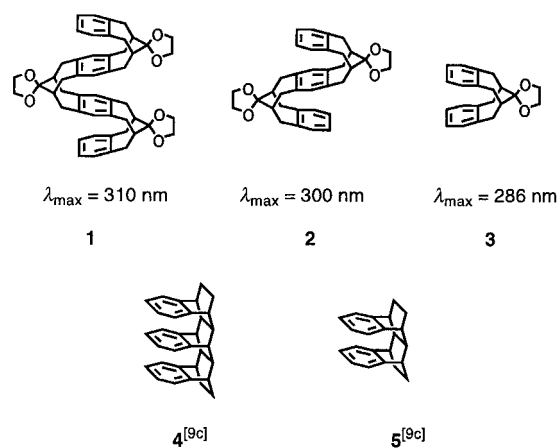


Quadrupeldecker-[3.3][3.3][3.3]Orthocyclophanacetal: eine Orthocyclophan-Leiter

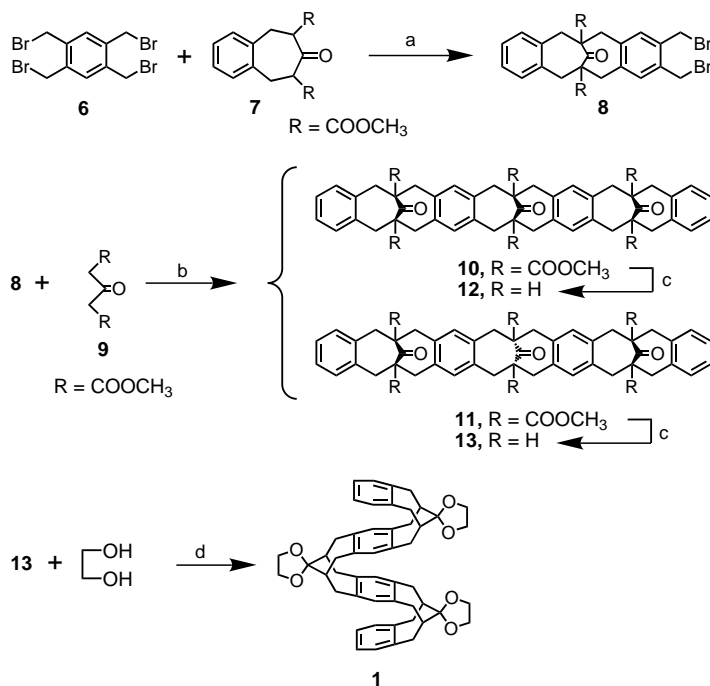
Shuntaro Mataka,* Kouichiro Shigaki, Tsuyoshi Sawada, Yoshihara Mitoma, Masahiko Taniguchi, Thies Thiemann, Kazuya Ohga und Naoyoshi Egashira

Nichtbindende Wechselwirkungen zwischen aromatischen Einheiten bestimmen das Verhalten vieler Moleküle entscheidend mit, von denen einige bei natürlichen Vorgängen eine große Rolle spielen.^[1] Vor allem π - π -Wechselwirkungen zwischen dicht übereinandergestapelten π -Systemen sind von andauerndem Interesse.^[2] Für Benzol sind die Energieunterschiede zwischen gestapelten Dimeren mit Fläche-auf-Fläche-Anordnung und solchen mit einer versetzten Anordnung ihrer Flächen oder mit einer Fläche-auf-Kante-Anordnung bestimmt worden.^[3] Es wurden verschiedene Verbindungen synthetisiert, in denen aromatische Ringe in einer Fläche-auf-Fläche-Anordnung mit kurzem Abstand fixiert sind. Typischerweise wurden ringsubstituierte oder komplexierte Cyclophane mit kleiner Ringgröße^[4] verwendet, um die Effekte von Through-space-Wechselwirkungen von π -Orbitalen zu untersuchen. Da die π -Systeme in kleineren Meta- und Paracyclophanen häufig stark verzerrt sind,^[5] ist es nicht immer einfach, die Effekte dieser Verzerrungen von denen zu unterscheiden, die durch Through-space- π - π -Wechselwirkungen verursacht werden.^[6, 7] In den meisten Fällen sind die aromatischen Einheiten von Orthocyclophanen gar nicht oder nur geringfügig verzerrt. Orthocyclophane sind häufig flexible Moleküle mit nur mäßig interessanten Topologien.^[8] Durch die geschickte Einführung von Brücken lassen sich jedoch starre Orthocyclophane mit übereinandergestapelten π -Systemen bilden, die nur geringfügig verzerrt sind.^[9] Eine dieser Verbindungsklassen, die von unserer Arbeitsgruppe untersucht wurde,^[10] sind [3.3]Orthocyclophane, bei denen die Areineinheiten über eine Bicyclo[4.4.1]undecan-Gruppe verbunden sind. Die Einführung von sperrigen Substituenten an der zentralen Brücke dieser Moleküle^[11] zwingt die Areineinheiten dazu, gegenüberliegende Positionen einzunehmen. Ausgehend von flexiblen Orthocyclophan-Ketonen lassen sich auf diese Weise starre, übereinandergestapelte [3.3]Orthocyclophane synthetisieren (z.B. **1–5**). Im Prinzip ist es durch eine sägezahnartige Anordnung, die an eine traditionelle japanische Falttrennwand (byobu) erinnert, möglich, Orthocyclophan-Leitern zu bilden, in denen π - π -Wechselwir-



