

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. Gonella*, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, 1968.  
 [2] *A. Merbach & J. Gonella*, *Helv.* 52, 69 (1969).  
 [3] *R. Flatt, G. Brunisholz & A. Merbach*, *Helv.* 53, 1102 (1970).  
 [4] *G. Brunisholz, J.-P. Quinche & A. M. Kalo*, *Helv.* 47, 14 (1964).  
 [5] *L. Vegard*, *Z. Physik* 5, 17 (1921).  
 [6] *A. Merbach & J. Gonella*, *Chimia* 23, 34 (1969).  
 [7] *E. Zimmer*, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, 1953.

### 143. Die Kristallstruktur des (–)-O-Methylaurepukins (1, 2-Methylendioxy-11-methoxy-6a, β-aporphin-6β-oxid)

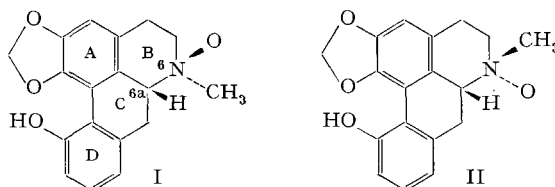
von **W. E. Oberhänsli**

Abteilung für Physik und physikalische Chemie der *F. Hoffmann-La Roche & Co., AG*, Basel

(15. V. 1971)

*Summary.* The crystal and molecular structure of the O-methyl derivative of the aporphine alkaloid laurepukin has been determined by direct methods, which are described. A short discussion of the structure is given.

**Einführung.** – *Weiss et al.* [1] zeigten, dass das (–)-Laurepukin<sup>1)</sup> ein N-Oxid des Pukateins [2] ist. Bei der Oxydation des Pukateins [1] treten zwei Epimere auf, nämlich das Laurepukin und das 6-*epi*-Laurepukin. Der Röntgen-Strukturanalyse



fiel die Aufgabe zu, dem Laurepukin die korrekte Struktur I oder II zuzuordnen. Zu dieser Analyse diente das besser kristallisierende O-Methylaurepukin.

**Kristalldaten.** – Das O-Methylaurepukin kristallisiert als Monohydrat. Die verwendeten Kristalle entstanden durch langsames Eindunsten aus Methanol-Äther<sup>2)</sup>. Einige Kristallkonstanten<sup>3)</sup> sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Kristallkonstanten von  $C_{19}H_{19}NO_4 \cdot H_2O$  (343,38)

Smp.	144–148, 160–166°C	<i>c</i>	9,331 ± 0,005 Å
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$\rho_{\text{ber.}}$	1,37 g/cm <sup>3</sup>
<i>a</i>	15,781 ± 0,007 Å	Anzahl Molekeln/Zelle	8
<i>b</i>	22,557 ± 0,010 Å	<i>V</i>	3321,52 Å <sup>3</sup>

1) Ein Alkaloid aus *Laurelia novae-zelandiae*.

2) Die Kristalle wurden mir von Dr. *Ek. Weiss* zur Verfügung gestellt.

3) Die Bestimmung der Elementarzellkonstanten und die Intensitätsmessungen erfolgten mit einem *Hilger & Watts*-Vierkreisdiffraktometer Y 290/PDP-8.

**Intensitätsmessungen.** – Die zur Strukturbestimmung verwendeten Beugungsintensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer<sup>3)</sup> (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) bestimmt. Die Messung ( $\omega$ -scan) erfolgte von  $\Theta = 0-15^\circ$  mit Differenzfiltern und von  $\Theta = 15-28^\circ$  mit dem  $\beta$ -Filter. Von insgesamt 4487 gemessenen Reflexen konnten 3299 als beobachtet<sup>4)</sup> angenommen werden.

