

- bertson, *Nature (London)* 205 (1965) 694; g) R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.* 36 (1988) 295.
- [2] Arbeitsvorschrift für 1: Eine Lösung von 0.60 g (10.0 mmol) Chrom(VI)-oxid in 5 mL Wasser wurde tropfenweise zu 50 mL Ameisensäure (88%) gegeben. Die blaue Lösung wurde mit 50 mL Wasser verdünnt und auf eine Säule (1.5 × 7 cm) aus Dowex-50X2-200-Kationenaustauscherharz gegeben. Nachdem die Säule mit Wasser gewaschen wurde, wurde das blaue Ion mit einer 0.5 M wässrigen *p*-Toluolsulfonsäure-Lösung ausgewaschen. Bei langsamem Eindampfen erhielt man violette Kristalle von 1-[*p*-CH₃C₆H₄SO₃]₃ · 2H₂O, von denen feste *p*-Toluolsulfonsäure durch gründliches Waschen mit Aceton abgetrennt wurde. Ausbeute 0.53 g (20%). Diese Kristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Korrekte Elementaranalyse (C,H,S). ¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD): δ = 7.7 (br, 6H), 7.24 (s, 6H), 4.88 (s, 17H + HOD), 2.36 (s, 6H); FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3337, 3141, 2471, 1604, 1497, 1457, 1409, 1390, 1376, 1214, 1203, 1155, 1127, 1036, 1011, 813, 761, 729, 718, 686, 619, 565; UV/VIS (H₂O): λ [nm] = 254 (ε = 1180 L mol⁻¹ cm⁻¹/Cr), 410(44), 572(46), 632(sh); magnetische Suszeptibilität: $\mu_{\text{eff}}/\text{Cr} = 3.54$ (290 K, Festkörper), 3.5 μ_B (293 K, CD₃OD-Lösung); Kristalldaten bei 295 K: monoklin, Raumgruppe C2/c, *a* = 15.920(3), *b* = 17.381(3), *c* = 26.517(4) Å, β = 91.77(1)°, *V* = 7334(4) Å³, *M_r* = 868.73 g mol⁻¹, ρ_{beob} = 1.57(1) g cm⁻³, ρ_{ber} = 1.573 g cm⁻³, *Z* = 8, 4552 unabhängige beobachtete Reflexe mit *R*² > 3σ(*R*²), 526 variable Parameter, *R* = 0.051, *R_w* = 0.067. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54568, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [3] W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4632; pz = Pyrazolyl.
- [4] a) J. Springborg, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 32 (1988) 55; b) D. J. Hodgson, *Prog. Inorg. Chem.* 19 (1975) 173; c) en = 1,2-Diaminoethan, phen = 1,10-Phenanthrolin, metacn = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan.
- [5] Bestimmt durch Suszeptibilitätsmessung mit einem SQUID-Magnetometer. Der Datensatz (6–300 K) wurde dem theoretischen Ausdruck: *H* = −2*J*₁ · *S*₂ mit *S*₁ = *S*₂ = 3/2, *g* = 1.978(1), *p* = 1.03(1)% angepaßt. Siehe a) C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* 29 (1982) 203; b) J. R. Hartman, R. L. Rardin, P. Chaudhuri, K. Pohl, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7387.
- [6] a) L. Que, Jr., R. C. Scarrow, *A.C.S. Symp. Ser.* 372 (1988) 152; b) K. Wieghardt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1153; c) K. Wieghardt, M. Köppen, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1530; d) J. E. Armstrong, W. R. Robinson, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1301; e) Y. Sasaki, M. Suzuki, A. Tokiwa, M. Ebihara, T. Yamaguchi, C. Kabuto, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6251.
- [7] a) S. J. Lippard, *Angew. Chem.* 100 (1988) 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 344; b) J. Sanders-Loehr in T. M. Loehr (Hrsg.): *Iron Carriers and Iron Proteins*, VCH, Weinheim 1989, S. 373.
- [8] P. Chaudhuri, M. Winter, H.-J. Küppers, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3302.