kungen über größere Entfernungen erwartet werden können.

Schema 1 zeigt den Syntheseweg zu Verbindung **1**, die vier gestapelte Lagen enthält. Das Dibromid **8** erhält man durch die Reaktion von 1,2,4,5-Tetrakis(bromomethyl)benzol **6** mit



Schema 1. a) 5proz. NaOH/CH₂Cl₂, TBABr, RT, 6 h, 80%; b) 20proz. NaOH/CH₂Cl₂, TBABr, RT, 24 h, Reinigung durch Säulenchromatographie (**10** (R = COOCH₃): 16%, **11** (R = COOCH₃): 44%); c) 1. 70 mL 10proz. KOH/EtOH (1/1), Rückfluß, 4 h (**10** (R = COOH): 88%, **11** (R = COOH): 91%); 2. 320 °C (**12**: 56%, **13**: 70%); d) 6 mL Benzol/Nitrobenzol (1/1), *p*-Toluolsulfonsäure, Rückfluß, 48 h, 68%.

Dimethyl-1,2-benzo-1-cyclohepten-5-on-4,6-dicarboxylat **7**. Die Weiterreaktion von **8** mit Dimethylacetondicarboxylat **9** führt zu einer 1:4-Mischung der diastereomeren Hexacarboxylate **10** und **11**, die säulenchromatographisch voneinander getrennt wurden. Beide Verbindungen werden separat durch eine Reaktionssequenz aus Hydrolyse und thermisch induzierter Decarboxylierung in die entsprechenden Triketone **12** bzw. **13** überführt. Während eine Röntgenstrukturanalyse von

[*] Prof. Dr. S. Mataka, Dr. T. Sawada, Dr. T. Thiemann
Institute of Advanced Material Study
Kyushu University
6-1, Kasuga-koh-en, Kasuga 816-8580 (Japan)
Fax: (+81) 92-583-7811
E-mail: mataka@cm.kyushu-u.ac.jp
K. Shigaki, Dr. Y. Mitoma, M. Taniguchi
Department of Molecular Science and Technology
Graduate School of Engineering Sciences
Kyushu University
Prof. Dr. K. Ohga, Dr. N. Egashira
Department of Applied Chemistry
Faculty of Engineering
Oita University
Oita Dannoharu 700, Oita 870-1192 (Japan)

12^[13] ergab, daß sich alle drei Carbonylgruppen auf derselben Seite der Molekülebene befinden, wurde aus dem Diastereomer **13** durch einfache Acetalisierung die Quadrupeldecker-Verbindung [3.3][3.3][3.3]Orthocyclophantris(acetal) **1** erhalten.

Die symmetrische Struktur von **1** kommt in seinem ¹H-NMR-Spektrum zum Ausdruck. Die aromatischen Protonen in den beiden mittleren Lagen erfahren eine stärkere Hochfeldverschiebung ($\delta = 5.77$, in CDCl₃) als die Protonen in den äußeren Lagen ($\delta = 6.40$ – 6.62). Interessanterweise läßt sich diese Hochfeldverschiebung jedoch nicht ausreichend durch eine einfache Addition der Anisotropie-Effekte erklären, die von zwei isolierten übereinandergestapelten Benzoleinheiten verursacht werden. Dies zeigt ein Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen der inneren Lage des Tripeldeckers **2** ($\delta = 5.90$, in CDCl₃).