Nach der *Lorentz*- und *Polarisations*-Korrektur<sup>5)</sup> wurden die Strukturamplituden auf normalisierte Strukturaktoren (*E*-Werte) umgerechnet. Die *Wilson*- [3] und *E*-Wert-Statistik [4] ergab folgende Werte:

$$\bar{B} = 4,3 \quad \langle |E| \rangle = 0,84 \quad \langle |E|^2 \rangle = 1,00 \quad \langle |E^2 - 1| \rangle = 0,88$$

**Strukturbestimmung.** – Das O-Methylaurepukin kristallisiert in einer nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe mit zwei hydratisierten Molekeln in der asymmetrischen Einheit. Das Strukturproblem verlangt daher die Bestimmung der Zellkoordinaten von 50 schwereren (C, N, O) Atomen. Dieses Problem gab uns die willkommene Möglichkeit der Anwendung der Tangensformelverfeinerung [5] auf ein komplizierteres Strukturproblem.

Die Tangensformelverfeinerung ist eine «direkte Methode», welche in vielen Fällen erlaubt, das Phasenproblem und damit das Strukturproblem ohne Schweratom zu lösen. Die zyklische Anwendung der Tangensformel

$$\operatorname{tg} \varphi_{\mathbf{h}} \approx \frac{\sum |E_{\mathbf{k}} \cdot E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}| \sin(\varphi_{\mathbf{k}} + \varphi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}})}{\sum |E_{\mathbf{k}} \cdot E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}| \cos(\varphi_{\mathbf{k}} + \varphi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}})} \quad (1)$$

ermöglicht, aus einigen von bis zu einem gewissen Grade willkürlich gewählten Anfangsphasen, weitere zu entwickeln. In Formel (1) bedeuten  $E_{\mathbf{k}}$  den normalisierten Strukturfaktor (*E*-Wert) des Reflexes  $\mathbf{k}$ , d. h.  $\mathbf{k}$  ist das Vektor-Symbol des *Miller*'schen Index.  $\varphi_{\mathbf{h}}$  ist der Phasenwinkel des Strukturfaktors vom Reflex  $\mathbf{h}$ . Die Summation erfolgt im Idealfall über alle möglichen Reflexkombinationen. Wenn nun die Phasen von zwei Reflexen mit *Miller*'schem Index  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{h}-\mathbf{k}$  bekannt sind, kann die Phase eines weiteren Reflexes  $\mathbf{h}$  angenähert bestimmt werden. In der zyklischen Anwendung von Formel (1) werden die neu berechneten Phasen  $\varphi_{\mathbf{h}}$  wieder, diesmal auf der rechten Seite der Formel, eingesetzt, um weitere unbekannte Phasen zu bestimmen. Zusätzlich werden bei diesem Prozess die alten Phasen weiter verbessert. Als Kriterium für die Güte einer bestimmten Phase verwenden wir den von *Germain* & *Wolfson* [6] gegebenen *Z*-Wert:

$$Z_{\mathbf{h}} = [\sum |E_{\mathbf{k}} \cdot E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}| \sin(\varphi_{\mathbf{k}} + \varphi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}})]^2 + [\sum |E_{\mathbf{k}} \cdot E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}| \cos(\varphi_{\mathbf{k}} + \varphi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}})]^2. \quad (2)$$

Um Fehler in den berechneten Phasen während der ersten kritischen Zyklen der Verfeinerung klein zu halten, werden anfänglich nur die *N* bestimmten Phasen, d. h. die mit den höchsten *Z*-Werten, als Ausgangsphasen für den neuen Zyklus verwendet. Die Zahl *N* der angenommenen Phasen wird von Zyklus zu Zyklus erhöht. Erst in den letzten Verfeinerungszyklen werden die Phasen aller zugelassenen *E*-Werte verfeinert.

4) Reflexe, deren Netto-Intensität grösser als die zweifache Standardabweichung der Messung war, wurden als beobachtet angenommen.

5) Berechnet mit einem IBM 360/65 Rechner. Für LP-Korrekturen, Generieren der *E*-Wert-Triplette, blockdiagonale Kleinst-Quadrate-Verfeinerung, Elektronendichteberechnungen sowie Berechnung von Bindungslängen und Winkeln dienten Programme, geschrieben von *F. R. Ahmed* und Mitarbeitern (National Research Council, Ottawa, Canada).