Synthese und Charakterisierung der linearen Dreikernkomplexe

[M₃(O₂CCH₃)₆(biphme)₂], M = Mn, Fe **

Von R. Lynn Rardin, Avi Bino, Peter Poganiuch, William B. Tolman, Shuncheng Liu und Stephen J. Lippard*

Mehrkernige Eisen- und Mangankomplexe mit Sauerstoff- und Stickstoff-Donorliganden sind von großem Inter-

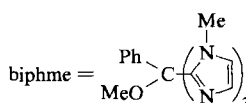
[*] Prof. Dr. S. J. Lippard, R. L. Rardin, Prof. Dr. A. Bino [*], Dr. P. Poganiuch, Dr. W. B. Tolman, Dr. S. Liu
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA).

[*] Ständige Adresse: Department of Inorganic and Analytical Chemistry
The Hebrew University of Jerusalem

[**] Diese Arbeit wurde vom National Institute of General Medical Sciences und der National Science Foundation (NSF) gefördert. R. L. R. dankt dem NIH für Unterstützung (Training Grant CA-09112), P. P. dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein NATO-Forschungsstipendium und W. B. T. der American Cancer Society für ein Postdoc-Stipendium. A. B. erhielt ein Forschungsfreisemester von The Hebrew University of Jerusalem. Wir danken Dr. G. C. Papaefthymiou, die uns half, am von der NSF geförderten Francis Bitter National Magnet Laboratory Mößbauer-Daten zu erhalten. – biphme = Methoxy-bis(1-methylimidazol-2-yl)phenylmethan

esse, da immer mehr Metalloproteine bekannt werden, von deren aktiven Zentren man weiß oder annimmt, daß sie derartige Polymetall-Einheiten enthalten^[1–3]. Die hydrolytische Polymerisation von Eisen- oder Mangansalzen in Gegenwart von Carboxylaten und Stickstoff-Donorliganden ergab zwei-, drei- und höherkernige Komplexe^[1,2,4]. Einige dieser Verbindungen stimmen in ihren spektroskopischen und physikalischen Eigenschaften mit den Metallzentren in Hämyerithrin, Ribonucleotid-Reductasen^[1,2] oder dem sauerstoffbildenden Komplex des Photosystems II genau überein^[2,4b]. Unsere jüngsten Untersuchungen konzentrierten sich auf Komplexe von Übergangsmetallen der ersten Reihe mit biomimetischen, carboxylat- und imidazolhaltigen Liganden^[5–7]. Wir berichten hier von der Synthese und Charakterisierung der linearen Dreikernkomplexe 1 und 2, deren zentrale Struktureinheit sich erheblich vom wohlbekannten dreieckigen M₃O(O₂CR)₆-Kern dreiwertiger Mangan- und Eisencarboxylate unterscheidet^[8].

[M₃(O₂CCH₃)₆(biphme)₂] 1: M = Mn 2: M = Fe



Die Verbindungen 1 und 2 wurden durch Umsetzung von M(O₂CCH₃)₂ · xH₂O (M = Mn, x = 4 für 1; M = Fe, x = 0 für 2) mit dem Liganden biphme in Methanol hergestellt^[9–11]. Von 1 wurden zwei Isomere strukturell charakterisiert, die wir aufgrund der Anordnung der Imidazolgruppen zur besten Ebene durch die drei Metallatome und die zwei Sauerstoffatome des einzähnigen Carboxylatoliganden als *syn*-1 und *anti*-1^[9,10] bezeichnen (Abb. 1). Von 2 wurde bis jetzt nur das *anti*-Isomer strukturell charakterisiert^[11].

In den Komplexen 1 und 2 sind drei M^{II}-Ionen linear angeordnet, wobei ein zentrales, sechsfach koordiniertes Metallion, das bei den *anti*-Isomeren auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt, von zwei fünffach koordinierten Metall-Ionen flankiert ist. Die Metall-Ionen werden durch sechs μ -Acetatoliganden (vier zweizähnige und zwei relativ selten beobachtete einzähnige^[12–14]) verknüpft. Der {M₃(O₂CCH₃)₆}-Kern wird von zweizähnigen biphme-Liganden eingefasst. Die endständigen Metallatome sind trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei die pseudo-C₃-Achsen für *syn*-1 durch N21-Mn2-O4 und N61-Mn3-O46 und für *anti*-1/2 durch N21-M2-O4 festgelegt sind. Verzerrungen ergeben sich aus schwachen Wechselwirkungen der endständigen Metallatome mit dem freien („dangling“) Sauerstoffatom der einzähnigen μ -Acetatoliganden, insbesondere korreliert der O-M-N-Winkel in der äquatorialen Ebene (O ist hierbei das verbrückende Sauerstoffatom des einzähnigen Carboxylats, z. B. O1) mit dem Grad der Wechselwirkung zwischen dem Metall- und dem freien Sauerstoffatom. So ist z. B. der Winkel O1-Mn2-N11 um 29° gegenüber dem erwarteten Winkel von 120° aufgeweitet. Diese M···O-Wechselwirkung steht einer Koordination an der potentiell sechsten Koordinationsstelle der endständigen Metallatome entgegen und verhindert möglicherweise die Bildung höherer Oligomere.

