

einer Lösung/Suspension der Liganden in Chloroform oder durch Zugabe einer wäßrigen Lösung eines Cu^{II}-Salzes zu einer Suspension der Liganden in Acetonitril und danach Reduktion mit wäßrigem Hydrazin (geringer Überschuß). Die Bildung der Cu^I-Komplexe ist quantitativ und wird durch das sofortige Auftreten einer tief orangefarbenen Farbe, die für [Cu^I(bpy)₂]⁺ und verwandte Komplexe charakteristisch ist^[7], angezeigt. Die Komplexe wurden aus 50proz. wäßrigem Acetonitril als tiefrote, luftstabile Nadeln kristallisiert. Ihre Löslichkeit hängt vom Anion ab; die Trifluormethansulfonate sind in organischen Solventien wie CH₃CN oder CHCl₃ löslich. Ihre Absorptionspektren entsprechen den Erwartungen für Cu^I(bpy)-Komplexe (siehe ^[3] und zit. Lit.). Die Titration der Liganden mit [Cu(CH₃CN)₄]BF₄⁻ – Beobachtung der Absorption bei 449 nm – ergab die Zusammensetzungen [Cu₄(BP)₄]²⁻[BF₄]₄ und [Cu₅(BP)₅]²⁻[BF₄]₅. Für die Komplexe aus CuCF₃SO₃ und **1**, BP₂ **2**, BP₃ **3**, BP₄ **4** und BP₅ **5** wurden unter gleichen Bedingungen bei $\lambda_{\text{max}} = 449$ nm die folgenden Absorptionskoeffizienten gemessen (CH₃CN/H₂O = 4/1, 20°C): $\epsilon = 4800$, 10 300, 14 500, 18 900 bzw. 22 300 ($\pm 10\%$); die Werte korrespondieren mit der Zahl der Cu^I(bpy)₂-Einheiten in den Komplexen.

Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe unterscheiden sich stark von denen der Liganden, wobei die Veränderungen denen beim Übergang von BP₃ **3** zu [Cu₃(BP)₂]²⁻[CF₃CO₂]₃^[3] gleichen. Durch die Komplexbildung werden die Signale der bpy-Protonen hochfeldverschoben und, wichtiger noch, das Signal der CH₂OCH₂-Protonen, ein Singulett beim freien Ligand, wird um mehr als 1 ppm hochfeldverschoben und in überlappende AB-Signale aufgespalten (Abb. 1 unten). Die CH₂-Protonen sind also im Komplex nicht mehr äquivalent und befinden sich in der Abschirmregion der bpy-Gruppen. Zugabe des optisch aktiven NMR-Verschiebungsreagens Eu(tfc)₃ (tfc = 3-(Trifluoromethylhydroxymethylen)-(+)-camphorato) zu einer CD₃CN-Lösung der BP₄- und BP₅-Komplexe führt zur Aufspaltung einiger ¹H-NMR-Signale, ein Indiz für die Gegenwart zweier diastereomerer Spezies; folglich muß der Komplex selbst chiral sein. In Einklang mit den Befunden beim dreikernigen Cu^I-Komplex von BP₃ **3**^[3] sprechen die Eigenschaften der Cu^I-Komplexe von BP₄ **4** und BP₅ **5** dafür, daß es sich bei ihnen um vier- bzw. fünfkernige doppelsträngige Helicate von Cu^I handelt: ds- \mathcal{H} -[Cu₄(BP)₄]⁴⁻ und ds- \mathcal{H} -[Cu₅(BP)₅]⁵⁻^[8]. Es sind *anorganische Doppelhelices* mit zwei bzw. zweieinhalb Windungen, die als I und II schematisch repräsentiert sind. Die beiden Helicate dürften ca. 22 Å bzw. 27 Å lang sein; es handelt sich also um *selbstorganisierte Nanostruktu-*

turen, womit das Feld der funktionellen nanometer-dimensionierten Spezies und molekularen Funktionseinheiten betreten ist^[11]. Die Strukturen dieser Komplexe sollten analog der des Cu^I-Komplexes von BP₃ **3** sein. Koordinationschemisch betrachtet handelt es sich bei den Cu₄- und Cu₅-Komplexen um polynukleare Spezies mit einer Kette von Metall-Ionen.