Als Kriterium über Erfolg oder Misserfolg einer durchgeführten Phasenentwicklung dient der über alle vorhandenen Phasen aufsummierte  $Z$ -Wert und ein von *Karle & Karle* [5] definierter  $R_E$ -Wert<sup>6)</sup>:

$$R_E = \frac{\sum \|E_0\| - \|E_c\|}{\sum \|E_0\|} \cdot 100 (\%). \quad (3)$$

Eine Verfeinerung zu einem korrekten Phasensatz zeigt sich gewöhnlich in einem hohen aufsummierten  $Z$ -Wert und einem niedrigen  $R_E$ -Wert. Den endgültigen Entscheid über die Brauchbarkeit eines Phasensatzes kann allerdings nur die  $E$ -Wert-*Fourier*-Berechnung liefern.

Eines der Hauptprobleme dieser Methode liegt in der Wahl der Ausgangsphasen. Beim vorliegenden Strukturproblem wurden diese nach drei Gesichtspunkten ausgewählt:

1. Diese Phasen gehören zu den stärkeren  $E$ -Werten ( $E > 2,2$ ).
2. Die gewählten Reflexe sollten mit möglichst vielen anderen  $E$ -Werten Tripletbeziehungen eingehen.
3. Die Ausgangsphasen sollen möglichst früh, d. h. bereits im ersten Verfeinerungszyklus, die Phasen weiterer hoher  $E$ -Werte bestimmen. Man versucht damit, das

Tabelle 2. Die ausgewählten Ausgangsphasen

$h$	$k$	$l$	$E$	Phase
0	20	3	3,92	0
5	19	0	3,71	$\pi/2$
4	21	0	3,03	0
0	29	1	3,71	$\pi/2$
7	20	0	3,98	$a = \pm \pi/2$
6	17	2 <sup>7)</sup>	2,92	$b = 0, \pi$
2	0	2	2,54	$c = 0, \pi$
0	1	3	2,27	$d = \pm \pi/2$

6) In Formel (3) bedeuten  $E_0$  den beobachteten,  $E_c$  den berechneten  $E$ -Wert:

$$E_c = (A^2 + B^2)^{1/2},$$

$$A = \frac{\sigma_2^1}{\sigma_4^{1/2}} \sum E_k E_{h-k} \cos(\varphi_k + \varphi_{h-k}) / P,$$

$$B = \frac{\sigma_2^1}{\sigma_4^{1/2}} \sum E_k E_{h-k} \sin(\varphi_k + \varphi_{h-k}) / P.$$

Die Summation erstreckt sich über die  $P$  beitragenden Phasen:

$$\sigma_n^m = \left( \sum_{j=1}^N z_j^n \right)^m;$$

$z$  ist die Ordnungszahl des  $j$ -ten Atoms,  $N$  die Anzahl der Atome in der Elementarzelle.

7) Der allgemeine Reflex 6 17 2 kann im Prinzip alle Phasen zwischen 0 und  $2\pi$  einnehmen. Es zeigte sich jedoch, dass dieser Reflex in Beziehung mit drei Paaren von zentrosymmetrischen Reflexen stand. Alle drei Beziehungen gaben eine Phasenindikation von 0 oder  $\pi$ . Es schien daher eine gute Idee, den Ausgangswert dieser Phase auf 0 oder  $\pi$  zu beschränken. Eine Inspektion dieses Reflexes nach der Tangensformelverfeinerung bzw. nach der endgültigen Strukturverfeinerung ergab dann allerdings Phasenwerte von  $126^\circ$  bzw.  $118^\circ$ . Das Beispiel zeigt, dass ein relativ grosser Fehler ( $62^\circ$ ) in einer Ausgangsphase noch toleriert wurde.

Einführen möglichst korrekt bestimmter Phasen in den ersten kritischen Verfeinerungszyklen zu erreichen.