Das Mößbauer-Spektrum von 2^[11] besteht aus zwei Quadrupol-Dubletts mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1, die – wie man aus den Isomerieverschiebungen schließen kann – von Fe^{II} stammen. Die große Quadrupolaufspaltung für das intensivere der beiden Dubletts ist mit der stark verzerrten trigonal-bipyramidalen Umgebung der endständigen Fe^{II}-Ionen in Einklang. Ferner korreliert die Quadrupolaufspaltung der fünffach koordinierten Fe^{II}-Ionen in 2 und

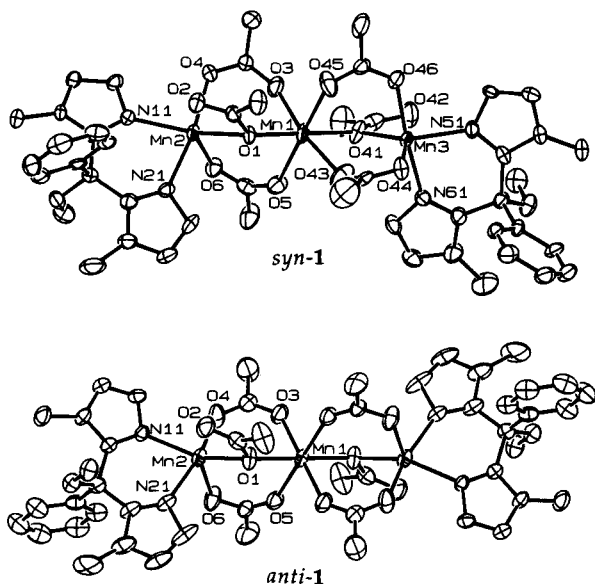


Abb. 1. Struktur von *syn*-1 (oben) und *anti*-1 (unten) im Kristall. (ORTEP, Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: *syn*-1: Mn1-O1 2.181(6), Mn1-O3 2.151(7), Mn1-O5 2.144(6), Mn1-O41 2.200(6), Mn1-O43 2.183(7), Mn1-O45 2.143(7), Mn2-O1 2.242(6), Mn2-O4 2.141(6), Mn2-O6 2.120(6), Mn2-N11 2.210(7), Mn2-N21 2.208(7), Mn2...O2 2.370(6), Mn3-O41 2.138(6), Mn3-O46 2.127(6), Mn3-O44 2.228(7), Mn3-N51 2.155(7), Mn3-N61 2.202(7), Mn3...O42 2.790(7), Mn1...Mn2 3.560(3), Mn1...Mn3 3.370(3); Mn1-O1-Mn2 107.2(2), Mn1-O41-Mn3 101.9(3), O1-Mn1-O3 91.9(2), O1-Mn1-O5 88.5(2), O41-Mn1-O43 80.9(3), O41-Mn1-O45 90.2(2), O1-Mn2-O4 92.8(2), O1-Mn2-N11 149.3(2), O4-Mn2-N21 171.5(2), O41-Mn3-O46 91.8(2), O41-Mn3-N51 133.8(3), O46-Mn3-N61 173.1(3), Mn2-Mn1-Mn3 176.63(5). *anti*-1: Mn1-O1 2.205(5), Mn1-O3 2.168(6), Mn1-O5 2.164(6), Mn2-O1 2.172(5), Mn2-O4 2.104(6), Mn2-O6 2.141(6), Mn2-N11 2.198(6), Mn2-N21 2.214(7), Mn2...O2 2.488(7), Mn1...Mn2 3.635(1); Mn1-O1-Mn2 112.3(2), O1-Mn1-O3 91.6(2), O1-Mn1-O5 87.4(2), O1-Mn2-O4 97.2(2), O1-Mn2-N11 142.5(2), O4-Mn2-N21 164.0(2). *anti*-2 (Numerierung wie bei *anti*-1): Fe1-O1 2.151(3), Fe1-O3 2.063(4), Fe1-O5 2.208(3), Fe2-O1 2.027(3), Fe2-O4 2.093(4), Fe2-O6 2.082(3), Fe2-N11 2.095(4), Fe2-N21 2.127(4), Fe2...O2 3.005(4), Fe1...Fe2 3.3251(9); Fe1-O1-Fe2 105.4(1), O1-Fe1-O3 90.6(1), O1-Fe1-O5 87.3(1), O1-Fe2-O4 94.0(1), O1-Fe2-N11 124.6(1), O4-Fe2-N21 171.4(1).