Die UV-Vis-Daten geben einen ersten Hinweis auf eine π - π -Wechselwirkung in **1**. Das starr gestapelte Orthocyclophan-acetal **1** ($\lambda_{\text{max}} = 310$ nm) absorbiert bei einer viel größeren Wellenlänge als das entsprechende flexible Orthocyclophan-keton **13** ($\lambda_{\text{max}} = 280$ nm, dies entspricht exakt dem Wert von λ_{max} für 1,2,4,5-Tetramethylbenzol). Vergleicht man die UV-Vis-Spektren des entsprechenden Doppeldeckers [3.3]Orthocyclophan **3** ($\lambda_{\text{max}} = 286$ nm) und des Tripeldeckers [3.3][3.3]Orthocyclophan **2** ($\lambda_{\text{max}} = 300$ nm) mit dem von **1**, so zeigt sich eine zunehmende, wenn auch geringe bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima. Das steht im Unterschied zu den Sester- und Sesquibenzobicyclo[2.2.2]octenen **4** bzw. **5**, bei denen die Stapelerweiterung um eine Benzoleinheit nicht zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums führt.^[9c] Paracyclophane mit vielen Stapellagen weisen hingegen eine ausgeprägtere bathochrome Verschiebung auf.^[6]

Eine faszinierende Eigenschaft der Verbindung **1**, die durch die π - π -Through-space-Wechselwirkungen bedingt wird, wird anhand ihrer Cyclovoltammogramme deutlich. So kann **1** bei -40°C reversibel zum Radikalmonokation oxidiert werden ($E_1 = 0.80$ V gegen [Ag|AgNO₃ (10^{-2} M in CH₃CN)]^[14]), gefolgt von einer reversiblen Bildung des Dikations ($E_2 = 1.29$ V) (Abb. 1). Unter den hier gewählten Bedingungen ($c = 5 \times 10^{-5}$ M in CH₂Cl₂, 0.1 M Bu₄NPF₆, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹) bildet sich das Radikalmonokation auch

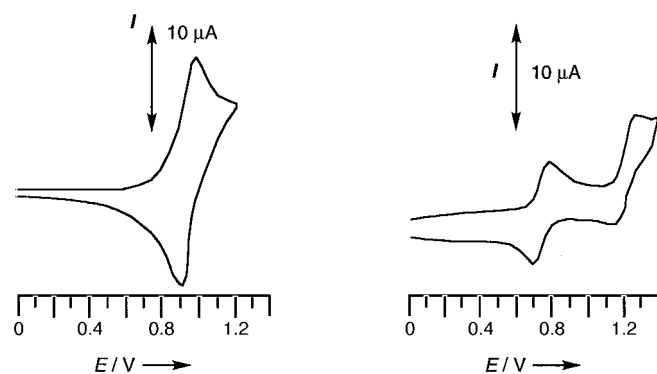


Abb. 1. Cyclovoltammogramme der Orthocyclophane **2** (links) und **1** (rechts). Bedingungen: $c = 5 \times 10^{-5}$ M (**1**), 1×10^{-4} M (**2**) in CH₂Cl₂/0.1 M Bu₄NPF₆; Glaskohlenstoffanode; $T = -40^\circ\text{C}$; Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹; E gegen Ag/AgNO₃.^[14]

