

- bertson, *Nature (London)* 205 (1965) 694; g) R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.* 36 (1988) 195.
- [2] Arbeitsvorschrift für 1: Eine Lösung von 0.60 g (10.0 mmol) Chrom(IV)-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*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 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). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 7.7 (br, 6H), 7.24 (s, 6H), 4.88 (s, 17H + HOD), 2.36 (s, 6H); FT-IR (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3337, 3141, 2471, 1604, 1497, 1457, 1409, 1390, 1376, 1214, 1203, 1155, 1127, 1036, 1011, 813, 761, 729, 718, 686, 619, 565; UV/VIS (H<sub>2</sub>O): λ [nm] = 254 (ε = 1180 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>/Cr), 410(44), 572(46), 632(sh); magnetische Suszeptibilität: μ<sub>eff</sub>/Cr = 3.54 (290 K, Festkörper), 3.5 μ<sub>B</sub> (293 K, CD<sub>3</sub>OD-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)<sup>o</sup>, V = 7334(4) Å<sup>3</sup>, M<sub>r</sub> = 868.73 g mol<sup>-1</sup>, ρ<sub>theor</sub> = 1.57(1) g cm<sup>-3</sup>, ρ<sub>ber</sub> = 1.573 g cm<sup>-3</sup>, Z = 8, 4552 unabhängige beobachtete Reflexe mit F<sup>2</sup> > 3σ(F<sup>2</sup>), 526 variable Parameter, R = 0.051, R<sub>w</sub> = 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:  $H = -2JS_1 \cdot S_2$  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. Papaeftymiou, 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. 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. Kubuto, 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 $[M_3^{II}(O_2CCH_3)_6(biphme)_2]$ , 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-

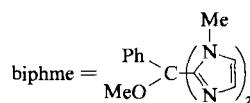
[\*] Prof. Dr. S. J. Lippard, R. L. Rardin, Prof. Dr. A. Bino [†], Dr. P. Poganiuch, Dr. W. B. Tolman, Dr. S. Liu  
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA).

[†] 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. Papaeftymiou, 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<sup>[1–3]</sup>. Die hydrolytische Polymerisation von Eisen- oder Mangansalzen in Gegenwart von Carboxylaten und Stickstoff-Donorliganden ergab zwei-, drei- und höherkernige Komplexe<sup>[1, 2, 4]</sup>. Einige dieser Verbindungen stimmen in ihren spektroskopischen und physikalischen Eigenschaften mit den Metallzentren in Hämerythrin, Ribonucleotid-Reductasen<sup>[1, 2]</sup> oder dem sauerstoffbildenden Komplex des Photosystems II genau überein<sup>[2, 4b]</sup>. Unsere jüngsten Untersuchungen konzentrierten sich auf Komplexe von Übergangsmetallen der ersten Reihe mit biomimetischen, carboxylat- und imidazolhaltigen Liganden<sup>[5–7]</sup>. Wir berichten hier von der Synthese und Charakterisierung der linearen Dreikernkomplexe 1 und 2, deren zentrale Struktureinheit sich erheblich vom wohlbekannten dreieckigen  $M_3(O_2CR)_6$ -Kern dreiwertiger Mangan- und Eisencarboxylate unterscheidet<sup>[8]</sup>.

$[M_3^{II}(O_2CCH_3)_6(biphme)_2]$  1: M = Mn 2: M = Fe



Die Verbindungen 1 und 2 wurden durch Umsetzung von  $M(O_2CCH_3)_2 \cdot xH_2O$  (M = Mn, x = 4 für 1; M = Fe, x = 0 für 2) mit dem Liganden biphme in Methanol hergestellt<sup>[9–11]</sup>. 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<sup>[9, 10]</sup> bezeichnen (Abb. 1). Von 2 wurde bis jetzt nur das *anti*-Isomer strukturell charakterisiert<sup>[11]</sup>.

In den Komplexen 1 und 2 sind drei  $M^{II}$ -Ionen linear angeordnet, wobei ein zentrales, sechsfach koordiniertes Metall-Ion, das bei den *anti*-Isomeren auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt, von zwei fünffach koordinierten Metall-Ionen flankiert ist. Die Metall-Ionen werden durch sechs  $\mu$ -Acetatoliganden (vier zweizähnige und zwei relativ selten beobachtete einzähnige<sup>[12–14]</sup>) verknüpft. Der  $\{M_3(O_2CCH_3)_6\}$ -Kern wird von zweizähnigen biphme-Liganden eingefasst. Die endständigen Metallatome sind trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei die pseudo- $C_3$ -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  $\mu$ -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<sup>[11]</sup> besteht aus zwei Quadrupol-Dubletts mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1, die – wie man aus den Isomerieververschiebungen schließen kann – von Fe<sup>II</sup> stammen. Die große Quadrupolaufspaltung für das intensivere der beiden Dubletts ist mit der stark verzerrten trigonal-bipyramidalen Umgebung der endständigen Fe<sup>II</sup>-Ionen in Einklang. Ferner korreliert die Quadrupolaufspaltung der fünffach koordinierten Fe<sup>II</sup>-Ionen in 2 und