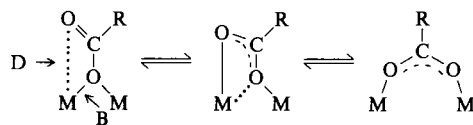
[Fe₂(O₂CH)₄(biphme)₂]₂]³⁺, ΔE_Q = 3.30 mm s⁻¹ für Fe2 in 3¹⁵ und 3.60 mm s⁻¹ für Fe2 in 2, gut mit den Abweichungen von der ideal trigonal-bipyramidalen Anordnung.

Bemerkenswert an den beiden Strukturen von 1 sind die unterschiedlichen intramolekularen Mn...Mn-Abstände von 3.370(3) Å bis 3.635(1) Å. Wenn auch die beobachteten Werte innerhalb des für zwei- und dreifach verbrückte zweikernige Mn^{II}-Komplexe berichteten Bereichs liegen^[2a, 15], ist ein um 0.27 Å unterschiedlicher M...M-Abstand bei gleicher Grundstruktur ungewöhnlich. Die unterschiedlichen Mn...Mn-Abstände in 1 unterstreichen die Notwendigkeit, bei der Interpretation von EXAFS-Daten von Metalloproteinen vorsichtig zu sein, denn hier werden häufig Feinheiten der Anordnung der Metallatome, besonders M...M-Abstände, verwendet, um eine bestimmte Struktur für das Zentrum zu postulieren^[16].

Die lineare Anordnung des M₃^{II}-Kerns in 1 und 2 ist außergewöhnlich für carboxylatoverbrückte Trimangan- und -triseen-Komplexe, die meist basische Metallcarboxylat-^[2c, 8] oder andere Dreiecksstrukturen^[17] aufweisen. Teilstrukturen von 1 und 2 ähneln jedoch verwandten Verbindungen: Die [M₂(O₂CCH₃)₃(biphme)]⁰-Einheit, die Hälfte der dreikernigen Komplexe 1 und 2, ist in ihrer Struktur mit 3 vergleichbar. Die [M₃(O₂CCH₃)₆]-Einheit tritt auch bei polymerem Mn(O₂CCH₃)₂ · 4H₂O auf^[18]. Hier sind jedoch alle Mn^{II}-Ionen sechsfach koordiniert, und das zweite Sauerstoffatom des einzähnigen verbrückenden Acetats ist an ein Mn^{II}-Zentrum, das Teil einer anderen [Mn₃(O₂CCH₃)₆]-Ein-

heit ist, gebunden, statt wie in 1 und 2 eine schwache Wechselwirkung mit endständigen Mn^{II}-Ionen einzugehen. Für [Mn₃(O₂CPh)₆(bpy)₂] (bpy = 2,2'-Bipyridin), das 1 ähnlich zu sein scheint, liegen noch keine genauen Strukturdaten vor^[2c]; lineare homo- und heterotrinnucleare Komplexe, die einen {M₂M'(O₂CR)₆}-Kern ähnlich dem in 1 und 2 enthalten, sind für M = M' = Co, Zn und M = Zn, M' = Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Mn, Cd bekannt^[14, 19]. Schließlich wurde kürzlich der lineare Dreikernkomplex [Mn₃(O₂CCH₃)₄-(Saladhp)₂(CH₃OH)₂] (Saladhp = 2-Methyl-2-(salicyliden-amino)propan-1,3-diol) hergestellt^[20]. Lineare Carboxylatotrieisen-Komplexe sind nicht bekannt.