Zur Phasenbestimmung wurden 354  $E$ -Werte (alle über  $E \geq 1,68$ ) verwendet. Die ausgewählten Ausgangsphasen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die ersten vier Reflexe dienen zum Festlegen des Ursprungs der Elementarzelle und der enantiomeren Form. Die Phasen dieser vier Reflexe dürfen willkürlich auf einen durch die Kristallsymmetrie erlaubten Wert gesetzt werden. Zusätzlich wurden vier weitere Reflexe eingegeben, deren Phasen je zwei erlaubte Ausgangswerte annehmen durften<sup>7)</sup>. Es entstehen dadurch  $2^4 = 16$  Kombinationen von Ausgangsphasen, welche mittels der Tangensformelverfeinerung durchgeprüft werden mussten.

Jede der 16 Phasenkombinationen durchlief sieben Verfeinerungszyklen, wobei die Anzahl der von Zyklus zu Zyklus übernommenen Phasen mittels des  $Z$ -Kriteriums auf 15, 30, 60, 200, 354, 354, 354 begrenzt wurde. Die Resultate dieser Tangensformelverfeinerung finden sich in Tabelle 3. Diese enthält für jede der 16 verwendeten Phasenkombinationen drei Werte als mögliche Kriterien über Erfolg oder Versagen der Verfeinerung.

Tabelle 3. *Phasenkombination*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$R_E$ (%)	36,5	32,6	34,9	36,6	35,8	37,8	33,5	36,0	35,4	30,9	31,6	35,5	18,6	32,0	33,7	33,2
$\Sigma Z \cdot 10^{-4}$	327	153	314	284	259	260	237	283	369	183	157	341	452	229	237	186
$\Sigma E_0 / \Sigma E_c$	1,11	1,50	1,11	1,17	1,27	1,22	1,24	1,15	1,02	1,38	1,51	1,07	0,88	1,26	1,29	1,40

Wie bereits erwähnt, sollte eine erfolgreiche Phasenentwicklung an einem niedrigen  $R_E$ -Wert und einem hohen  $\Sigma Z$ -Wert erkennbar sein. Diese Kriterien treffen übereinstimmend auf die Phasenkombination 13 (Tabelle 3) zu. Am hervorstechendsten ist der niedrige  $R_E$ -Wert von 18,6%. Diese Ausgangsphasenkombination zeigt auch den deutlich niedrigsten Maßstabfaktor zwischen den berechneten und beobachteten  $E$ -Werten.

Wie unsere wenn auch begrenzten Erfahrungen an vier azentrischen Strukturen zeigen, stellt der  $R_E$ -Wert das wohl brauchbarste Kriterium für die «Güte» des entwickelten Phasensatzes dar. In all den Fällen ergab der korrekte Satz den niedrigsten  $R_E$ -Wert, wobei dieser immer unter 20% lag.

Die weitere Strukturauflklärung nahm den üblichen Gang. Der Phasensatz 13 (354 Phasen) diente zur Berechnung einer  $E$ -Wert-*Fourier*. Die Interpretation derselben gelang mühelos, stellten doch die 43 stärksten Pike korrekte Atomlagen dar. Die Lagen der 50 schwereren Atome wurden durch eine Kleinste-Quadrate-Berechnung mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert<sup>8)</sup>. Zusätzlich wurden 38 H-Atomlagen teils aus der Molekelgeometrie berechnet, teils aus *Fourier*-Berechnungen

<sup>8)</sup> Das Rechenprogramm minimalisiert den Ausdruck  $\sum w(\Delta F^2)$ . Die verwendeten Streufaktoren wurden den «International Tables for X-Ray Crystallography» entnommen. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung verwendete folgendes Gewichtsschema:

$$\sqrt{w} = 1/(P_1 + |F_0| + P_2 |F_0^2| + P_3 |F_0^3|)^{1/2}.$$

Die Parameter dieser Gleichung wurden so gewählt, dass Gruppen von  $n$ -Reflexen aus verschiedenen Bereichen von  $\sin \Theta/\lambda$  und  $|F_0|$  möglichst gleiche Werte von  $\left(\sum_n w \Delta F^2/n\right)$  ergaben.

