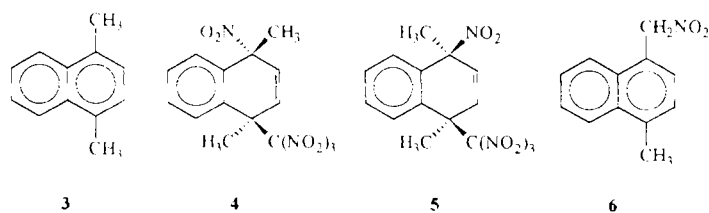


nicht nachgewiesen werden konnte^[2a], gab nach der Photolyse mit Tetranitromethan in HFP bei 22 °C ein 2-H[•] entsprechendes, intensives und gut aufgelöstes ESR-Spektrum. Das Dehydromer von 2-H, 2,2',5,5'-Tetramethoxybiphenyl (**2**)₂, wurde hergestellt, um Analogreaktionen zu denen von **1** und (**1**)₂ untersuchen zu können. Photolysiert man eine Lösung von (**2**)₂ und Tetranitromethan in HFP, so unterscheidet sich das ESR-Spektrum des Produkts (**2**)₂[•] deutlich vom Spektrum von 2-H[•]. Unter präparativen Bedingungen führte die Photolyse von 2-H mit Tetranitromethan in HFP bei 20 °C nach 2 h und 19% Umsatz (nach 4 h: 33%) zu 1,4-Dimethoxy-2-nitrobenzol 2-NO₂ als einzigem Produkt. Die analoge Reaktion in Dichlormethan ergab unter identischen Bedingungen bei 47% Umsatz (nach 4 h: 82%) ebenfalls 2-NO₂. Da in beiden Lösungsmitteln dasselbe Produkt entsteht, kann man daraus nur schließen, daß die höhere Effizienz der Umsetzung in Dichlormethan auf einen durch das Trinitromethanid-Ion initiierten Reaktionsweg hinweist. Dieser führt vermutlich zu einem transienten Addukt^[4], das schließlich zu 2-NO₂ abreagiert. Die deutlich geringere Effizienz in HFP würde dann durch die Blockierung dieses Wegs infolge des Lösungsmittels verursacht, so daß die ziemlich langsame Reaktion zwischen 2-H[•] und NO₂ als möglicher Reaktionskanal zu 2-NO₂ wahrscheinlich ist.

Bestrahlt man 1,4-Dimethylnaphthalin **3** und Tetranitromethan in Dichlormethan bei -60 °C, so kann kein ESR-Signal detektiert werden^[2a]; führt man diese Photolyse dagegen in HFP unter den gleichen Bedingungen bei 5 °C durch, ergibt sich ein breites, nicht aufgelöstes Signal. Bei der Photolyse in präparativem Maßstab in HFP ([**3**] = 0,5, [Tetranitromethan] = 1,0 mol dm⁻³) bei 20 °C entsteht nach 40% Umsatz nahezu quantitativ 1,4-Dimethyl-2-nitronaphthalin. Wieder ist es offensichtlich, daß die Bildung der aus 3[•] und dem Trinitromethanid-Ion abgeleiteten Produkte, die man in Dichlormethan bei 20 °C erhält^[5], nämlich die Addukte **4** und **5** (insgesamt in 49% Ausbeute) und das in der Seitenkette nitririerte Substitutionsprodukt **6** (48%), vollständig unterdrückt wird.



Diese Beispiele zeigen die einmalig hohe Persistenz von Radikalkationen in HFP, die die Beobachtung dieser Kationen in Gegenwart eines Nucleophils, beispielsweise dem Trinitromethanid-Ion, sogar bei Raumtemperatur ermöglicht. Die verbleibende Reaktivität des Radikalkations führt zur Bildung von Dehydromeren und oder durch Kupplungsreaktionen mit NO₂ zu den „normalen“ Produkten der Reaktionen von ArH[•] mit NO₂. Es scheint also, daß HFP exakt zwischen der radikalischen und elektrophilen Reaktivität von Radikalkationen differenziert.

