

# Angewandte Berichtigung

In dieser Studie wurde über die Verwendung von Perfluorfettsäuren als Additive bei der P450-BM3-katalysierten oxidativen Hydroxylierung von kleinen Alkanen berichtet. Dabei handelt es sich um Verbindungen, die bei der Reaktion in Abwesenheit dieser Aktivatoren geringe TON-Werte aufweisen oder erst gar nicht vom Enzym akzeptiert werden wie z. B. im Fall des Propan oder Methans. Um kleine Mengen der jeweiligen Alkohole in wässrigem Milieu nachzuweisen, wurde ein HPLC-System mit einem amperometrischen Detektor nach LaCourse verwendet. Während diese Methode für 2-Propanol (aus Propan) korrekte TON-Werte von etwa 3000 lieferte, wurde nun festgestellt, dass die Daten für Methanol nicht korrekt sind, und zwar aufgrund einer Verkettung unglücklicher Umstände. Die Autoren wissen heute, dass im ursprünglichen HPLC-Chromatogramm der Methanol-Peak mit dem einer noch unbekannten Verbindung coeluiert. Die Anwesenheit von Methanol in Spuren wurde damals durch eine GC/MS-Analyse bestätigt. Eine Quantifizierung konnte aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden. Neue Experimente zeigen, dass die unbekannte Verbindung in der GC/MS-Analyse nicht nachweisbar ist. Entweder zerfällt die Verbindung im GC-Injektor, oder sie wird auf der Säule adsorbiert. Die Autoren berichten nun, dass Methanol aus ungeklärtem Ursprung lediglich als Hintergrund-Verbindung in kleinsten Mengen vorkommt. Methanol wird also aus Methan nicht zu nennenswerten Mengen gebildet, wenn überhaupt. Diese aufklärende Untersuchung wurde systematisch durchgeführt von C. G. Acevedo-Rocha (Marburg) gemeinsam mit Mitgliedern der Chromatographie-Serviceabteilung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim: H. Hinrichs, F. Kohler und A. Deege. Die Einzelheiten der Untersuchung werden zu gegebener Zeit veröffentlicht. M. T. Reetz entschuldigt sich für die ursprüngliche Fehlinterpretation.

Die allgemeine Methode zur Aktivierung von P450-BM3 durch Verwendung chemisch inerter Perfluorfettsäuren bleibt gültig, wie auch unabhängig von Y. Watanabe und Mitarbeitern berichtet, die bei der Hydroxylierung von Propan und Ethan, nicht aber von Methan, das gleiche Konzept erfolgreich angewendet haben.<sup>[1,2]</sup> Theoretische Untersuchungen bieten ein Verständnis dafür, wie man sich den Mechanismus der Oxidation kleiner Alkane in Anwesenheit von Perfluorfettsäuren vorzustellen hat.<sup>[3]</sup> Der bislang einzige Bericht über erfolgreiche P450-katalysierte Hydroxylierung von Methan wurde von Arnold und Kollegen veröffentlicht; ohne Verwendung aktivierender Perfluorfettsäuren wurde dabei ein TON-Wert von 0.05 gemessen.<sup>[4]</sup> Die Autoren danken Professor Y. Watanabe und Professor O. Shoji für die offene Zusammenarbeit bei der Aufklärung des Sachverhalts, einschließlich Austausch von Daten und Plasmiden, sowie Dr. G.-D. Roiban und Dr. U. Linne für hilfreiche Diskussionen.

Tuning a P450 Enzyme for Methane Oxidation

F. E. Zilly, J. P. Acevedo, W. Augustyniak, A. Deege, U. W. Häusig, M. T. Reetz\* ————— 2772–2776

*Angew. Chem.* **2011**, 123

DOI: 10.1002/ange.201006587

[1] N. Kawakami, O. Shoji, Y. Watanabe, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5427–5430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5315–5318.

[2] N. Kawakami, O. Shoji, Y. Watanabe, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 2344–2348.

[3] C. Li, S. Shaik, *RSC Adv.* **2013**, 3, 2995–3005.

[4] M. M. Chen, P. S. Coelho, F. H. Arnold, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 964–968.