Eine Analyse der Strukturparameter der einzähnigen verbrückenden Carboxylatoliganden in den vorliegenden und einigen verwandten Komplexen^[5, 21] läßt einen interessanten Trend erkennen: Beim Übergang von einzähniger zu zweizähniger Verbrückung besteht eine lineare Beziehung zwischen den Abständen des Metalls zum verbrückenden und zum freien („dangling“) Sauerstoffatom (B bzw. D in Schema 1). Dieser Übergang, den wir als „Carboxylatver-



Schema 1. Übergang von einzähnigen zu zweizähnigen μ-Carboxylatoliganden („Carboxylatverschiebung“).

schiebung“ bezeichnen, ist für die Strukturen der aktiven Zentren von Metalloproteinen vielleicht von allgemeiner Bedeutung. Von Concanavalin A weiß man, daß es ein einzähnig verbrückendes Carboxylat enthält^[22], und eine ähnliche Einheit könnte wohl auch in der reduzierten Form (in den reduzierten Formen) von Ribonucleotid-Reductase vorliegen^[23].

Eingegangen am 26. Februar 1990 [Z 3821]

- [1] a) S. J. Lippard, *Angew. Chem.* 100 (1988) 353–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 344–361; b) L. Que, Jr., R. C. Scarrow in L. Que, Jr. (Hrsg.): *Metal Clusters in Proteins (ACS Symp. Ser. 372)* (1988) 152–178; c) P. C. Wilkins, R. G. Wilkins, *Coord. Chem. Rev.* 79 (1987) 195–214.
- [2] a) K. Wieghardt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1179–1198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1153–1172; b) J. B. Vincent, G. C. Christou, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 33 (1989) 197–257; c) G. C. Christou, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 328–335; d) G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Prog. Inorg. Chem.* 37 (1989) 99–142; e) G. W. Brudvig, W. F. Beck, J. C. de Paula, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* 18 (1989) 25–46; f) G. C. Christou, J. B. Vincent in L. Que, Jr. (Hrsg.): *Metal Clusters in Proteins (ACS Symp. Ser. 372)* (1988) 238–255; g) G. W. Brudvig, *ibid.* 221–237; h) G. Renger, *Angew. Chem.* 99 (1987) 660–678; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 643–660.
- [3] R. Cammack, A. Chapman, W.-P. Lu, A. Karagouni, D. P. Kelly, *FEBS Lett.* 253 (1989) 239–243.
- [4] a) W. Micklitz, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3067–3069; b) W. Micklitz, S. G. Bott, J. G. Bentsen, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 372–374; c) W. Micklitz, S. J. Lippard, *ibid.* 111 (1989) 6856–6858.
- [5] W. B. Tolman, A. Bino, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8522–8523.
- [6] R. H. Beer, W. B. Tolman, S. G. Bott, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4557–4559.
- [7] W. B. Tolman, R. L. Rardin, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4532–4533.
- [8] R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.* 36 (1988) 195–298.
- [9] a) *syn*-1: Eine Aufschlammung von Mn(O₂CCH₃)₂ · 4H₂O (0.13 g, 0.52 mmol) und biphme (0.10 g, 0.35 mmol) in Methanol (2 mL) wurde an Luft 15 min gerührt, wobei man eine fast farblose Lösung erhielt. 1 wurde als beigefarbener Feststoff (0.154 g, 81 % Ausbeute) durch Zusatz von Diethylether ausgefällt. Korrekte Elementaranalyse (C,H,N). FT-IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3130, 3047, 3030, 3004, 2962, 2930, 2831, 1597 (ν_{asym}