Eingegangen am 8. Juni 1995 [Z 8071]

Stichworte: Hexafluorpropanol · Nitroverbindungen · Photochemie · Radikalkationen · Tetranitromethan

- [1] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1131–1132; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, im Druck.
- [2] a) L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, J. O. Svensson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 1719–1930; b) C. P. Butts, L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, W. T. Robinson, *Acta Chem. Scand.* **1995**, 49, 253–264.
- [3] Ein ähnlicher Mechanismus wirkt bei der Bildung von ArH[•] bei der Photolyse von ArH mit 2,3-Dichlor-4,5-dicyanbenzochinon in Trifluoressigsäure: A. G. Davies, K.-M. Ng, *Aust. J. Chem.* **1995**, 48, 167–173.
- [4] Die meisten Produkte der Photolyse von ArH und Tetranitromethan in Dichlormethan oder Acetonitril sind auf die Eliminierung von Nitroform oder salpetriger Säure aus anfänglich gebildeten Nitrotrinitromethyl- oder Nitritotritinitromethyl-1,2- und oder -1,4-Addukten mit dem aromatischen Ringsystem zurückzuführen. Die Beständigkeit der Addukte reicht von isolierbar bis instabil. Siehe hierzu frühere Mitteilungen dieser Reihe und zwei Übersichten: L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, *Acta Chem. Scand.* **1994**, 48, 937–950; *Advances in Carbocation Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: J. M. Coxon), JAI, **1995**, im Druck.
- [5] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1799–1806.

Zum Katalysemechanismus einer metallfreien Hydrogenase aus methanogenen Archaea: enzymatische Umsetzung von H₂ ohne Metall und ihre Analogie zur Chemie der Alkane in supersaurer Lösung**

Albrecht Berkessel* und Rudolf K. Thauer*

Hydrogenasen werden Enzyme genannt, die Reaktionen mit molekularem Wasserstoff (H₂) als Substrat oder Produkt katalysieren. Alle bisher untersuchten Hydrogenasen sind Metalloenzyme, alle enthalten Eisen-Schwefel-Zentren und die meisten zusätzlich Nickel^[1]. Die Aktivierung des H₂-Moleküls soll an einem der beiden redoxaktiven Übergangsmetall-Ionen stattfinden. Die genaue Struktur des aktiven Zentrums ist noch unbekannt. Die Kristallstruktur einer Nickel-Eisen-Hydrogenase liegt zwar vor, jedoch von einem inaktiven Enzympräparat^[2]. Die Bindung und Aktivierung von molekularem Wasserstoff an niedermolekulare Übergangsmetallkomplexe ist dagegen vergleichsweise gut untersucht und es ist zu erwarten, daß in der näheren Zukunft die aus der Metallorganischen Chemie bekannten Mechanismen^[3] auch für die übergangsmetallhaltigen Hydrogenasen nachgewiesen werden können.

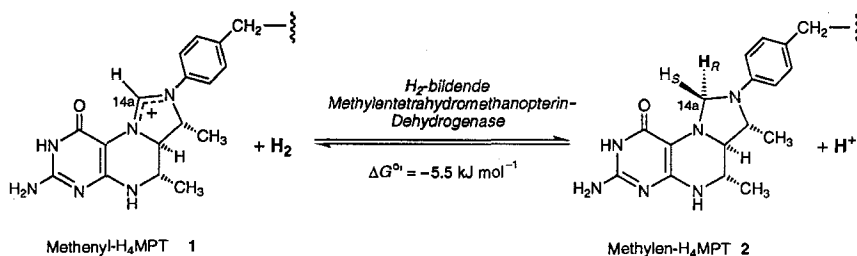
Vor etwa fünf Jahren wurde in methanogenen Archaea eine neuartige Hydrogenase entdeckt, die die reversible Reduktion von N⁵,N¹⁰-Methenyltetrahydromethanopterin, Methenyl-H₄MPT **1**, mit molekularem Wasserstoff zu N⁵,N¹⁰-Methylen-tetrahydromethanopterin, Methylen-H₄MPT **2**, und einem Proton katalysiert (Schema 1), und die weder Nickel- noch Eisen-Schwefel-Zentren zu enthalten scheint und in diesem Sinne metallfrei ist^[4–8].

