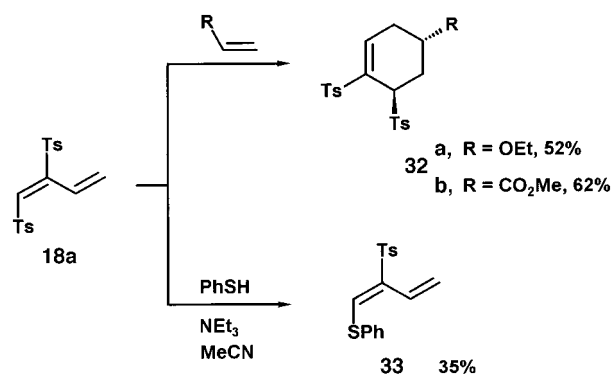


fonen und Isothiocyanaten. Während die Gasphasenthermolyse des Thiocyanats **25e** bei 400 °C ausschließlich (*E*)-**31** liefert (Ausbeute 80 %), erhält man bei 260–320 °C ein Gemisch aus (*E*)-**31** und (*Z*)-**31** im Verhältnis 1.5:1 und das Allen **30** in 64–40 % Ausbeute. Die erneute Thermolyse dieses Gemisches bei 400 °C liefert (*E*)-**31** als einziges Produkt. Offenbar ist bei höheren Temperaturen zumindest die Cope-Umlagerung **30** → **31** reversibel.

Diene des Typs **6** oder **9** mit zwei funktionellen Gruppen könnten sich als nützliche Synthesebausteine erweisen. Erste Untersuchungen haben ergeben, daß Tetracyanethylen [4+2]-Cycloaddukte mit **12a** (Ausbeute 63 %), (*Z*)-**14aa** (28 %), **14ab** (44 %), (*Z*)-**14ay** (64 %), (*Z*)-**14ad** (46 %), (*Z*)-**14ae** (71 %), **26** (42 %), (*E*)-**28** (60 %) oder (*E*)-**31** (57 %) bildet. Das Sulfon **18a** reagiert mit elektronenreichen und elektronenarmen Dienophilen regio- und stereoselektiv in Diels-Alder-Additionen zu **32** (Schema 5). Ähnlich selektiv gelingt die nucleophile Substitution **18a** → **33**; auch nucleophile Additionen sind möglich.



Schema 5. Das Bissulfon **18a** als Synthesebaustein.

Eingegangen am 13. Februar 1998 [Z11476]

Stichwörter: Alkine • Allene • Butadiene • Pericyclische Reaktionen • Umlagerungen

- [1] K. Banert, S. Groth, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 865–867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 866–868.
- [2] K. Banert, H. Hückstädt, K. Vrobel, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 72–74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 90–92; K. Banert, S. Groth, H. Hückstädt, K. Vrobel, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, 95–96, 323–324.
- [3] K. Banert, C. Toth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1776–1778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1627–1629.
- [4] H. Priebe, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 728–729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 736–737; K. Banert, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 5261–5264; *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1891–1896; K. Banert, M. Hagedorn, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1710–1711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1675–1676.
- [5] B. Müller, Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz, **1997**.
- [6] A. Günther, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, noch unveröffentlicht.
- [7] Y. Ishino, I. Nishiguchi, M. Kim, T. Hirashima, *Synthesis* **1982**, 740–742; A. Srikrishna, S. Nagaraju, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 311–312.
- [8] H. Hopf, R. Kirsch, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 3327–3330.
- [9] T. Pollok, H. Schmidbaur, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1085–1088; R. Y. Chen, B. Z. Cai, K. S. Feng, *Chin. Chem. Lett.* **1992**, 3, 157–158.
- [10] M. Huché, P. Cresson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 3–4, 800–804; M. Huché, P. Cresson, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4291–4292.