- CO₂), 1497, 1448, 1416 (ν_{asym} CO₂), 1338, 1281, 1174, 1155, 1138, 1089, 1068, 1018, 988, 895, 757, 721, 704, 672, 646. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von *syn*-1 wurden durch Eindiffundieren von gasförmigem Diethylether in eine Lösung von 1 in CH₂Cl₂ an Luft erhalten. Kristalldaten für *syn*-1 · 3 CH₂Cl₂ (-75 °C): monoklin, Raumgruppe P2₁, c , a = 12.672(11), b = 21.422(16), c = 22.279(21) Å, β = 100.36(4)°, V = 5949(9) Å³, Z = 4, M_r = 1338.57 g mol⁻¹, ρ_{calc} = 1.494 g cm⁻³, 4771 unabhängige beobachtete Reflexe mit $F^2 > 3\sigma(F^2)$, 703 variable Parameter, R = 0.058, R_w = 0.080. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54570, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] *anti*-1: Herstellung, analytische Daten und das FT-IR-Spektrum von 1 sind unter [9a] aufgeführt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von *anti*-1 wurden durch langsames Verdunsten einer Lösung von 1 in CH₂Cl₂ an Luft erhalten. Kristalldaten für *anti*-1 · 2 CH₂Cl₂ (-45 °C): monoklin, Raumgruppe P2₁, c , a = 10.754(2), b = 19.466(2), c = 13.724(2) Å, β = 100.74(1)°, V = 2823(1) Å³, Z = 2, M_r = 1253.64 g mol⁻¹, ρ_{calc} = 1.475 g cm⁻³, 2501 unabhängige beobachtete Reflexe mit $F^2 > 3\sigma(F^2)$, 358 variable Parameter, R = 0.064, R_w = 0.076; weitere Einzelheiten: siehe [9b].
- [11] *anti*-2: Eine Aufschlammung von Fe(O₂CCH₃)₂ (1.85 g, 10.64 mmol) und biphenyl (2.00 g, 7.08 mmol) in Methanol (22 mL) wurde unter Argon bei 50 °C 1 h gerührt, wobei man eine blaßgrüne Lösung erhielt. Die Lösung wurde im Vakuum auf 50% ihres Volumens eingedunstet; durch Eindiffundieren von gasförmigem THF in die Lösung erhielt man innerhalb von einer Woche für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 2 · 2 THF (2.77 g, 71% Ausbeute). Korrekte Elementaranalyse (C, H, N). FT-IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3126, 3107, 2974, 2967, 2871, 1597 (ν_{asym} CO₂), 1500, 1448, 1417 (ν_{asym} CO₂), 1372, 1306, 1285, 1142, 1068, 989, 895, 798, 762, 723, 704, 656, 645. Mößbauer: (Nullfeld, 4.2 K) δ_1 [mm s⁻¹, gegen Fe] = 1.36, $1E_{\text{D}}$ [mm s⁻¹] = 2.64, Intensität = 34%; δ_2 = 1.14, $1E_{\text{D}}$ = 3.60, Intensität = 66%. Kristalldaten für 2 · 2 THF (-75 °C): monoklin, Raumgruppe P2₁, c , a = 10.3105(8), b = 19.924(3), c = 14.009(1) Å, β = 102.563(6)°, V = 2809(1) Å³, Z = 2, M_r = 1230.71 g mol⁻¹, ρ_{calc} = 1.455 g cm⁻³, 2590 unabhängige beobachtete Reflexe mit $F^2 > 3\sigma(F^2)$, 358 variable Parameter, R = 0.043, R_w = 0.056; weitere Einzelheiten: siehe [9b].
- [12] R. C. Mehrotra, R. Bohra: *Metal Carboxylates*, Academic, New York 1983.
- [13] a) R. Alcalá, J. Fernández García, *Rev. Acad. Cienc. Exactas Fis. Quim. Nat. Zaragoza* 28 (1973) 303–325; b) F. A. Cotton, M. P. Diebold, M. Matusz, W. J. Roth, *Inorg. Chim. Acta* 112 (1986) 147–152; c) T. C. W. Mak, W.-H. Yip, E. J. O'Reilly, G. Smith, C. H. Kennard, *ibid.* 100 (1985) 267–273; d) T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 2964–2966; e) M. L. Post, J. Trotter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 674–678; f) W. Clegg, I. R. Little, B. P. Straughan, *Acta Crystallogr. Sect. C* 42 (1986) 1319–1322; g) H. Puff, R. Sievers, G. Elsner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 413 (1975) 37–44; h) H. C. Freeman, F. Huq, G. N. Stevens, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 90–91; i) C. K. Prout, J. R. Carruthers, F. J. C. Rossotti, *J. Chem. Soc. A* 1971, 3350–3354.
- [14] a) J. Catterick, P. Thornton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1634–1640; b) W. Clegg, I. R. Little, B. P. Straughan, *ibid.* 1986, 1283–1288; c) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 73–74; d) *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1916–1923.
- [15] A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, M. C. Melandri, P. Rey, R. Sessoli, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1408–1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1365–1367.
- [16] a) G. N. George, R. C. Prince, S. P. Cramer, *Science (Washington)* 243 (1989) 789–791; b) V. K. Yachandra, R. D. Guiles, A. E. McDermott, J. L. Cole, R. D. Britt, S. L. Dexheimer, K. Sauer, M. P. Klein, *Biochemistry* 26 (1987) 5974–5981; c) J. A. Kirby, A. S. Robertson, J. P. Smith, A. C. Thompson, S. R. Cooper, M. P. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5529–5537.
- [17] a) S. M. Gorun, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4568–4570; b) N. Auger, J.-J. Girerd, M. Corbella, A. Gilezes, J.-L. Zimmerman, *ibid.* 112 (1990) 448–450; c) R. Bhula, G. J. Gainsford, D. C. Weatherburn, *ibid.* 110 (1988) 7550–7552.
- [18] E. F. Bertaut, D. Tran Qui, P. Burlet, P. Burlet, M. Thomas, J. M. Moreau, *Acta Crystallogr. Sect. B* 30 (1974) 2234–2236.
- [19] a) J. Catterick, M. B. Hursthouse, D. B. New, P. Thornton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 843–844; b) W. Clegg, P. A. Hunt, B. P. Straughan, M. A. Mendiola, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 1127–1131.
- [20] X. Li, D. P. Kessissoglou, M. L. Kirk, C. J. Bender, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1–3.
- [21] R. L. Rardin, A. Bino, P. Poganiuch, W. B. Tolman, S. Liu, D. P. Goldberg, S. J. Lippard, unveröffentlicht.
- [22] K. D. Hardman, R. C. Agarwal, M. J. Freiser, *J. Mol. Biol.* 157 (1982) 69–86.
- [23] a) J. Stubbe, *J. Biol. Chem.* 265 (1990) 5329–5332; b) J. B. Lynch, C. Juarez-Garcia, E. Münck, L. Que, Jr., *ibid.* 264 (1989) 8091–8096.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Struktur und Reaktion in der Chemie. Von S. Hauptmann. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/M. 1989. 492 S., geb. DM 58.00. - ISBN 3-8171-1122-3