Der stereochemische Verlauf der in Schema 1 zusammengefaßten Reaktion, die in methanogenen Archaea^[9] an der Methanbildung aus CO₂ und H₂ beteiligt ist^[10], wurde durch

[*] Prof. Dr. A. Berkessel
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221 56-4205
E-mail: g77@ix.urz.uni-heidelberg.de

Prof. Dr. R. K. Thauer
Max-Planck-Institut für terrestrische Mikrobiologie
Karl-von-Frisch-Straße, D-35043 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-5833

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderprogramm „Biologische Wasserstoffgewinnung“) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1. Für die vollständigen Strukturformeln von 1 und 2 inklusive Seitenketten siehe Lit. [11, 12].

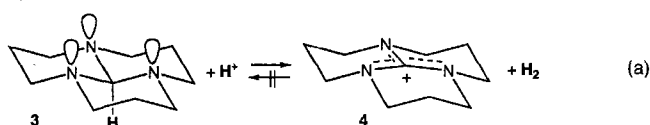
NMR-Studien („magnetic labeling“) ermittelt^[11–13]: a) Das Substrat 1 wird stereoselektiv reduziert. Die formale Hydridübertragung erfolgt in die oder aus der pro-*R*-Position von Methylen-H₄MPT 2, das pro-*S*-Wasserstoffatom bleibt unangetastet. b) Das pro-*R*-Wasserstoffatom von Methylen-H₄MPT 2 tauscht außerdem mit dem Lösungsmittel Wasser aus. Die Austauschgeschwindigkeit ist etwa 2.4mal höher als die Geschwindigkeit der Umsetzung 2 → 1. Letzteres belegt, daß ein direkter Austausch mit dem Lösungsmittel vorliegt und nicht eine Sekundärreaktion via zunächst gebildetem Wasserstoff. Diese Ergebnisse stimmen gut mit Untersuchungen überein, die zeigen, daß die Dehydrierung von Methylen-H₄MPT 2 in D₂O zur gleichzeitigen Bildung von HD und D₂ führt^[14, 15].

Die „H₂-bildende Methylentetrahydromethanopterin-Dehydrogenase“ unterscheidet sich von allen anderen Hydrogenasen nicht nur durch das Fehlen von Nickel- und Eisen-Schwefel-Zentren, sondern auch durch folgende Eigenschaften: Sie ist nicht inhibierbar durch CO, NO, Cyanid, Azid, Nitrit oder Acetylen; sie katalysiert in Abwesenheit des Substrats keinen H₂/H⁺-Austausch; sie ist nicht in der Lage, die reversible Reduktion von Farbstoffen wie Methylenblau oder Viologenen mit H₂ zu katalysieren, und sie zeigt ein reines Protein-UV/Vis-Spektrum.

Das Fehlen eines redoxaktiven Übergangsmetalls räumt der H₂-bildenden Methylentetrahydromethanopterin-Dehydrogenase einen besonderen Platz unter den Hydrogenasen ein, denn die bei metallhaltigen Hydrogenasen stattfindende Aktivierung des H₂-Moleküls durch Bindung an ein Übergangsmetall kann hier nicht erfolgen. Vor diesem Hintergrund ist das Enzym aus mechanistischer und präparativer Sicht höchst interessant: Es handelt sich bei der katalysierten Reaktion (Schema 1) um die Reduktion eines organischen Substrats mit molekularem Wasserstoff ohne Zuhilfenahme eines redoxaktiven Übergangsmetalls!