Die Befunde zeigen, daß anorganische Doppelhelices durch Strukturdesign zugänglich sind. Weitere Kettenverlängerungen sollten zu noch größeren organischen Nanostrukturen führen – schließlich zu polymeren Liganden mit bpy-Repetiereinheit und zu polymeren Doppelhelix-Komplexen. Das Feld ist offen für organisch-, anorganisch- und physikalisch-chemische sowie für biochemische Studien: Modifikationen der Repetiereinheit, Komplexierung anderer Metall-Ionen, Untersuchung der kooperativen Bindung, der Dynamik der Doppelhelixbildung und -auflösung, der Wechselwirkung mit DNA, Konstruktion selbstorganisierender und verstärkender molekularer Funktions-einheiten etc.

Eingegangen am 26. Mai 1988 [Z 2781]

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **100** (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 289.
- [2] J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Simon, R. Ziessel, C. Piccini-Leopardi, G. Germain, J.-P. Declercq, M. Van Meersche, *Nouv. J. Chim.* **7** (1983) 413.
- [3] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **84** (1987) 2565.
- [4] J. Harrowfield, J.-M. Lehn, B. Chevrier, D. Moras, unveröffentlicht.
- [5] Neuere Beispiele helicaler Zweikernkomplexe: E. C. Constable, M. G. B. Drew, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1600; J. Libman, Y. Tor, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5880; ein frühes Beispiel: G. Struckmeier, U. Thewalt, J.-H. Furhop, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 278; siehe auch zit. Lit. in [3].
- [6] J.-C. Rodriguez-Ubis, B. Alpha, D. Plancherel, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 2264.
- [7] P. J. Burke, D. R. McMillin, W. R. Robinson, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1211; zit. Lit.
- [8] Die spektroskopischen Daten sprechen eindeutig gegen einen polymeren Komplex, der gleichfalls sehr interessant wäre.

Die enzymatische Umwandlung von Isobutyryl- zu *n*-Butyrylcarba(dethia)-Coenzym A: Eine coenzym-B₁₂-abhängige Gerüstumlagerung**

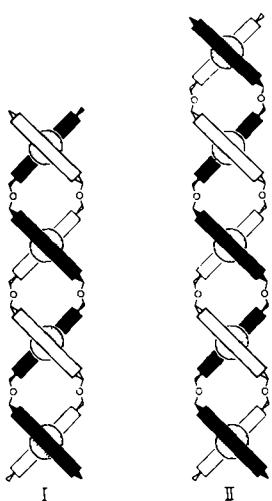
Von Günter Brendelberger, János Rétey*,
Doreen M. Ashworth, Kevin Reynolds, Frances Willenbrock
und John A. Robinson*

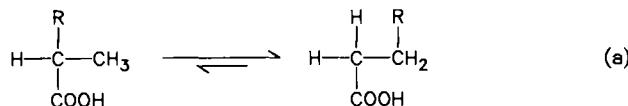
Professor Theodor Wieland zum 75. Geburtstag gewidmet

Coenzym B₁₂ hat nicht nur eine einzigartige Struktur^[11], sondern wirkt auch als Cofaktor in enzymatischen Umlagerungen, die bis vor kurzem in der Chemie ohne Präzedenzfall waren. Darunter sind drei Gerüstumlagerungen [Gl. (a)], bei denen ein organischer Rest und ein H-Atom

[*] Prof. Dr. J. Rétey, Apotheker G. Brendelberger
Lehrstuhl für Biochemie im Institut
für Organische Chemie der Universität
Richard-Willystätter-Allee, D-7500 Karlsruhe 1
Dr. J. A. Robinson, Dr. D. M. Ashworth, Dr. K. Reynolds,
Dr. F. Willenbrock
Department of Chemistry, The University
Southampton SO9 5NH (England)