- [11] G. Smith, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 1530–1535.
- [12] S. Jegannathan, W. H. Okamura, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4763–4764.
- [13] a) R. Lespieau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1928**, 43, 199–210; b) V. A. Engelhardt, J. E. Castle, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1734; c) D. Miller, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 12–15; d) S. Holand, R. Epsztajn, I. Marszak, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 3213–3218; e) H. P. Figey, M. Gelbcke, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5139–5142; f) K. S. Jeong, P. Sjö, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 3833–3836.
- [14] Zu den Bedingungen der Gasphasenthermolyse siehe Schema 2 und Lit. [2, 3].
- [15] Die geometrischen Isomere lassen sich über ihre ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zuordnen (unter anderem durch homonucleare NOE-Differenz-Spektren, Versuche mit Lanthanoid-Verschiebungsreagentien, ³J(³¹P,¹H)-Kopplungskonstanten und Vergleiche mit analog substituierten Ethen-1,2-diyl-Verbindungen). Die Konfigurationen der C-C-Doppelbindungen können auch durch die höhere Reaktivität von (*Z*)-**12a**, (*Z*)-**14aa**–*e*, (*E*)-**26**, (*E*)-**28** und (*E*)-**31** bei Diels-Alder-Reaktionen ermittelt werden. Für **16ba** liegt die Kristallstrukturanalyse des *unlike*-Isomers vor; wir danken Herrn Prof. Dr. H.-J. Deiseroth und Herrn Dr. L. Kienle, Universität-Gesamthochschule Siegen, für diese Untersuchung.
- [16] H. Staudinger, J. Siegwald, *Helv. Chim. Acta* **1920**, 3, 824–833.
- [17] A. G. M. Barrett, D. Dhanak, G. G. Graboski, S. J. Taylor, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1993**, 8, 550–553.
- [18] F. Kurzer, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1963**, 4, 937–939.
- [19] K. Banert, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1963–1967.
- [20] F. Sondheimer, N. Stjernström, D. Rosenthal, *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 1280–1284.
- [21] Alternative Synthese von **23**: T. G. Back, E. K. Y. Lai, K. R. Muralidharan, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4595–4602.
- [22] Hergestellt aus Ethynylmagnesiumbromid und 4-Pentalen, 59 %; alternative Synthese von **25a**: D. Seebach, A. K. Beck, B. Schmidt, Y. M. Wang, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4363–4384.

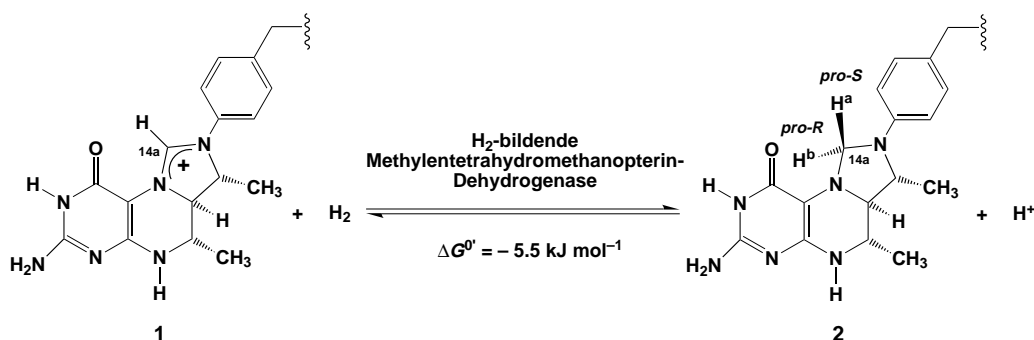
Zum Katalysemechanismus der metallfreien Hydrogenase aus methanogenen Archaea: gegensätzliche Stereospezifität von katalysierter und nichtkatalysierter Reaktion**

Bernhard H. Geierstanger, Thomas Prasch, Christian Griesinger,* Gudrun Hartmann, Gerrit Buurman und Rolf K. Thauer*

Hydrogenasen sind Enzyme, die Reaktionen mit molekularem Wasserstoff (H₂) als Substrat oder Produkt katalysieren.^[1] Sie enthalten in der Regel ein redoxaktives Nickel-Eisen- oder Eisen-Zentrum, das H₂ bindet und aktiviert, und mehrere Eisen-Schwefel-Zentren für den Elektronentransfer zum Elektronenacceptor.^[2–4] In den meisten methanogenen