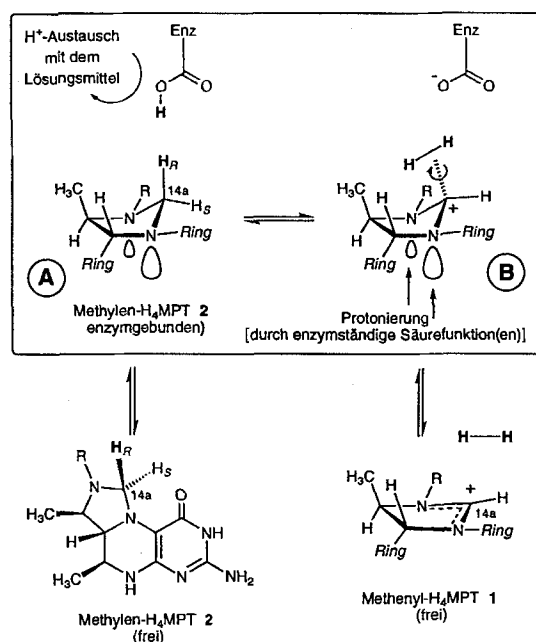
Wir schlagen vor, daß die Reaktion zwischen Methylen-tetrahydromethanopterin 1 und Wasserstoff durch enzymatische Aktivierung des Substrats 1 bewirkt wird. Dies ist ein für Hydrogenasen neuer Katalysemechanismus, da bei den Übergangsmetallhaltigen Systemen das H₂-Molekül aktiviert wird. Wir führen im folgenden aus, wie die in Schema 1 gezeigte Reaktion durch konformative Fixierung und Protonierung des Substrats 1 im Enzym katalysiert werden kann, und zeigen auf, welche Analogien für diesen Reaktionsmodus in der Chemie der Alkane in supersauren Lösungen^[16–19] existieren.

Zunächst soll die Rückreaktion, d. h. die formale Hydrideliminierung aus Methylen-H₄MPT 2, betrachtet werden (Schema 1). Ähnliche Umsetzungen sind von den strukturell verwandten Orthoamidinen des Typs 3 (Perhydro-3a,6a,9a-triazaphenalen) bekannt^[20–22]. Wie in Gleichung (a) gezeigt,



bildet sich aus dem Orthoamid 3 nach Protonierung mit Tetrafluoroborsäure oder Salzsäure bei 110 °C innerhalb von 23 h quantitativ das Guanidiniumsalz 4 und molekularer Wasserstoff^[20]. Die ungewöhnliche Reaktivität des Orthoamids 3 kann durch die Wechselwirkung der drei antiperiplanaren freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit dem σ*-Orbital der zentralen C-H-Bindung erklärt werden. Die Schwächung dieser Bindung gibt sich bereits durch das Auftreten der C-H-

Streckschwingung bei ungewöhnlich großer Wellenlänge zu erkennen (4.0 μm, „Bohlmann-Bande“^[23]). Wie in Schema 2 gezeigt, kann auch der Imidazolidin-Fünfring von Methylen-H₄MPT 2 problemlos eine Konformation einnehmen, bei der die freien Elektronenpaare der beiden flankierenden Stickstoffatome antiperiplanar zur Bindung C-H_R stehen (A, Schema 2).

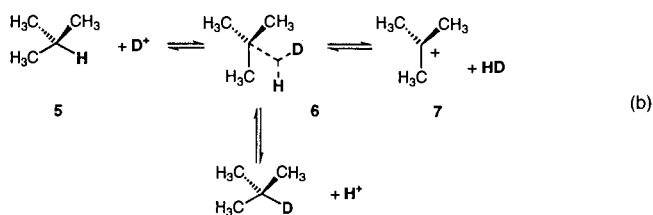


Schema 2.

Die C-H-Bindung soll durch eine enzymständige saure Gruppierung protoniert werden, z. B. durch die Carboxylgruppe eines Asparagin- oder Glutaminsäurerests. Durch die antiperiplanare Anordnung der freien Elektronenpaare und der C-H-Bindung wird die Protolyse stark erleichtert (stereoelektronischer Effekt), die Stereoselektivität der formalen Hydrideliminierung aus 2 wird durch die konformative Fixierung des Fünfrings nach Bindung im Enzym zwanglos erklärt. Im freien Formamidinium-Methenyl-H₄MPT 1 wird schließlich die positive Ladung an C-14a durch Planarisierung des Imidazolidin-Fünfrings optimal stabilisiert.