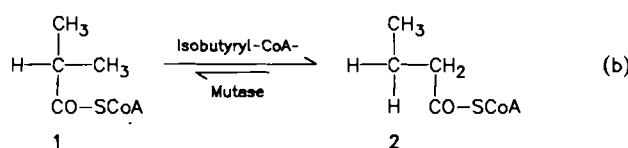
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie (G. B. und J. R.) sowie von SERC, Apcell, Beechams, Glaxo und ICI (D. M. A., K. R., F. W. und J. A. R.) gefördert. G. B. dankt dem Land Baden-Württemberg für ein Graduiertenförderungsstipendium. Das 500 MHz-¹H-NMR-Spektrum verdanken wir Herrn Dr. M. Spraul, Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten.





- $\text{R} = \text{CO}-\text{SCoA}$ Methylmalonyl-CoA-Mutase
 $\text{R} = \text{CHNH}_2-\text{COOH}$ Glutamat-Mutase
 $\text{R} = \underset{\text{CH}_2}{\underset{\parallel}{\text{C}-\text{COOH}}}$ Methylitaconat-Mutase

zwischen zwei benachbarten C-Atomen ausgetauscht werden^[2]. Der Mechanismus dieser Umlagerungen wird noch nicht völlig verstanden. Kürzlich erhielt man Hinweise auf eine neuartige Umlagerung – die gegenseitige Umwandlung von Isobutyryl-CoA **1** und *n*-Butyryl-CoA **2**^[3] [Gl. (b)] – die im Organismus *Streptomyces cinnamonensis* stattfindet, der Polyether-Antibiotika produziert. Hier beschreiben wir Resultate, die belegen, daß es sich um eine neue coenzym-B₁₂-abhängige Umlagerung handelt.



1986 wurde gezeigt, daß synthetisches Methylmalonyl-dethia(carba)-Coenzym A (mit CH₂CoA-Teilstuktur) ein ausgezeichnetes Substrat der Methylmalonyl-CoA-Mutase aus *Propionibacterium shermanii* ist^[4]. Solche CH₂CoA-Derivate sind viel stabiler als ihre Thioester-Analoga und können zur Erkundung des Reaktionsmechanismus eingesetzt werden^[5]. Aus diesem Grund wurde Isobutyryl-

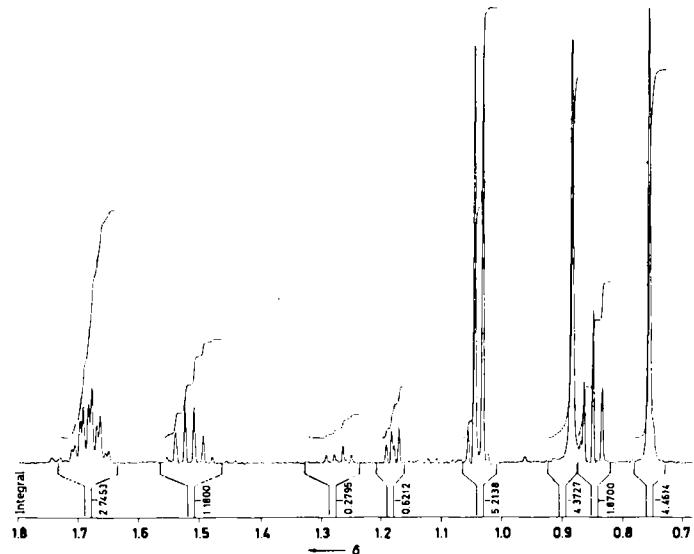


Abb. 1. Ausschnitt aus dem 500 MHz ¹H-NMR-Spektrum des enzymatisch erhaltenen Gleichgewichtsgemisches von Isobutyryl-**3** und *n*-Butyrylcoba(dethia)-Coenzym **A 4** in Deuteriumoxid. Das Triplettsignal bei $\delta = 0.85$ bzw. 1.52 stammen vom *n*-Butyryl-Teil von **4**, während die beiden leicht verschobenen Quintettsignale bei etwa $\delta = 1.68$ der mittleren von drei benachbarten Methylengruppen des CH₂CoA-Teils von **3** und **4** zuzuordnen sind (vgl. Strukturformeln).