[*] Prof. Dr. C. Griesinger, Dr. B. H. Geierstanger, Dr. T. Prasch
Institut für Organische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Fax: (+49) 69-7982-9128
E-mail: cigr@org.chemie.uni-frankfurt.de
Prof. Dr. R. K. Thauer, Dr. G. Hartmann, G. Buurman
Max-Planck-Institut für terrestrische Mikrobiologie
Karl-von-Frisch-Straße, D-35043 Marburg
Fax: (+49) 6421-178209
E-mail: thauer@mail.uni-marburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 472/P4) gefördert.



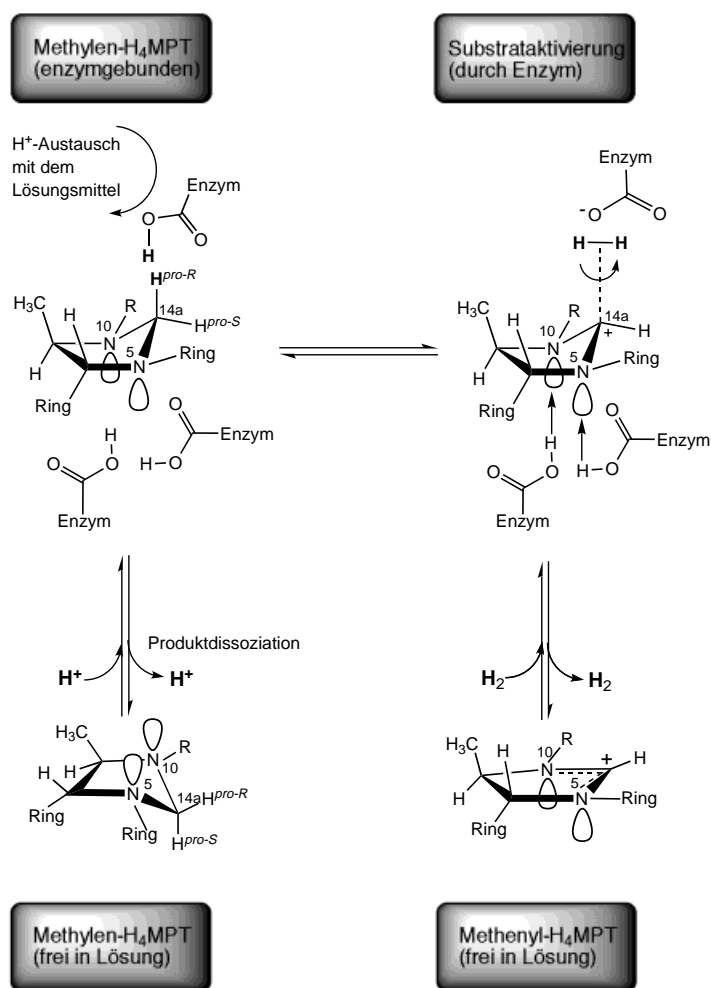
Schema 1. Die von der metallfreien Hydrogenase katalysierte Reaktion. Für die vollständigen Strukturformeln von **1** und **2** inklusive der Seitenketten siehe Lit. [5, 10].

Archaea gibt es außerdem eine metallfreie Hydrogenase, die weder die Aktivierung von H_2 noch einen Elektronentransport katalysieren kann.^[5] Vielmehr scheint das Enzym den Wasserstoffacceptor zu aktivieren, der danach direkt mit H_2 reagiert.^[6]