Tabelle 4. Koordinaten der schwereren Atome (Standardabweichung  $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Molekel 1				
C-1	0,4747 (5)	0,7421 (3)	0,3875 (8)	3,4
C-2	0,3996 (5)	0,7586 (4)	0,3200 (9)	4,0
C-3	0,3387 (6)	0,7209 (4)	0,2812 (10)	4,1
C-3 a	0,3506 (5)	0,6609 (3)	0,3185 (8)	3,2
C-4	0,2820 (6)	0,6179 (4)	0,2854 (10)	4,6
C-5	0,3104 (6)	0,5522 (4)	0,3045 (10)	4,3
N-6	0,3555 (4)	0,5448 (3)	0,4452 (8)	4,0
C-6 a	0,4375 (5)	0,5804 (3)	0,4391 (8)	3,2
C-7	0,4804 (5)	0,5803 (3)	0,5848 (9)	3,6
C-7 a	0,5672 (5)	0,6092 (3)	0,5650 (9)	3,4
C-8	0,6362 (5)	0,5864 (4)	0,6311 (10)	4,1
C-9	0,7163 (5)	0,6123 (4)	0,6051 (10)	4,0
C-10	0,7236 (5)	0,6601 (4)	0,5176 (9)	3,9
C-11	0,6529 (5)	0,6831 (3)	0,4500 (8)	3,1
C-11 a	0,5722 (4)	0,6607 (3)	0,4765 (7)	2,8
C-11 b	0,4923 (4)	0,6834 (3)	0,4185 (8)	3,0
C-11 c	0,4241 (4)	0,6435 (3)	0,3878 (7)	2,8
O-12	0,5221 (4)	0,7911 (3)	0,4146 (7)	4,7
C-13	0,4725 (7)	0,8416 (5)	0,3715 (13)	6,0
O-14	0,4025 (4)	0,8194 (3)	0,2948 (7)	5,0
O-15	0,3786 (4)	0,4857 (3)	0,4591 (8)	5,3
C-16	0,3003 (6)	0,5610 (4)	0,5679 (11)	4,7
O-17	0,6568 (3)	0,7281 (3)	0,3531 (6)	3,8
C-18	0,7332 (7)	0,7607 (5)	0,3386 (12)	5,4
Molekel 2				
C-1	0,4958 (5)	0,0538 (4)	0,4885 (9)	3,7
C-2	0,5753 (5)	0,0665 (4)	0,5394 (9)	3,9
C-3	0,6039 (5)	0,1225 (4)	0,5624 (9)	3,8
C-3 a	0,5439 (5)	0,1686 (3)	0,5388 (9)	3,5
C-4	0,5689 (6)	0,2317 (4)	0,5691 (10)	4,4
C-5	0,5039 (5)	0,2770 (4)	0,5251 (9)	4,1
N-6	0,4154 (4)	0,2575 (3)	0,5693 (7)	3,4
C-6 a	0,3951 (5)	0,2032 (3)	0,4826 (8)	3,4
C-7	0,3086 (5)	0,1773 (4)	0,5244 (9)	3,8
C-7 a	0,2875 (5)	0,1255 (3)	0,4267 (8)	3,3
C-8	0,2073 (5)	0,1193 (4)	0,3682 (10)	4,1
C-9	0,1921 (6)	0,0739 (4)	0,2716 (11)	4,7
C-10	0,2558 (6)	0,0366 (4)	0,2267 (9)	4,1
C-11	0,3378 (5)	0,0436 (3)	0,2838 (9)	3,5
C-11 a	0,3526 (5)	0,0869 (3)	0,3911 (8)	3,3
C-11 b	0,4367 (5)	0,0965 (3)	0,4570 (8)	3,3
C-11 c	0,4622 (5)	0,1552 (3)	0,4934 (8)	3,2
O-12	0,4848 (4)	-0,0066 (3)	0,4862 (7)	4,9
C-13	0,5657 (6)	-0,0319 (4)	0,5238 (11)	4,9
O-14	0,6206 (4)	0,0150 (3)	0,5646 (7)	5,0
O-15	0,3580 (4)	0,3026 (3)	0,5360 (7)	4,4
C-16	0,4121 (5)	0,2470 (4)	0,7279 (10)	4,3
O-17	0,4053 (4)	0,0124 (3)	0,2412 (6)	4,2
C-18	0,3967 (5)	-0,0332 (4)	0,1323 (11)	4,8
Hydratatome				
O-1	0,3376 (6)	0,3862 (4)	0,3092 (11)	8,1
O-2	0,4242 (5)	0,4056 (4)	0,6661 (9)	6,5