In separaten Inkubationsansätzen mit dem *Streptomyces*-Extrakt wurde auch die Umwandlung von (1-¹³C)*n*-Butyryl-CoA **2*** in (1-¹³C)Isobutyryl-CoA **1***^[13] und deren völlige Abhängigkeit von Coenzym B₁₂ gezeigt. Derselbe *Streptomyces*-Extrakt katalysierte auch die Umlagerung von Methylmalonyl-CH₂CoA zu Succinyl-CH₂CoA, wobei etwa die Hälfte des Substrates zu Propionyl-CH₂CoA decarboxyliert wurde. Weder Isobutyryl-CH₂CoA **3** noch Isobutyryl-CoA **1** dienten aber als Substrat für hochgereinigte Methylmalonyl-CoA-Mutase aus *P. shermanii*. Ob in *Streptomyces* die beiden Aktivitäten vom gleichen Protein ausgeübt werden, ist noch nicht eindeutig geklärt. Antikörper gegen Methylmalonyl-CoA-Mutase aus *P. shermanii* hemmten die Isobutyryl-*n*-Butyryl-Umlagerung nicht. Dieselben Antikörper zeigten aber in einem „Immunoblot“-Test^[14] eine deutliche Reaktion mit Methylmalonyl-CoA-Mutase aus *Streptomyces cinnamonensis*.

Wahrscheinlich sind Methylmalonyl-CoA-Mutase und Isobutyryl-CoA-Mutase evolutionsmäßig sehr eng verwandte Enzyme, bei denen, vielleicht durch Mutation, an der Bindungsstelle eine basische Aminosäure (für die Bindung von COO[−]) gegen eine lipophile Aminosäure (für die Bindung von CH₃) ausgetauscht wurde.

Eingegangen am 28. März,
veränderte Fassung am 29. April 1988 [Z 2683]

- [1] P. G. Lenhert, D. C. Hodgkin, *Nature (London)* **192** (1961) 937.
- [2] H. A. Barker, H. Weissbach, R. D. Smyth, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **44** (1958) 1093; M. Flavin, S. Ochoa, *J. Biol. Chem.* **229** (1957) 965; H. Eggerer, E. R. Stadtman, P. Overath, F. Lynen, *Biochem. Z.* **333** (1960) 1; H. F. Kung, S. Cederbaum, L. Tsai, T. C. Stadtman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **65** (1970) 978.
- [3] D. Gani, D. O'Hagan, K. Reynolds, J. A. Robinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1002; K. Reynolds, J. A. Robinson, *ibid.* 1985, 1831; K. Reynolds, D. Gani, J. A. Robinson, *ibid.* 1986, 1334.
- [4] M. Michenfelder, J. Rétey, *Angew. Chem.* **98** (1986) 337; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 366.
- [5] I. Nikawa, S. Numa, T. Shiba, C. J. Stewart, T. Wieland, *FEBS Lett.* **91** (1978) 144; W. E. Hull, M. Michenfelder, J. Rétey, *Eur. J. Biochem.* **173** (1988) 191.
- [6] P. R. Thomas, G. J. Tyler, T. E. Edwards, A. T. Radcliffe, R. C. P. Cubbon, *Polymer* **5** (1964) 525.