Die metallfreie Hydrogenase katalysiert die reversible Reduktion von N^5,N^{10} -Methenyltetrahydromethanopterin (Methenyl- H_4MPT) **1** mit molekularem Wasserstoff zu N^5,N^{10} -Methylenetetrahydromethanopterin (Methylen- H_4MPT) **2** ($\Delta G^\circ = -5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Schema 1).^[7] Diese Reaktion ist in methanogenen Archaea an der Methanbildung aus CO_2 und H_2 beteiligt.^[8, 9] Dabei wird ein Hydridion von H_2 direkt in die *pro-R*-Position von Methylen- H_4MPT **2** übertragen.^[10] Außerdem katalysiert das Enzym den Austausch des Wasserstoffatoms in der *pro-R*-Position von **2** mit Wasser,^[11] den Methenyl- H_4MPT -abhängigen Austausch von H_2 mit dem Lösungsmittel^[12, 13] sowie die ebenfalls von **1** abhängige *ortho/para*-Umwandlung von H_2 .^[14] Aufgrund dieser Eigenschaften wurde für die metallfreie Hydrogenase ein Katalysemechanismus vorgeschlagen,^[6] der darauf beruht, daß Carbokationen in supersauren Lösungen in Abwesenheit anderer Nucleophile direkt mit H_2 reagieren können (Schema 2).^[15]

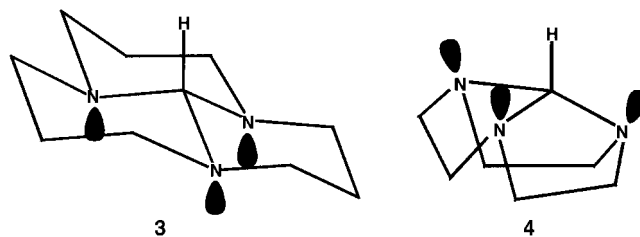
Man nimmt an, daß bei der Bindung von **1** an das Enzym eine Konformationsänderung erfolgt, wodurch die konjugative Stabilisierung aufgehoben und ein kationisches Zentrum am Atom C14a erzeugt wird, das in seinen Eigenschaften Carbokationen entspricht, die sonst in Lösung nur unter „supersauren“ Bedingungen gebildet werden können. Die Stereospezifität der Reaktion läßt den Schluß zu, daß **2** im Komplex mit dem Enzym eine Konformation einnehmen muß, in der die *pro-R*-C-H-Bindung antiperiplanar zu den freien Elektronenpaaren der flankierenden Stickstoffatome stehen muß. Dieser Mechanismus wird von Molekülorbitalrechnungen für den Übergangszustand gestützt.^[16–18]

In Schema 2 ist für freies, nicht an das Enzym gebundenes **2** in wäßriger Lösung eine Konformation angegeben, in der die *pro-S*-C-H-Bindung des Fünfrings antiperiplanar zu den freien Elektronenpaaren der flankierenden Stickstoffatome steht und damit eine Konformationsänderung für die Dissoziation des Produkts vom Enzym erfordert. Während sich dies NMR-spektroskopisch aus den ^1H - ^1H -Kern-Overhauser-Effekt (NOE)-Signalen und den entsprechenden Kopplungskonstanten nicht ableiten ließ,^[19] stützen die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten, die chemischen Verschiebungen des *pro-R*- und *pro-S*-Protons und die stereospezifische Deuterierung die Annahme dieser Konformation von freiem Methylen- H_4MPT in wäßriger Lösung.



Schema 2.

2 sollte ein ähnliches Reaktionsverhalten aufweisen wie Perhydro-3a,6a,9a-triazaphenalen **3**,^[6, 16] das mit äquimolaren Mengen wäßriger HBF_4 bei 110°C zum Guanidiniumsalz und H_2 reagiert.^[20] Die C-H-Bindung der Methingruppe in **3** ist ungewöhnlich reaktiv bezüglich der Heterolyse in das Carbo-



kation und ein Hydridion.^[20–22] Dies kann durch die Wechselwirkung mit den drei antiperiplanar zur C-H-Bindung stehenden freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome erklärt werden und wird durch das Auftreten einer C-H-Streckschwingung mit ungewöhnlich kleiner Wellenzahl ($\tilde{\nu} = 2450 \text{ cm}^{-1}$)^[21, 22] im IR-Spektrum („Bohlmann-Bande“)^[23] sowie durch eine sehr kleine $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante von 141 Hz^[24] und eine Verschiebung des Signals zu hohem Feld ($\delta = 2.25–2.33$) im NMR-Spektrum^[21, 22, 24] belegt. Beide Befunde können durch die Konjugation der Stickstoff-n-Orbitale mit dem σ^* -Orbital des C-H-Fragments erklärt werden: Während die Schwächung der Bindung eine kleinere Kopplungskonstante zur Folge haben sollte, führt die negative Teilladung zu einer Hochfeldverschiebung im NMR-Spektrum.^[20–22]