bei Raumtemperatur reversibel. Von Benzol selbst ist bekannt, daß es nicht reversibel oxidiert werden kann, sondern während der Oxidation polymerisiert.^[15] Tatsächlich gelang Grimme et al.^[9c] mit der Oxidation von Sesterbenzobicyclo[2.2.2]octan **4** erstmals die reversible Oxidation eines Kohlenwasserstoffs, der nur aus benzolischen π -Systemen besteht. Sowohl das Radikalkation als auch das Dikation von **1** wurden bei einem ähnlichen Potential gebildet wie die entsprechenden Kationen von **4**. Je mehr Lagen von Benzoleinheiten in die [3.3]Orthocyclophane eingebaut werden, desto besser werden positive Ladungen stabilisiert, so daß schichtenreichere Verbindungen leichter oxidiert werden. Im Cyclovoltammogramm des Tripeldeckers [3.3][3.3]Orthocyclophan **2** tritt bei 1.02 V eine reversible Oxidationswelle auf, während die Verbindung bei 1.66 V irreversibel zum instabilen Dikation oxidiert wird. Das Cyclovoltammogramm des Doppeldeckers [3.3]Orthocyclophan **3** weist lediglich eine irreversible Oxidationswelle bei 1.52 V auf, entsprechend einer Oxidation zum Radikalmonokation.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Quadrupeldeckers [3.3][3.3][3.3]Orthocyclophan **1** weisen darauf hin, daß bei dieser Sägezahn-ähnlichen Stapelung der Benzoleinheiten die Grenze der π - π -Wechselwirkungen noch nicht erreicht ist. Durch Einführung weiterer π -Systeme in [3.3]Orthocyclophan-Leitern dieses Typs könnten stabile Kationen mit weitaus höherer Ladung gebildet werden.

Experimentelles

8: Unter kräftigem Rühren versetzte man 97 mg (0.3 mmol) Tetrabutylammoniumbromid (TBABr) in einer Mischung aus 200 mL 5proz. NaOH und 25 mL CH₂Cl₂ tropfenweise mit einem Gemisch aus 810 mg (1.8 mmol) 1,2,4,5-Tetrakis(bromomethyl)benzol **6** und 165 mg (0.6 mmol) Dimethylbicycloheptenondicarboxylat **7**. Die Reaktionslösung wurde 6 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser extrahiert (2 \times 50 mL). Die organische Phase wurde über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand wurde chromatographisch an Kieselgel gereinigt (Hexan/Essigester, 4/1), und man erhielt 270 mg **8** (80 %) in Form farbloser Kristalle. Schmp. 225–228 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1740$ (C=O), 1700 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.05$ – 1.90 (br., 4H), 2.60–3.20 (br., 4H, CH₂), 3.60–3.95 (br., 6H, COOCH₃), 4.40–4.70 (br., 4H), 7.08–7.35 (br., 6H, Aryl-H); EI-MS (70 eV): m/z (%): 566 (26) [⁸¹Br₂]⁺, 564 (52) [⁷⁹Br⁸¹Br]⁺, 562 (27) [⁷⁹Br₂]⁺; C,H-Analyse von C₂₅H₂₄Br₂O₅ (564.27): gef. (ber.) C 53.50 (53.25), H 4.37 % (4.25).

10 und **11**: Zu einer Mischung aus 64 mg (0.2 mmol) TBABr in einer Mischung aus 100 mL 20proz. NaOH und 50 mL CH₂Cl₂ gab man unter kräftigem Rühren tropfenweise 282 mg (0.5 mmol) **8** und 140 mg (0.8 mmol) **9** in 50 mL CH₂Cl₂. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser extrahiert (2 \times 50 mL). Die organische Phase wurde über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Nach der chromatographischen Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (CH₂Cl₂/Essigester, 4/1) erhielt man in 16 % Ausbeute das Hexamethyl-*syn*-trioxohexacarboxylat **10** (40 mg) und in 44 % Ausbeute das Hexamethyl-*anti*-trioxohexacarboxylat **11** (110 mg). – Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **10**: Schmp. 241–244 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1740$ (C=O), 1700 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.68$ – 3.58 (br., 24H, CH₂), 3.65 (br.s, 18H, COOCH₃), 7.22–7.36 (br., 12H, Aryl-H); EI-MS (70 eV): m/z (%): 978 (97) [M]⁺; C,H-Analyse von C₅₇H₅₄O₁₅·H₂O (997.05): gef. (ber.): C 68.86 (68.69), H 5.94 % (5.42). – Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **11**: Schmp. 300–320 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1742$ (C=O), 1699 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.78$ – 3.69 (br., 42H), 7.15–7.25 (br., 12H, Aryl-H); EI-MS (70 eV): m/z (%): 978 (16) [M]⁺; C,H-Analyse von C₅₇H₅₄O₁₅ (979.04): gef. (ber.): C 69.74 (69.96), H 5.59 % (5.52).