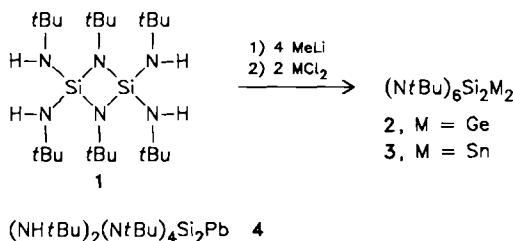
- [7] 3: 250 MHz-¹H-NMR (²H₂O): $\delta = 0.74$ (s, 3 H), 0.88 (s, 3 H), 1.04 (d, $J = 7.0$ Hz, 6 H), 1.71 (quint, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 2.46 (t, $J = 6.3$ Hz, 2 H), 2.58 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 2.71 (sept, $J = 7.0$ Hz, 1 H), 3.12 (t, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 3.46 (t, $J = 6.3$ Hz, 2 H), 3.71 (ABX, $J = 9$ Hz, $J_{HP} = 4$ Hz, 2 H), 4.02 (s, 1 H), 4.26 (m, 2 H), 6.19 (d, $J = 6.2$ Hz, 1 H), 8.29 (s, 1 H), 8.57 (s, 1 H).
- [8] Die Abhängigkeit von Coenzym B₁₂ wurde nur für die Umsetzung des natürlichen Thioester-Substrates 1 nachgewiesen.
- [9] Präpariert durch Ultraschallaufschluß der Zellen, Zentrifugation, „batch“-Adsorption des Überstandes an DEAE-Cellulose und Fällung mit Ammoniumsulfat.
- [10] 4 (enzymatisch hergestellt): 250 MHz-¹H-NMR (²H₂O): $\delta = 0.74$ (s, 3 H), 0.84 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 0.88 (s, 3 H), 1.52 (sext, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 1.71 (quint, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 2.46 (t, $J = 6.2$ Hz, 2 H), 2.48 (t, 2 H), 2.53 (t, 2 H), 3.12 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 3.46 (t, $J = 6.2$ Hz, 2 H), 3.71 (ABX, $J = 9.4$ Hz, $J_{HP} = 5$ Hz, 2 H), 4.02 (s, 1 H), 4.26 (m, 2 H), 6.19 (d, $J = 6.0$ Hz, 1 H), 8.29 (s, 1 H), 8.57 (s, 1 H).
- [11] Ein kleiner Teil des Isobutyryl-CH₂-iso-CoA wurde durch Chromatographie abgetrennt. Laut ¹H-NMR-Spektrum war es frei von n-Butyryl-CH₂-iso-CoA.
- [12] In vier Inkubationsansätzen (zwischen 1 und 16 h) erhielt man immer dasselbe Verhältnis.
- [13] Die Reaktionsprodukte wurden nach Hydrolyse ausgeethert und das Verhältnis Isobuttersäure/Buttersäure durch Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie bestimmt.
- [14] H. Towbin, T. Staehelin, J. Gordon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 76 (1979) 4350.

Polycyclische Silylamide von Ge^{II} und Sn^{II} mit unterschiedlichen Strukturen – Bis(germandiyl) versus Distannat**

Von Michael Veith* und Richard Lisowsky
Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Unterschiedliches Koordinationsverhalten homologer Elemente in gleichartigen Verbindungen kann unter anderem durch Unterschiede der Elektronegativität und/oder der Atomgröße hervorgerufen werden. Wir berichten hier über den Einbau von jeweils zwei Germanium(II)- oder Zinn(II)-Atomen in das Cyclodisilazan 1; die weitreichenden Strukturunterschiede der Produkte 2 bzw. 3 führen wir auf spezielle Ringspannungseffekte zurück.

Aufbauend auf Untersuchungen zur Chemie niedrigerer Hauptgruppenelemente^[2] haben wir das Tetralithiumsalz von 1^[3] mit zwei Äquivalenten des Dioxanadduktes von Germaniumdichlorid sowie mit den Dichloriden von Zinn und Blei umgesetzt.



Bei der Reaktion mit PbCl₂ kann in geringen Ausbeuten eine Verbindung isoliert werden, die nur ein Bleiatom enthält und laut Elementaranalyse als 4 zu formulieren ist (aufgrund ihrer hohen Zersetzungslöslichkeit entzog sie sich weiterer physikalisch-chemischer Charakterisierung).

Die in guten Ausbeuten isolierten Verbindungen 2 und 3 sind analog zusammengesetzt, haben die erwarteten Molmassen in Benzol und zersetzen sich nicht in der Gasphase unter reduziertem Druck (Massenspektren). Die ¹H-

NMR-Spektren von 2 und 3 bestehen aus zwei Singulett im Integrationsverhältnis 2 : 1 (Tabelle 1).