Anders als in **3** ist die C-H-Bindung der Methingruppe von Perhydro-2a,4a,6a-triazacyclopenta[cd]pentalen **4** weit weniger reaktiv,^[20–22] was mit der *gauche*-Stellung des Methinprotons von **4** bezüglich der freien Elektronenpaare der benachbarten Stickstoffatome erklärt wird. Die stärkere C-H-Bindung der Methingruppe in **4** äußert sich im Fehlen der Bohlmann-Bande im IR-Spektrum^[22, 24] sowie in einer deutlich größeren Kopplungskonstante ($^1J_{\text{CH}} = 184 \text{ Hz}$)^[24] und einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.03$ im NMR-Spektrum.^[21, 24] Mit diesen spektroskopischen Befunden kann die relative Orientierung der freien Elektronenpaare zur C-H-Bindung sehr gut charakterisiert werden.

In Tabelle 1 sind die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{CH}}$ und die chemischen Verschiebungen der *pro-S*- und *pro-R*-Protonen von Methylen- H_4MPT **2** in wäßriger Lösung zusammengefaßt. Der Vergleich beider Parameter mit denen von **3** und **4** ergibt, daß **2** in wäßriger Lösung eine Konformation einnimmt, in der die *pro-S*-C-H-Bindung antiperiplanar zu den freien Elektronenpaaren der benachbarten Stickstoffatome steht und das *pro-S*-Proton daher reaktiver als das *pro-R*-Proton sein sollte. Methylen- H_4MPT muß daher, wie in Schema 2 gezeigt, unter beträchtlicher Konformationsänderung von der metallfreien Hydrogenase dissoziieren, da bei der enzymkatalysierten Reaktion nur das *pro-R*-Wasserstoffatom reagiert.^[10] Im Unterschied dazu ist zu erwarten, daß bei der Reduktion von **1** in wäßriger Lösung Wasserstoff in der *pro-S*-Position von **2** eingebaut wird und das Methenylproton in die *pro-R*-Position übergeht. Dies wird NMR-spektroskopisch tatsächlich beobachtet: Bei der Reduktion von **1** mit NaBD_4 in D_2O wurde das Deuteridion in der *pro-S*-Position von **2** eingebaut (Abb. 1).

Tabelle 1. Kopplungskonstanten $^1J_{\text{CH}}$ und chemische Verschiebungen δ der Methylengruppe von ^{13}C Methylen- H_4MPT und ^{13}C Methylen- H_4F ^[a]

Verbindung	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	δ
^{13}C Methylen- H_4MPT		
<i>pro-R</i>	158.0	5.05
<i>pro-S</i>	150.0	4.10
<i>pro-R</i> (M)	157.5	4.98
<i>pro-S</i> (M)	145.5	3.67
^{13}C Methylen- H_4F		
<i>pro-R</i>	157.0	4.93
<i>pro-S</i>	149.0	3.90

[a] Die Proben waren in einer Konzentration von 4 mM in 20 mM Formiatpuffer (pH 3.0) gelöst. Mit (M) sind solche Proben gekennzeichnet, die in Methanol/Wasser (1/1) gelöst waren.