Wenngleich die „Orthoamid-Analogie“ die formale Hydrideliminierung aus Methylen-H₄MPT 2 inklusive ihrer Stereoselektivität erklären kann, so versagt sie doch im Bezug auf zwei weitere wichtige Aspekte der enzymatischen Umwandlung (Schema 1): a) Wie eingangs erwähnt, tauscht das pro-*R*-Wasserstoffatom von Methylen-H₄MPT 2 etwa 2.4mal schneller mit dem Lösungsmittel aus, als es unter Bildung von Methenyl-H₄MPT 1 abgegeben wird^[13]. Ein H/D-Isotopenaustausch an der zentralen C-H-Bindung von Orthoamidinen des Typs 3, z. B. bei Behandlung mit DBF₄ statt mit HBF₄, konnte dagegen nicht

nachgewiesen werden^[20–22]. b) Im Gegensatz zur reversiblen enzymatischen Reduktion von Methenyl-H₄MPT **1** (Schema 1) findet eine Umsetzung von Guanidiniumionen mit molekularem Wasserstoff zum Orthoamid nicht statt [Gl. (a)], d. h., die „Orthoamid-Reaktion“ in Tetrafluoroborsäure oder Salzsäure ist irreversibel. Dieses Dilemma wird durch die Annahme beseitigt, daß die Stabilisierung des kationischen Zentrums an C-14a von Methenyl-H₄MPT **1** durch die freien Elektronenpaare der flankierenden Stickstoffatome im Enzym aufgehoben werden kann. Diese Hypothese ist in Schema 2 durch den Übergang von freiem Methenyl-H₄MPT **1** zum enzymgebundenen Zustand **B** angedeutet: Im ungebundenen Zustand wird die positive Ladung an C-14a in der planaren Konformation des Fünfrings durch die beiden flankierenden Stickstoffatome stabilisiert. Bei der Bindung von Methenyl-H₄MPT **1** an das Enzym (Zustand **B**, Schema 2) könnten die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen – wiederum durch enzymständige saure Gruppierungen – protoniert werden, es resultiert eine „Envelope“-Konformation des Imidazolidin-Rings. Durch dieses Ausschalten der konjugativen Stabilisierung würde ein kationisches Zentrum an C-14a erzeugt, dessen Elektrophilie im Vergleich zum Formamidiniumion **1** oder dem Guanidiniumion **4** [Gl. (a)] stark erhöht ist, und das in seinen Eigenschaften eher Carbokationen entspricht, wie sie in Lösung unter „supersauren Bedingungen“^[16–19] erzeugt werden können. Die Ähnlichkeiten sind in der Tat verblüffend: Wie von Olah et al.^[24, 25] und Hogeveen et al.^[26] beobachtet wurde, kann bei Alkanen in supersaurer Lösung unter Retention der Konfiguration am betroffenen Kohlenstoffatom H/D-Austausch auftreten, ohne daß oder bevor es zur Bildung des entsprechenden Carbokations kommt. Bei Isobutan **5** [Gl. (b)] wird z. B. das tertiäre H-Atom rasch

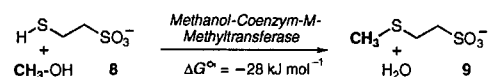


ausgetauscht^[16–19, 27]. Diese Austauschreaktionen werden durch reversible Protonierung/Deuterierung der (im Fall des Isobutans tertiären) C-H-Bindung unter Bildung einer Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindung erklärt^[24] [Gl. (b), **6**]. Das reversible Auftreten einer analogen Spezies mit Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindung (**B**, Schema 2), d. h. die Rotationsfähigkeit des „kationgebundenen H₂-Moleküls“, erklärt zwanglos den raschen Isotopenaustausch des pro-*R*-Wasserstoffatoms von **2** mit dem Lösungsmittel. Ein Protonenaustauschpfad zwischen der enzymständigen Säurefunktion Enz-CO₂H und der Lösung muß nämlich existieren, da im Verlauf der enzymatischen Reduktion von **1** zu **2** die gebildeten Protonen an die Lösung abgegeben werden. Diese Hypothese erklärt auch, warum die H₂-bildende Methylentetrahydromethanopterin-Dehydrogenase nur in Gegenwart des Substrats (**1** oder **2**) den Isotopenaustausch zwischen Gasphase und Lösung katalysiert^[12, 14]. Von Hogeveen et al.^[28] konnte gezeigt werden, daß molekularer Wasserstoff mit Carbokationen wie dem *tert*-Butylkation zum entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff reagieren kann [Gl. (b), Umsetzung von **7** mit Wasserstoff zu **5**]. Dieser Transformation entspräche die Umsetzung von enzymatisch aktiviertem Methenyl-H₄MPT mit Wasserstoff zu Methenyl-H₄MPT und einem Proton. Letzteres würde vom enzymständigen Carbonylat-Ion aufgenommen werden können (**B** → **A**, Schema 2).