Tabelle 1. Einige Daten zur Struktur von 2 und 3.

	2	3
M_r (exp. in Benzol/ber.)	620/628.08	710/720.30
¹ H-NMR (δ -Werte)	1.49 (18 H, tBu), 1.57 (36 H, tBu)	1.49 (36 H, tBu), 1.52 (18 H, tBu)
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	$P4_3nm$	$P2_1/c$
a [pm]	957.7(9)	915.1(9)
b [pm]	957.7(9)	1931(2)
c [pm]	1753(2)	994(1)
β [°]	90	111.1(1)
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	1608	1639
Z	2	2
gemessene Reflexe	775	1952
($F < 2\sigma$)	203	341
Parameter	55	262
R (r_w)	0.056 (0.069)	0.038 (0.029)
Gewichtsschema	k_1 1.000	0.7583
	k_2 0.01819	0.000173

Die Röntgenstrukturanalysen von 2 und 3 (Tabelle 1) zeigen, daß trotz analoger Zusammensetzung die Strukturen beider Verbindungen grundverschieden sind (Abb. 1): 2 ist ein Dispirosystem der kristallographischen Punktsymmetrie $mm2$ (C_{2v}) mit erstmalig zwei isolierten Ger-

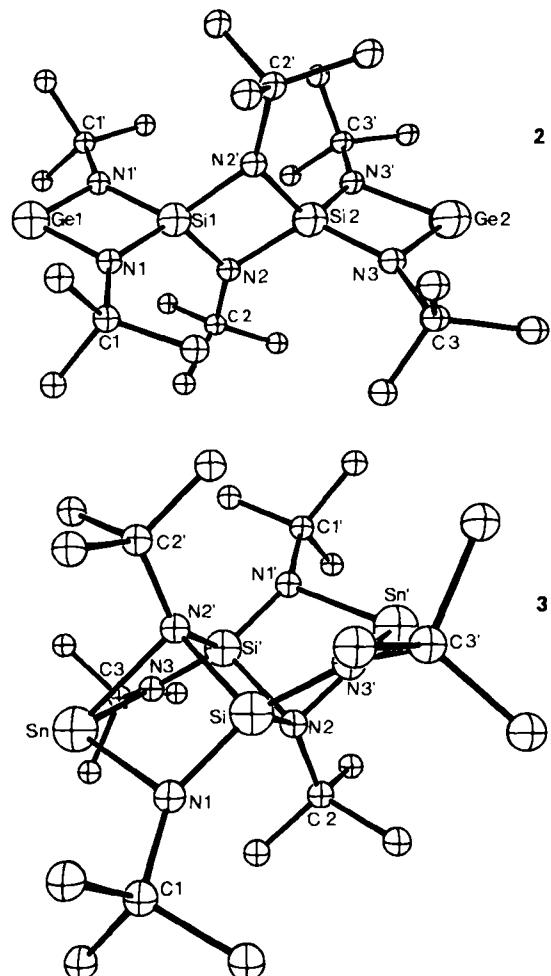


Abb. 1. Strukturen der Verbindungen 2 und 3 im Kristall. Einige (meist gemittelte) Bindungsängen [pm] und -winkel [°]: 2: N-Ge 185.6(6), N1,3-Si 173.4(3), N2-Si 174.9(1); N-Ge-N 80.9(3), N1,3-Si-N1',3' 88.0(2), N2-Si-N2' 85.9(1). – 3: N-Sn 224.7(9), N1,3'-Si 166.8(1), N2,2'-Si 181.0(4); N1-Sn-N1 110.8(2), N1,3-Sn-N2 70.7(2), N2-Si-N2' 86.7(3), N1-Si-N3' 142.2(9) [10].

[*] Prof. Dr. M. Veith, Dr. R. Lisowsky
Institut für Anorganische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken

[**] Cyclische Diazastannylene, 27. Mitteilung. – 26. Mitteilung: [1].