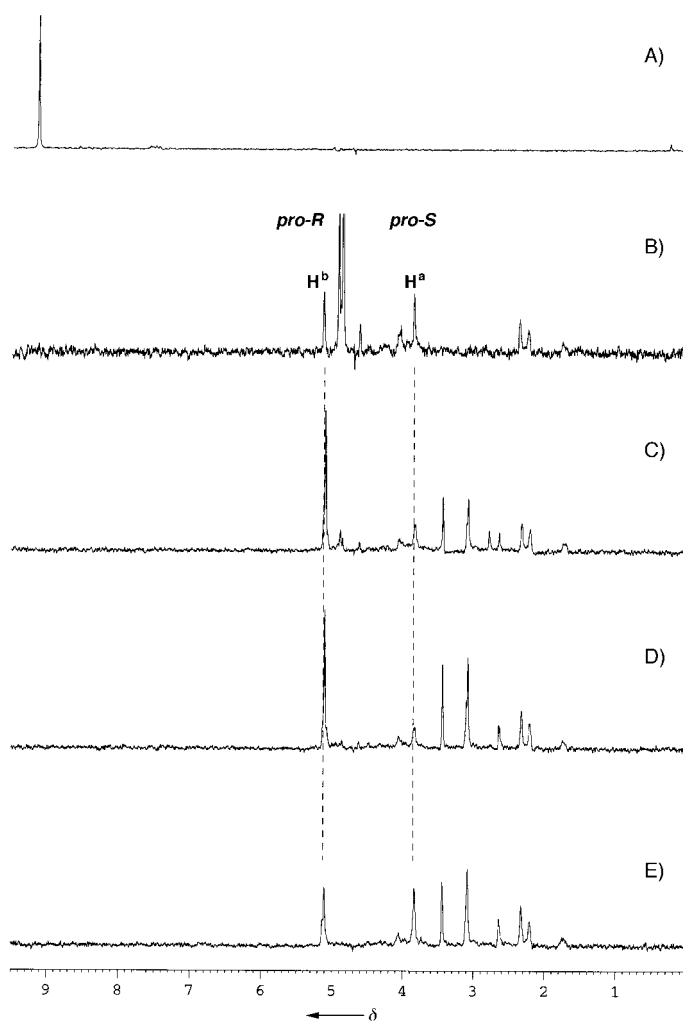


Abb. 1. ^1H - ^{13}C -Heteronuclear-single-quantum-correlation(HSQC)-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reduktion von $[14a\text{-}^{13}\text{C}]$ Methenyl- H_4MPT ^[10] **1** mit NaBD_4 zu ^{13}C Methylen- H_4MPT . A) Spektrum einer Lösung von $[14a\text{-}^{13}\text{C}]$ Methenyl- H_4MPT (ca. 2 mM) in 16 mM Kaliumphosphatpuffer (in D_2O , pH 6.0) und 20proz. Acetonitril. Die ^{13}C -Anregung erfolgte bei $\delta = 170$ mit $\Delta = 1/(4^1J_{\text{CH}}) = 1.19 \text{ ms}$. B) Gleiche Probe wie in A), aber Anregung bei $\delta = 70$. Die Signale bei $\delta = 5.1$ für das *pro-R*-Proton H^b und bei $\delta = 3.8$ für das *pro-S*-Proton H^a lassen die Bildung geringer Mengen von reduziertem ^{13}C Methylen- H_4MPT erkennen. C) Gleiche Probe wie in A), aber nach Zugabe von etwa 2 mg NaBD_4 . Die Deuterierung erfolgt selektiv an der *pro-S*-Position, da die Intensität des Signals für *pro-R*- H^b , nicht aber die für *pro-S*- H^a zunimmt. D) Wiederholung der Reaktion unter gleichen Bedingungen. Die Aufnahme der Spektren C) und D) bei einer ^{13}C -Frequenz von $\delta = 70$ begann etwa 15 min nach der Zugabe von NaBD_4 . E) Spektrum der Probe aus D) etwa 11 h nach Reaktionsbeginn. Die Intensitäten der Signale für H^a und H^b haben sich durch Epimerisierung am Atom C14a angeglichen; dieser Effekt tritt auch in rein wäßriger Lösung auf. $[14a\text{-}^{13}\text{C}]$ Methenyl- H_4MPT wurde wie in Lit. [19] beschrieben hergestellt. Alle heteronuclearen 1D- ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektren^[27–29] wurden bei einer ^1H -Frequenz von 600.14 MHz an einem AMX600-Spektrometer (Bruker) aufgenommen und mit dem Programm XWINNMR (Bruker) prozessiert. Außer für das Spektrum in B) (64 Transienten) wurde das Signal von 256 Transienten summiert (nach 16 Blindmessungen). Die Wartezeit zwischen den Transienten betrug 2 s. Aufgenommen wurden 4096 reelle Datenpunkte über einen Frequenzbereich von 6024.1 Hz. Die ^{13}C -Entkopplung erfolgte durch Globally-optimized-alternating-phase-rectangular-pulse(GARP)-Serien.^[30] Auf die Spektren wurde eine Lorentz-Linienverbreiterung von 3 Hz angewandt. Zum Vergleich der Signalintensitäten wurden alle Spektren entsprechend der Zahl der Transienten skaliert. Alle δ -Werte sind relativ zum HDO-Signal in 1D- ^1H -Presat-Spektren (nicht dargestellt) bei $\delta = 4.70$ und 303 K angegeben.

