, T. Okada, I. Yamazaki, Y. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9439–9452; A. Osuka, S. Nakajima, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, I. Yamazaki, Y. Nishimura, T. Ohno, K. Nozaki, *ibid.* **1993**, *115*, 4577–4589; D. W. Dixon, V. Kumar, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 555–558.
 [13] Während die Fluoreszenzintensität von $[\text{Zr}(\text{TTP})_2]$ 1 in einer Reihe von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität nahezu unverändert bleibt, ergibt die Anregung von $[\text{Zr}(\text{TTP})(\text{TTP}-\text{NHCOAQ})]$ 4 ein mit steigender Lösungsmittel polarität deutlich schwächer werdendes Fluoreszenzsignal. Das deutet darauf hin, daß ausgehend vom angeregten Singulettzustand von 4 ein Elektronen transfer stattfindet, der zu einem ladungsgesetzten Zustand führt (Porphyrin $^+$ -Chinon $^-$). D. Holten, S. Gentemann, (Washington University, St. Louis, MO), persönliche Mitteilung.
 [14] Kürzlich wurde auch ein Chinon-überbrückter Bis(porphyrinato)cer-Komplex dargestellt. J. W. Buchler (Technische Hochschule Darmstadt), persönliche Mitteilung.

zur Diskussion stellen. Mittelgroße Carbocyclen können als lipophile „Cluster“ angesehen werden und sollten bioisoster zu Alkylphenylresten sein. Im Unterschied zu diesen werden sie weniger stark an elektrophile Proteinseitenketten binden, und wegen ihrer konformativen Flexibilität sollten sie sich besser an Bindungsdomänen von Proteinen adaptieren können^[14]. Auch sind sie weitaus vielseitigere Gerüste zur regio- und stereodefinierten Anheftung von Substituenten als Benzolringe und „normale“ Ringe (Fünf-, Sechsringe).

Um unser Konzept zu testen, haben wir Verbindungen hergestellt, die sich sowohl von Arachidonsäure 1 ableiten (dem natürlichen Substrat von Cyclo- (COX) und Lipoxygenasen (LOX)) als auch von Inhibitoren dieser Enzyme^[5] wie 2-(Alkylphenyl)propansäuren (z.B. Ibuprofen 2). Arachidonsäure nimmt im aktiven Zentrum der Enzyme^[6] und in Lösung^[7] eine „gebogene“ Konformation ein, wie sie im Formelbild gezeigt ist, d. h. mit mittleren Ringen wird man zumindest ein Teil-Mimikry der Konformation erreichen können.



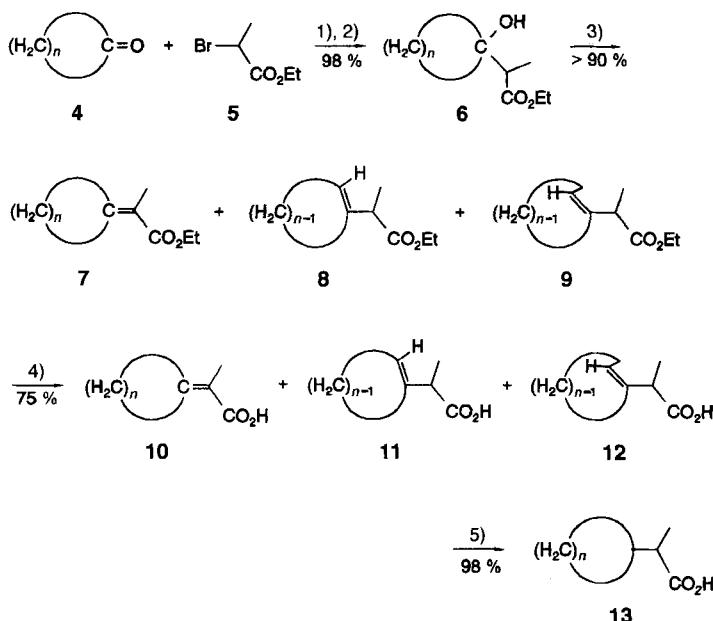
Effiziente Synthese neuer 2-Cycloalk(en)yl-propansäure-Derivate – mittlere und große Ringe als Bioisostere von Alkylphenylresten?**

Björn Greve, Peter Imming* und Stefan Laufer

Professor Gunther Seitz zum 60. Geburtstag gewidmet

Ringsysteme mit 9–12 (oder 7–14) Gliedern werden als mittlere Ringe bezeichnet. Ihre Häufigkeit, Bildungstendenz und insbesondere Anwendung sind wesentlich geringer als die fünfgliedriger, sechsgliedriger und großer Ringe^[1]. Bei einer Auswertung zweier Standardzyklopäden der Chemie und Pharmazie^[2] fanden wir nur 132 Verbindungen mit acht, 23 mit neun, 26 mit zehn, 12 mit elf, 28 mit zwölf und 6 mit dreizehn Ringgliedern. Von diesen sind 81 % Naturstoffe und 73 % Heterocyclen. Medizinisch-chemisch werden gegenwärtig bestimmte neun- bis zwölfgliedrige Lactame als Gerüstmimetica für β -Schleifen erforscht^[3]. Wir möchten hier einen weiteren Ansatz

Wir haben einen Syntheseweg zu 2-(Cycloalk(en)yl)propan-säuren der allgemeinen Formel 3 entwickelt (MR = Medio/Makrocyclus), der mit hervorragender Gesamtausbeute zu den gewünschten Verbindungen führt (Schema 1). Im ersten Schritt



Schema 1. Synthese von 2-Cycloalk(en)ylpropansäurederivaten mit $n = 4–12, 14$.
 1) Zn, THF; CuCN, LiCl; 0°/–50°/0°C. 2) THF; –78°C bis Raumtemperatur, 12 h.
 a3) *p*-TsOH, Toluol; Rückfluß; 48 h. 4) KOH/MeOH; Raumtemperatur; 24 h. 5)
 H_2 (3 bar), 10% Pd/C; 55°C; 6 h.

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Imming, Dipl.-Chem. B. Greve
 Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
 D-35032 Marburg
 Telefax: Int. + 6421/287052
 E-mail: imming@pharmazie.uni-marburg.de

Dr. S. Laufer
 Merckle GmbH
 Postfach 11 61, D-89135 Blaubeuren

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. Wir danken den Firmen Hüls AG (Marl) und Firmenich S.A. (Genf) für finanzielle und Sachbeiträge.