12: Eine Mischung von 50 mg (5.1×10^{-2} mmol) **10** und 70 mL 10proz. KOH (in Ethanol/Wasser, 1/1) wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Zur abgekühlten Reaktionsmischung wurden 70 mL Wasser und anschließend 140 mL 3 N HCl gegeben. Nach 12 h bei 4°C wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Man erhielt 40 mg (88%) der Hexacarbonsäureform von **10** ($R = \text{COOH}$). Durch Erhitzen der Säure in einer Pyrex-Ampulle bei 320°C entstand **12** (15 mg, 56%) in Form farbloser Kristalle. Schmp. 198–223°C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.60\text{--}2.95$ (br., 24H, CH_2), 2.95–3.16 (br., 6H, CH), 6.95–7.15 (br., 12H, Aryl-H); EI-MS (70 eV): m/z (%): 630 (100) $[M]^+$; C,H-Analyse von $\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{O}_3$ (630.82): gef. (ber.): C 85.40 (85.72), H 6.70% (6.66); Röntgenstrukturanalyse siehe Lit. [13].

13: 50 mg (5.1×10^{-2} mmol) **11** wurden so wie **10** bei der Herstellung von **12** umgesetzt und ergaben in 64% Gesamtausbeute 21 mg **13**. Schmp. 214–216°C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1700$ (C=O), 1490, 1444 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.60\text{--}3.11$ (br., 30H), 7.00 (br.s, 4H, Aryl-H), 7.17 (br.s, 8H, Aryl-H); EI-MS (70 eV): m/z (%): 630 (100) $[M]^+$; C,H-Analyse von $\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{O}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (639.83): gef. (ber.): C 84.68 (84.52); H 6.66% (6.57).

1: 50 mg (8.0×10^{-2} mmol) **13**, 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure und 31 mg (0.5 mmol) Ethylenglycol wurden in einer Mischung aus 3 mL Benzol und 3 mL Nitrobenzol 48 h lang unter Rückfluß erhitzt. Man ließ die Reaktionsmischung abkühlen, isolierte den entstandenen Niederschlag und wusch ihn sorgfältig mit Hexan. Man erhielt 42 mg **1** (68%). Schmp. 345–347°C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1103 \text{ cm}^{-1}$ (C–O); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.91\text{--}2.56$ (m, 18H), 2.83–3.31 (m, 8H), 3.93–4.09 (m, 12H, OCH_2), 5.77 (s, 4H, Aryl-H), 6.40–6.62 (m, 8H, Aryl-H); EI-MS (70 eV): m/z (%): 762 (17) $[M]^+$; C,H-Analyse von $\text{C}_{51}\text{H}_{54}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (781.00): gef. (ber.): C 78.46 (78.48); H 7.02% (6.92).

Eingegangen am 24. Februar 1998 [Z11512]

Stichwörter: Cyclovoltammetrie • Cyclophane • Kationen • Stapelwechselwirkungen

- [1] T. Benzing, T. Tjivikua, J. Wolfe, J. Rebek, *Science* **1988**, 242, 266; S. K. Burley, G. A. Petsko, *ibid.* **1985**, 229, 23; S. Mataka, J. Ma, T. Thiemann, J. M. Rudziński, H. Tsuzuki, T. Sawada, M. Tashiro, *Tetrahedron* **1997**, 53, 885–902; D. A. Evans, K. T. Chapman, D. Tan Hung, A. T. Kawaguchi, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1197–1199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1184–1186, zit. Lit.
- [2] A. V. Muehldorf, D. van Engen, J. C. Warner, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6561–6562; T. Ishi-i, T. Sawada, S. Mataka, M. Tashiro, T. Thiemann, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 289–296.
- [3] W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4768–4774, zit. Lit.
- [4] Siehe: D. J. Cram, R. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5971–5977; L. A. Singer, D. J. Cram, *ibid.* **1963**, 85, 1080–1084.
- [5] Übersicht: S. M. Rosenfeld, K. A. Choe in *Cyclophanes* (Hrsg.: P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York, **1983**.
- [6] Paracyclophane weisen im Vergleich zu gleichartig substituierten Verbindungen mit offenen Arenketten eine bathochrome Verschiebung in ihren UV-Vis-Spektren auf. Verursacht wird dieser Effekt durch die Deformation des aromatischen Systems. Cram hat durch Verkürzung der Ansa-Kette an $[n]$ Paracyclophanen gezeigt, daß die Deformation des aromatischen Ringes für die bathochrome Verschiebung verantwortlich ist: D. J. Cram, C. S. Montgomery, G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 515–525.
- [7] Die Absorptionsspektren von mehrfach gestapelten [2.2]Paracyclophanen weisen mit zunehmender Anzahl von Lagen sowohl eine bathochrome als auch eine hyperchrome Verschiebung auf. Verglichen mit Spektren von einfachen Doppeldecker-[2.2]Paracyclophanen kann dieser Effekt ausgeprägt sein und nur durch transannuläre π - π -Wechselwirkung erklärt werden: T. Otsubo, S. Mizogami, J. Otsubo, Z. Tozuka, A. Sakagami, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 3519–3530; S. Misumi, *Multilayered Cyclophanes*, in Lit. [5].
- [8] Siehe auch: F. Vögtle, *Cyclophane Chemistry – Synthesis, Structures and Reactions*, Wiley, Chichester, **1993**, S. 57–58.