In Tabelle 1 sind auch die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten und die chemischen Verschiebungen für die beiden Methylenprotonen in N^5,N^{10} -Methylenetetrahydrofolat (Methylen- H_4F) angegeben. Dabei fällt die Ähnlichkeit dieser NMR-Parameter mit denen von **2** auf: Eine chemische Verschiebung bei tiefem Feld korreliert mit einer großen $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante und umgekehrt eine kleine $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante mit einer chemischen Verschiebung bei hohem Feld. Bei dieser Korrelation liegen die Bereiche der einander entsprechenden Methylenprotonen von **2** und Methylen- H_4F sehr nahe zusammen (Abb. 2). Das läßt auch auf eine sehr

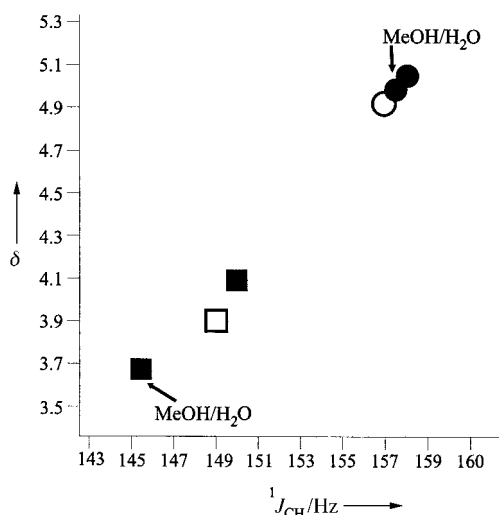


Abb. 2. Korrelation der chemischen Verschiebungen δ der Protonen mit den $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten von Methylen- H_4F und Methylen- H_4MPT . ■ = *pro-S*-Proton und ● = *pro-R*-Proton von Methylen- H_4MPT , □ = *pro-S*-Proton und ○ = *pro-R*-Proton von Methylen- H_4F . Mit $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ gekennzeichnete Daten wurden in Methanol/ H_2O (1/1), die übrigen in 20 mM Formiatpuffer bei pH 3.0 aufgenommen. Die in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ gemessenen Daten zeigen, daß chemische Verschiebung und Kopplungskonstante unabhängig vom Lösungsmittel korrelieren.

ähnliche chemische Reaktivität der Methylenprotonen in beiden Verbindungen schließen. Tatsächlich wird bei der Reduktion von N^5,N^{10} -Methenyltetrahydrofolat mit NaBH_4 das Hydridion wie bei **2** in der *pro-S*-Position eingebaut,^[25] während die enzymkatalysierte Reduktion von Methenyltetrahydrofolat mit den reduzierten Formen von Nicotinamidadeninucleotid (NADH) oder von Nicotinamidadeninucleotidphosphat (NADPH) zu Methylen- H_4F interessanterweise ebenfalls mit entgegengesetzter Stereospezifität verläuft.^[25, 26]