bestimmt und als konstante Parameter in der Verfeinerung mitgeführt<sup>9)</sup>. Nach insgesamt 10 Verfeinerungszyklen resultierte ein *R*-Wert von 10,9%.

**Resultate.** – Die Atomkoordinaten in Tabelle 4 legen die Kristallstruktur des (–)-*O*-Methyllaurepukins fest. Figur 1 gibt eine perspektivische Darstellung der Molekel. Es handelt sich dabei um eine Projektion in negativer *z*-Richtung.

Die asymmetrische Einheit der Kristalle enthält zwei Alkaloid-Molekeln, welche durch zwei Hydratwasser-Molekeln über Wasserstoffbrücken zum *N*-Oxid miteinander verbunden sind. Andere Wasserstoffbindungen treten im Kristall nicht auf. Im übrigen liegen keine intermolekularen Kontakte zwischen den schwereren Atomen unter 3,22 Å vor. Die absolute Konfiguration von C-6a ist bekannt [7] und entspricht derjenigen in Figur 1. Diese Projektion stellt demnach die korrekte absolute Konfiguration der Molekel dar. Das *N*-Oxid liegt in  $\beta$ -equatorialer Lage zu Ring B. Daraus folgt, dass dem (–)-Laurepukin Formel I zugeschrieben werden muss.

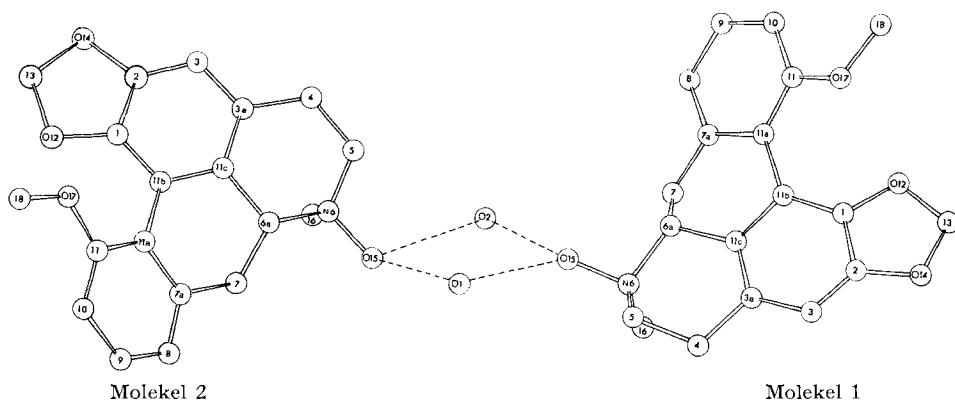


Fig. 1. Perspektivische Darstellung des (–)-*O*-Methyllaurepukin-hydrates

Die Konformation der verschiedenen Ringe ist durch die Torsionswinkel [8] (Fig. 2) festgelegt. Der Fünfring und die beiden konjugierten Ringe A und D sind nahezu eben. Ring B liegt angenähert in einer Halbsesselkonformation vor. Die

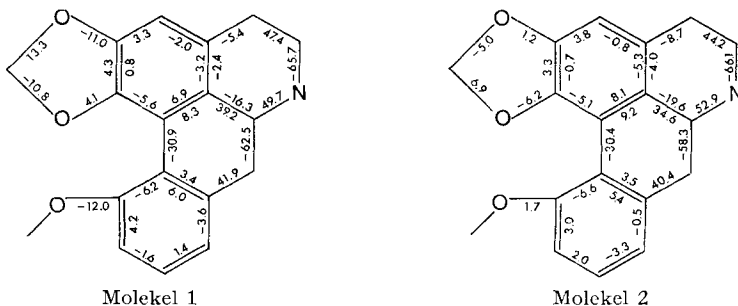


Fig. 2. Torsionswinkel

<sup>9)</sup> Die zu den beiden Wassermolekeln gehörenden Wasserstoffatome konnten nicht lokalisiert werden.