- [9] a) S. J. Cristol, D. C. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1467–1487; b) H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 297–305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 271; c) W. Grimme, H. T. Kämmerling, J. Lex, R. Gleiter, J. Heinze, M. Dietrich, *Angew. Chem.* **1991**, 25, 215–217; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 205–207; d) S. Mataka, K. Takahashi, T. Hirota, K. Takuma, H. Kobayashi, M. Tashiro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 973–973.
- [10] a) S. Mataka, K. Takahashi, T. Mimura, T. Hirota, K. Takuma, H. Kobayashi, M. Yashiro, K. Imada, M. Kuniyoshi, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2653–2656; b) S. Mataka, Y. Mitoma, T. Sawada, M. Tashiro, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 65–68; c) S. Mataka, Y. Mitoma, T. Thiemann, T. Sawada, M. Taniguchi, M. Kobuchi, M. Tashiro, *Tetrahedron* **1997**, 53, 3015–3026.
- [11] Starre [3.3]Orthocyclophane erhält man außer über die Acetalisierung der Ketogruppe auch durch 1,2-Addition eines Grignard-Reagens an die Ketogruppe (**14**, $X = \text{OH}$, $Y = \text{CH}_3$, C_6H_5)^[10a] und durch Reduktion einer Spirocyclopropan-substituierten Verbindung^[12] zu einer mit geminal dimethylsubstituierter Brücke (**14**, $X = Y = \text{CH}_3$).
- [12] S. Mataka, M. Taniguchi, Y. Mitoma, T. Sawada, M. Tashiro, *J. Chem. Res. Synop.* **1997**, 48–49; *J. Chem. Res. Miniprint* **1997**, 437–452.
- [13] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101215“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] $E^0[\text{Ag}|\text{AgNO}_3, (10^{-2} \text{ M in } \text{CH}_3\text{CN})] = +0.53 \text{ V}$ gegen Normalwasserstoffelektrode (NHE); siehe auch: C. K. Mann in *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York, **1969**, S. 64.
- [15] M. Dietrich, J. Mortensen, J. Heinze, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1131–1132, zit. Lit.



14

Neuartige Biokatalysatoren durch chemische Modifikation bekannter Enzyme: quer-vernetzte Mikrokristalle der semisynthetischen Peroxidase Seleno-Subtilisin**

Dietmar Häring und Peter Schreier*

Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

Obwohl Enzyme als wertvolle Katalysatoren in der chemischen Synthese breite Akzeptanz finden, sind ihre „natürlichen“ Eigenschaften wie Aktivität, Selektivität oder Stabilität oft unzureichend. Verschiedene Methoden wurden entwickelt, um diese Probleme zu überwinden. Durch gentechnische Verfahren kann die Gesamtstabilität verbessert werden,^[1] aber neue katalytische Zentren sind damit schwer zu erreichen. Monoklonale katalytische Antikörper eröffneten viele Möglichkeiten in diesem Bereich, doch ist es bisher

[*] Prof. Dr. P. Schreier, Dipl.-Chem. D. Häring
Lehrstuhl für Lebensmittelchemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Fax: (+49) 931-888-5484
E-mail: schreier@pzc.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347 „Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) unterstützt.