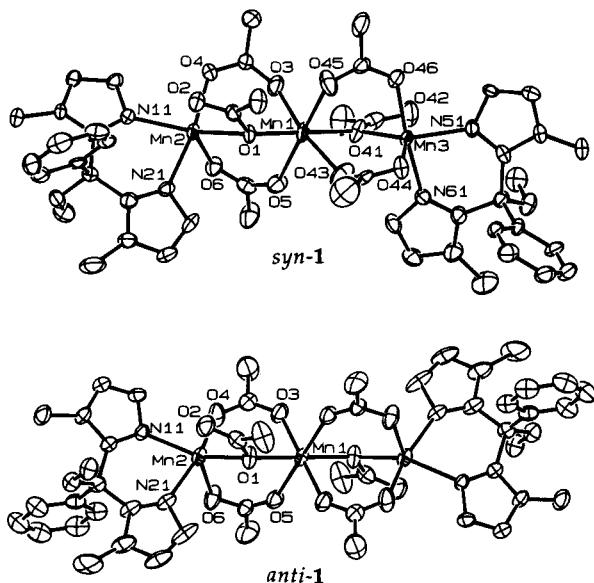


Abb. 1. Struktur von *syn-1* (oben) und *anti-1* (unten) im Kristall. (ORTEP, Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: *syn-1*: Mn1-O1 2.181(6), Mn1-O3 2.151(7), Mn1-O5 2.144(6), Mn1-O41 2.200(6), Mn1-O43 2.183(7), Mn1-O45 2.143(7), 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-C2 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-O2 3.2351(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).

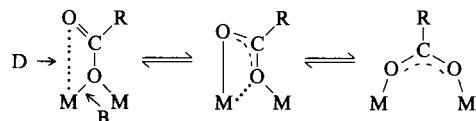
[Fe<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CH)<sub>4</sub>(biphm<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 3<sup>[15]</sup>,  $\Delta E_Q = 3.30 \text{ mm s}^{-1}$  für Fe2 in 3<sup>[15]</sup> und  $3.60 \text{ mm s}^{-1}$  für Fe2 in 2, gut mit den Abweichungen von der ideal trigonal-bipyramidalen Anordnung.

Bemerkenswert an den beiden Strukturen von **1** sind die unterschiedlichen intramolekularen  $Mn \cdots Mn$ -Abstände von 3.370(3) Å bis 3.635(1) Å. Wenn auch die beobachteten Werte innerhalb des für zwei- und dreifach verbrückte zweikerige  $Mn^{II}$ -Komplexe berichteten Bereichs liegen<sup>[2a, 15]</sup>, ist ein um 0.27 Å unterschiedlicher  $M \cdots M$ -Abstand bei gleicher Grundstruktur ungewöhnlich. Die unterschiedlichen  $Mn \cdots Mn$ -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  $M \cdots M$ -Abstände, verwendet, um eine bestimmte Struktur für das Zentrum zu postulieren<sup>[16]</sup>.

Die lineare Anordnung des  $M_3^{II}$ -Kerns in **1** und **2** ist außergewöhnlich für carboxylatoverbrückte Trimangan- und Triiesen-Komplexe, die meist basische Metallcarboxylat-<sup>[12c, 8]</sup> oder andere Dreiecksstrukturen<sup>[17]</sup> aufweisen. Teilstrukturen von **1** und **2** ähneln jedoch verwandten Verbindungen: Die  $[M_2(O_2CCH_3)_3(\text{biphme})]^{10-}$ -Einheit, die Hälfte der dreikernigen Komplexe **1** und **2**, ist in ihrer Struktur mit **3** vergleichbar. Die  $[M_3(O_2CCH_3)_6]^{1-}$ -Einheit tritt auch bei polymerem  $Mn(O_2CCH_3)_2 \cdot 4H_2O$  auf<sup>[18]</sup>. 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  $[Mn_3(O_2CCH_3)_6]^{1-}$ -Einheit ist.