Methoxy-Gruppe liegt ungefähr in der Ring-D-Ebene. Die Ebenen des Biphenylsystems sind um einen Winkel von  $32,3^\circ$  bzw.  $34,4^\circ$  gegeneinander verdreht. Ganz ähnliche Verhältnisse liegen auch im Bulbocapnin-methojodid [7] [9] vor.

Die über die beiden unabhängigen Molekeln in der asymmetrischen Einheit der Zelle gemittelten Bindungslängen und Bindungswinkel finden sich in Figur 3.

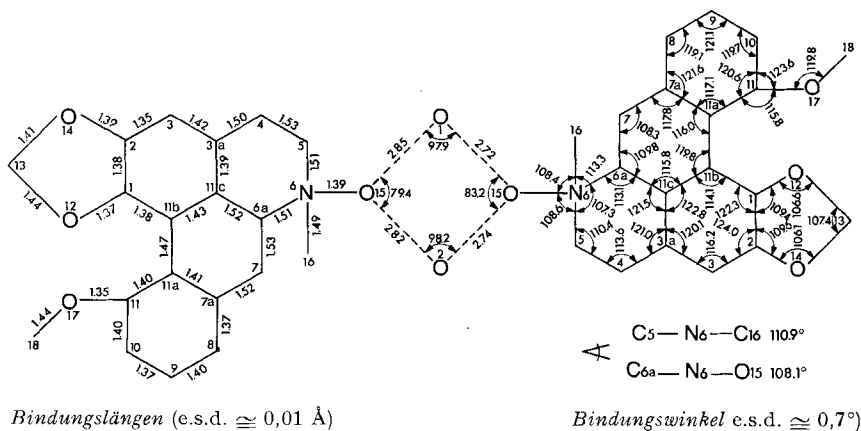


Fig. 3

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Ek. Weiss, Karl Bernauer & A. Girardet*, *Helv. 54*, 1342 (1971).
- [2] *M. Shamma & M. J. Hillmann*, *Experientia 25*, 544 (1969).
- [3] *A. J. C. Wilson*, *Nature 150*, 152 (1942).
- [4] *I. L. Karle, K. S. Dragonette & S. A. Brenner*, *Acta crystallogr. 19*, 713 (1965).
- [5] *J. Karle & I. L. Karle*, *Acta crystallogr. 21*, 849 (1966).
- [6] *G. Germain & M. M. Woolfson*, *Acta crystallogr. B 24*, 91 (1968).
- [7] *M. Shamma & W. A. Slusarchyk*, *Chem. Reviews 64*/1, 72 (1964).
- [8] *W. Klyne & V. Prelog*, *Experientia 16*, 521 (1960).
- [9] *T. Ashida, R. Pepinsky & Y. Okaya*, *Acta crystallogr. 16*, A 48 (1963).

#### 144. *p*-Azido-*L*-phenylalanine: a Photo-affinity 'Probe' Related to Tyrosine

by **Robert Schwyzer** and **Mario Caviezel**

Institut für Molekularbiologie und Biophysik  
Eidgenössische Technische Hochschule, 8049 Zürich

(23. III. 71)

*Zusammenfassung.* Synthese und Eigenschaften des *p*-Azido-*L*-phenylalanins (**1**) und einiger seiner für die Peptidsynthese geeigneter Derivate werden beschrieben. Infolge der photolytischen Spaltbarkeit in Stickstoff und das Imen **2** dürfte dieses Analogon des Tyrosins als «photochemische Affinitäts-sonde» verwendbar sein.