Einband und Vorwort des Buches versprechen dem potentiellen Käufer die Lösung eines aktuellen Problems: Dem ständig steigenden Wissensstand in der Chemie soll nicht

dadurch Rechnung getragen werden, daß der Ausbildung der Studenten einfach neue Kapitel hinzugefügt werden. Statt dessen soll – z. B. mit Hilfe dieses Buches – das „...für die Ausbildung zur Verfügung stehende Grundwissen so vermittelt werden, daß es die Basis für alle gegenwärtigen und zukünftigen Spezialisierungen bildet“. Das Buch versteht sich als „...moderne allgemeine Chemie oder als Leitfaden für das Studium der Chemie...“. Es ist ein Versuch, das Wesentliche in begrenztem und noch überschaubarem Umfang zu vermitteln. Ist dieser Versuch gelungen? Ich glaube nicht.

Dem Titel entsprechend ist das Buch in die Kapitel 1. Struktur, 2. Reaktion und 3. Wichtige Reaktionstypen gegliedert. In die drei Kapitel sind 180 Übungsaufgaben eingestreut, deren Lösungen im Anhang zusammengefaßt sind. Statt der versprochenen Grundlagen werden in den Kapiteln „vertikale Schnelldurchläufe“ angeboten. So könnte der Abschnitt „Atome“ auch heißen: Auf 20 Seiten von *Demokrit bis Schrödinger*. In die notwendigerweise oberflächliche Besprechung werden Begriffe und Formulierungen eingearbeitet, die in diesem Rahmen ohne solides Verständnis bleiben müssen. Diese Vorgehensweise zieht sich durch das gesamte Buch. Es gerät somit zu einer (recht willkürlichen) Anhäufung von Fakten: eben genau zu dem, was es nicht sein sollte.