Die Übertragung von molekularem Wasserstoff auf Methenyl- H_4MPT **1** durch die metallfreie Dehydrogenase verläuft mit einer Stereospezifität, die der für die Reduktion des freien Substrats in Lösung entgegengesetzt ist. Dieser Befund stimmt mit dem Ergebnis der enzymkatalysierten Reduktion von Methenyl- H_4F mit NADH oder NADPH als Coenzym überein. In beiden Fällen lassen die NMR-spektroskopischen Daten darauf schließen, daß die reaktiven Konformationen, die bei der enzymkatalysierten Reaktion und bei der Umsetzung in Lösung eingenommen werden, nicht übereinstimmen. Außerdem liegt das enzymgebundene Produkt in einer energetisch ungünstigen Konformation vor,

wodurch eine mögliche Produktinhibition verhindert werden könnte.

Eingegangen am 13. Juli 1998 [Z 12128]

Stichwörter: Carbokationen • Enzymkatalyse • Hydrogenasen • Reduktionen • Stereochemie

- [1] S. P. J. Albracht, *Biochim. Biophys. Acta* **1994**, *1188*, 167–204.
- [2] A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature* **1995**, *373*, 580–587.
- [3] R. P. Happe, W. Roseboom, A. J. Pierik, S. P. J. Albracht, *Nature* **1997**, *385*, 126.
- [4] Y. Higuchi, T. Yagi, N. Yasuoko, *Structure* **1997**, *5*, 1671–1680.
- [5] R. K. Thauer, A. R. Klein, G. C. Hartmann, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3031–3042.
- [6] A. Berkessel, R. K. Thauer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2418–2421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2247–2250.
- [7] C. Zirngibl, R. Hedderich, R. K. Thauer, *FEBS Lett.* **1990**, *261*, 112–116.
- [8] R. K. Thauer, *Antonie van Leeuwenhoek* **1997**, *71*, 21–32.
- [9] C. Afting, A. Hochheimer, R. K. Thauer, *Arch. Microbiol.* **1998**, *169*, 206–210.
- [10] J. Schleucher, C. Griesinger, B. Schwörer, R. K. Thauer, *Biochemistry* **1994**, *33*, 3986–3993.
- [11] J. Schleucher, B. Schwörer, R. K. Thauer, C. Griesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2941–2942.
- [12] B. Schwörer, V. M. Fernández, C. Zirngibl, R. K. Thauer, *Eur. J. Biochem.* **1993**, *212*, 255–261.
- [13] A. R. Klein, V. M. Fernández, R. K. Thauer, *FEBS Lett.* **1995**, *368*, 203–206.
- [14] G. C. Hartmann, E. Santamaria, V. M. Fernández, R. K. Thauer, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 446–450.
- [15] G. A. Olah, N. Hartz, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1336–1343.
- [16] J. Cioslowski, G. Boche, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 165–167; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 107–109.
- [17] J. H. Teles, S. Brode, A. Berkessel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1345–1346.
- [18] A. P. Scott, B. T. Golding, L. Radom, *New J. Chem.* **1998**, im Druck.
- [19] J. Schleucher, B. Schwörer, C. Zirngibl, U. Koch, W. Weber, E. Egert, R. K. Thauer, C. Griesinger, *FEBS Lett.* **1992**, *314*, 440–444.
- [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. R. Weisman, V. Johnson, R. E. Fiala, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3635–3638.
- [25] L. J. Sliker, S. J. Benkovic, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1833–1838.
- [26] A. R. Klein, R. K. Thauer, *Eur. J. Biochem.* **1995**, *227*, 169–174.
- [27] G. Bodenhausen, D. J. Ruben, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *69*, 185–189.
- [28] A. G. Palmer III, J. Cavanagh, P. E. Wright, M. Rance, *J. Magn. Reson.* **1991**, *93*, 151–170.
- [29] L. E. Kay, P. Keifer, T. Saarinen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10663–10665.
- [30] A. J. Shaka, P. B. Barker, J. Keeler, *J. Magn. Reson.* **1985**, *64*, 547–552.