Von Walling und Bollyky wurde – unter drastischen Reaktionsbedingungen – die Reduktion von Benzophenon mit H₂ in Gegenwart starker Basen beobachtet^[29a]. Dies deutet darauf hin, daß die Heterolyse des H₂-Moleküls durch die enzymständige Base zusätzlich erleichtert werden kann. Hogeveen et al. konnten bei der Umsetzung des *tert*-Butylkations mit H₂ oder D₂ keinen kinetischen Isotopeneffekt feststellen^[28]. Interessanterweise zeigt auch die H₂-bildende Methylentetrahydromethanopterin-Dehydrogenase keinen signifikanten kinetischen Isotopeneffekt: Die Reduktion von Methenyl-H₄MPT **1** mit H₂ und D₂ verläuft gleich schnell bei allen Substratkonzentrationen und untersuchten pH-Werten^[29b].

Auf den ersten Blick mag die Formulierung von Intermediaten, wie sie unter Lösungsbedingungen nur in supersauren Medien beobachtbar sind, bei einer enzymatischen Reaktion etwas gewagt erscheinen. Reaktionsmuster organischer Moleküle, wie sie unter „supersauren Bedingungen“ charakteristisch sind, z. B. die Isomerisierung von Alkanen, wurden auch schon in Gegenwart fester Ionenaustauscher oder Zeolithe beobachtet, die Sulfonsäureeinheiten als saure Gruppen tragen^[19, 30, 31]. „Supersaure Reaktionen“ sind folglich in passender, nicht-basischer Umgebung und bei richtiger Positionierung der Säurefunktionen (eventuell unter di- oder gar multifunktionaler Katalyse^[32]) auch ohne die typischen Supersäuren der Chemie in Lösung möglich. Warum also nicht auch im Verlauf von enzymatischen Reaktionen? Es sei daran erinnert, daß Proteasen Amidbindungen bei Raumtemperatur und pH 7 in Minuten hydrolysieren, während für die analogen, säurekatalysierte „Lösungsschemie“ mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß in 6 M Salzsäure notwendig ist.

Im Licht der Chemie von Carbokationen in supersaurer Lösung erscheint die Katalyse durch die H₂-bildende Methylentetrahydromethanopterin-Dehydrogenase nicht mehr mysteriös, sondern drängt sich als Alternative zur H₂-Aktivierung durch metallhaltige Hydrogenasen geradezu auf. Könnte die vorgeschlagene Substrataktivierung durch Protonierung auch für weitere Enzymreaktionen von Interesse sein? Die H₂-bildende Methylentetrahydromethanopterin-Dehydrogenase ist sicher ein Extremfall, denn die Umsetzung des sehr wenig nucleophilen H₂-Moleküls ohne Zuhilfenahme eines Übergangsmetalls erfordert die intermediäre Bildung eines sehr reaktiven, also hochenergetischen Carbokations. Dennoch kann gemutmaßt werden, ob auch folgende Fragmentübertragungsreaktionen, die nur enzymatisch katalysiert, aber nicht spontan in Lösung ablaufen, durch intermediäre selektive Protonierung der Methylgruppendonoren katalysiert sein könnten: zum Beispiel a) die Methylgruppenübertragung von Methanol auf Coenzym **M 8** unter Bildung von Methyl-Coenzym **M 9** (Schema 3) in metha-



Schema 3.

nogenen Archaea^[33], oder b) die Methylierung von Homocystein durch N⁵-Methyltetrahydrofolat zu Methionin in allen Lebewesen^[34]. Der Verdacht liegt nahe! So kann unter „supersauren Bedingungen“ die Elektrophilie von Methanol in einem Maß gesteigert werden^[19], daß sogar Benzol methyliert^[31] oder eine ionische Hydrierung zu Methan erreicht werden kann^[35]. Ähnliches gilt für die Aktivierung von Methylamin^[19].

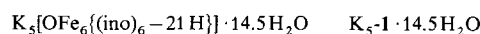
Eingegangen am 20. Juni 1995 [Z 8115]

Stichworte: Archaeobakterien · Carbokationen · Enzyme · Hydrogenasen

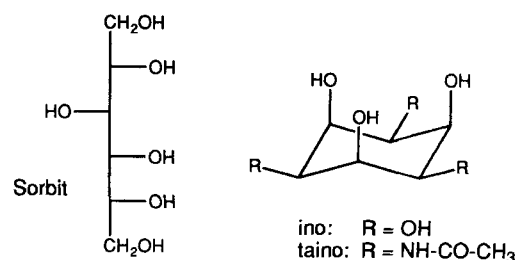
Ein neuartiger sechskerniger Fe^{III}-cis-Inositolato-Komplex als Modell für Fe^{III}-Polyol-Wechselwirkungen in wässriger Lösung**

Kaspar Hegetschweiler*, Lorenza Hausherr-Primo, Willem H. Koppenol, Volker Gramlich, Léon Odier, Wolfram Meyer, Heiner Winkler und Alfred X. Trautwein

Es ist seit langem bekannt, daß Zucker, Zuckeralkohole und Zuckersäuren in wässriger Lösung die Fällung von schwerlöslichen Metallhydroxiden effektiv unterbinden können^[1]. Wird eine Lösung eines Metallsalzes in Gegenwart eines Polyols mit Lauge versetzt, so können je nach den gewählten Bedingungen lösliche Polyolatometallate oder feste Metallpolyolate erhalten werden^[2]. Als Konkurrenzreaktion beobachtet man oft die hydrolytische Vernetzung der Metall-Kationen, wobei auch die Kombination beider Reaktionen, d.h. die Bildung oxo- oder hydroxoverbrückter, mehrkerniger Polyolato-Komplexe, erfolgen kann^[3]. Solche Verbindungen sind insbesondere für die Synthese neuer Materialien (Sol-Gel-Technik) von Interesse^[4]. Die Struktur vieler Metallpolyolate ist nicht bekannt, da diese Verbindungen oft schlecht kristallisieren und amorph anfallen. Es gelang uns nun, den wasserbeständigen Polyolato(oxo)eisen-Komplex **1** als Kaliumsalz der Zusammensetzung



(ino = cis-Inosit, Schema 1) zu kristallisieren und mit einer Röntgenstrukturanalyse^[5] sowie durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität^[6] zu charakterisieren. Das Komplexanion **1** fügt sich in eine ständig wachsende Reihe mehrkerniger Fe^{III}-Komplexe ein, die als Modellverbindungen für eisenhaltige Proteine wie Ferritin von Interesse sind^[7].



Schema 1. Formeln der hier verwendeten Liganden.

[*] Dr. K. Hegetschweiler, Dipl.-Chem. L. Hausherr-Primo, Prof. Dr. W. H. Koppenol
Laboratorium für Anorganische Chemie
ETH Zentrum, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/632-1090

Dr. V. Gramlich
Institut für Kristallographie
ETH Zentrum, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Dr. L. Odier
CEA DRFMC/SESAM/MV, CENG
F-38054 Grenoble Cedex 9 (Frankreich)

Dipl.-Phys. W. Meyer, Dr. H. Winkler, Prof. Dr. A. X. Trautwein
Institut für Physik der Medizinischen Universität
Ratzeburger Allee 160, D-23538 Lübeck

[**] Metallkomplexe von Polyalkoholen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Firma Vifor (International), St. Gallen, Schweiz, und durch das BMFT (Projekt 05 SFLAXI4) gefördert. Wir danken Prof. S. J. Angyal, Sydney, Australien, für wertvolle Anregungen und Dr. H.-F. Nolting von der EMBL-Außenstelle Hamburg für hilfreiche Unterstützung. – 2. Mitteilung: L. Hausherr-Primo, K. Hegetschweiler, H. Rüegger, L. Odier, R. D. Hancock, H. W. Schmalke, V. Gramlich, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1689–1701.

- [1] S. P. J. Albracht, *Biochim. Biophys. Acta* **1994**, *1188*, 167–204.
- [2] a) A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature* **1995**, *373*, 580–587; b) R. Cammack, *ibid.* **1995**, *373*, 556–557; c) M. A. Halcrow, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1307–1310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1193–1195.
- [3] R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789–805.
- [4] C. Zirngibl, R. Hedderich, R. K. Thauer, *FEBS Lett.* **1990**, *261*, 112–116.
- [5] B. Schwörer, R. K. Thauer, *Arch. Microbiol.* **1991**, *155*, 459–465.
- [6] K. Ma, C. Zirngibl, D. Linder, K. O. Stetter, R. K. Thauer, *Arch. Microbiol.* **1991**, *156*, 43–48.
- [7] R. von Büna, C. Zirngibl, R. K. Thauer, A. Klein, *Eur. J. Biochem.* **1991**, *202*, 1205–1208.
- [8] C. Zirngibl, W. van Dongen, B. Schwörer, R. von Büna, M. Richter, A. Klein, R. K. Thauer, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *208*, 511–520.
- [9] R. S. Wolfe, *Annu. Rev. Microbiol.* **1991**, *45*, 1–35.
- [10] D. S. Weiss, R. K. Thauer, *Cell* **1993**, *72*, 819–822.
- [11] J. Schleucher, B. Schwörer, C. Zirngibl, U. Koch, W. Weber, E. Egert, R. K. Thauer, C. Griesinger, *FEBS Lett.* **1992**, *314*, 440–444.
- [12] J. Schleucher, C. Griesinger, B. Schwörer, R. K. Thauer, *Biochemistry* **1994**, *33*, 3986–3993.
- [13] J. Schleucher, B. Schwörer, R. K. Thauer, C. Griesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2941–2942.
- [14] B. Schwörer, V. M. Fernandez, C. Zirngibl, R. K. Thauer, *Eur. J. Biochem.* **1993**, *212*, 255–261.
- [15] A. Klein, M. Fernandez, R. K. Thauer, *FEBS Lett.* **1995**, im Druck.
- [16] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, **1985**.
- [17] P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1985**.
- [18] G. A. Olah in *The Chemistry of Alkanes and Cycloalkanes* (Hrsg.: S. A. Patai), Wiley, New York, **1992**, S. 609–652.
- [19] a) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805–827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767–788; b) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1519–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1393–1405.
- [20] J. M. Erhardt, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6363–6364.
- [21] T. J. Atkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6364–6365.
- [22] J. M. Erhardt, E. R. Grover, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6365–6369.
- [23] F. Bohlmann, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 641–642.
- [24] G. A. Olah, N. Hartz, G. Rasul, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1336–1343.
- [25] G. A. Olah, G. Klopman, R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3261–3268.
- [26] H. Hogeveen, C. I. Gaasbeek, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, *87*, 319–320.
- [27] G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen, Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4960–4970.
- [28] A. F. Bickel, C. I. Gaasbeek, H. Hogeveen, J. M. Oelderik, J. C. Platteeuw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 634–635.
- [29] a) C. Walling, L. Bollyky, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3750–3752; b) A. Klein, G. Hartmann, R. K. Thauer, *Eur. J. Biochem.* **1995**, eingereicht.
- [30] W. O. Haag, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1375–1394.
- [31] J. Kaspi, D. D. Montgomery, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3147–3150.
- [32] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 146–153.
- [33] J. T. Keltjens, G. D. Vogels in *Methanogenesis: Ecology, Physiology, Biochemistry and Genetics* (Hrsg.: J. G. Ferry), Chapman & Hall, New York, **1993**, S. 253–303.
- [34] R. V. Banerjee, V. Frasca, D. P. Ballou, R. G. Matthews, *Biochemistry* **1990**, *29*, 11101–11109.
- [35] G. A. Olah, A.-H. Wu, *Synlett* **1990**, 599–600.