heit ist, gebunden, statt wie in **1** und **2** eine schwache Wechselwirkung mit endständigen Mn<sup>II</sup>-Ionen einzugehen. Für  $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{bpy})_2]$  ( $\text{bpy} = 2,2'\text{-Bipyridin}$ ), das **1** ähnlich zu sein scheint, liegen noch keine genauen Strukturdaten vor<sup>[22]</sup>, lineare homo- und heterotrinucleare Komplexe, die einen  $\{\text{M}_2\text{M}'(\text{O}_2\text{CR})_6\}$ -Kern ähnlich dem in **1** und **2** enthalten, sind für  $\text{M} = \text{M}' = \text{Co}, \text{Zn}$  und  $\text{M} = \text{Zn}, \text{M}' = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cd}$  bekannt<sup>[14, 19]</sup>. Schließlich wurde kürzlich der lineare Dreikernkomplex  $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{Saladhp})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (Saladhp = 2-Methyl-2-(salicylideneamino)propan-1,3-diol) hergestellt<sup>[20]</sup>. Lineare Carboxylatotrieisen-Komplexe sind nicht bekannt.

Eine Analyse der Strukturparameter der einzähnigen verbrückenden Carboxylatliganden in den vorliegenden und einigen verwandten Komplexen<sup>[5, 21]</sup> 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  $\mu$ -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<sup>[22]</sup>, und eine ähnliche Einheit könnte wohl auch in der reduzierten Form (in den reduzierten Formen) von Ribonucleotid-Reductase vorliegen<sup>[23]</sup>.

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. Cannick, 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 Aufschämmung von  $Mn(O_2CCH_3)_2 \cdot 4H_2O$  (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. I wurde als beigefarbener Feststoff (0.154 g, 81 % Ausbeute) durch Zusatz von Diethylether ausgefällt. Korrekte Elementaranalyse (C, H, N). FT-IR (KBr):  $\nu$  [cm $^{-1}$ ] = 3130, 3047, 3030, 3004, 2962, 2930, 2831, 1597 ( $\nu_{asym}$

- CO<sub>2</sub>), 1497, 1448, 1416 (ν<sub>asym</sub> CO<sub>2</sub>), 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an Luft erhalten. Kristalldaten für *syn*-1 · 3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (-75 °C): monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub> c,  $a = 12.672(1)$ ,  $b = 21.422(16)$ ,  $c = 22.279(21)$  Å,  $\beta = 100.36(4)$ ,  $V = 5949(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $M_r = 1338.57$  g mol<sup>-1</sup>,  $\rho_{the} = 1.494$  g cm<sup>-3</sup>, 4771 unabhängige beobachtete Reflexe mit  $F^2 > 3\sigma(F^2)$ , 703 variable Parameter,  $R = 0.058$ ,  $R_s = 0.080$ . 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an Luft erhalten. Kristalldaten für *anti*-1 · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (-45 °C): monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub> c,  $a = 10.754(2)$ ,  $b = 19.466(2)$ ,  $c = 13.724(2)$  Å,  $\beta = 100.74(1)$ ,  $V = 2823(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $M_r = 1253.64$  g mol<sup>-1</sup>,  $\rho_{the} = 1.475$  g cm<sup>-3</sup>, 2501 unabhängige beobachtete Reflexe mit  $F^2 > 3\sigma(F^2)$ , 358 variable Parameter,  $R = 0.064$ ,  $R_s = 0.076$ ; weitere Einzelheiten: siehe [9b].
- [11] *anti*-2: Eine Aufschlammung von Fe(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1.85 g, 10.64 mmol) und bipime (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 eingegengt; 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):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3126, 3107, 2974, 2967, 2871, 1597 (ν<sub>asym</sub> CO<sub>2</sub>), 1500, 1448, 1417 (ν<sub>sym</sub> CO<sub>2</sub>), 1372, 1306, 1285, 1142, 1068, 989, 895, 798, 762, 723, 704, 656, 645. Mößbauer: (Nullfeld, 4.2 K)  $\delta_1$  [mm s<sup>-1</sup>, gegen Fe] = 1.36,  $\Delta E_Q$  [mm s<sup>-1</sup>] = 2.64, Intensität = 34%;  $\delta_2$  = 1.14,  $\Delta E_Q$  = 3.60, Intensität = 66%. Kristalldaten für 2 · 2 THF (-75 °C): monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub> c,  $a = 10.3105(8)$ ,  $b = 19.924(3)$ ,  $c = 14.009(1)$  Å,  $\beta = 102.563(6)$ ,  $V = 2809(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $M_r = 1230.71$  g mol<sup>-1</sup>,  $\rho_{the} = 1.455$  g cm<sup>-3</sup>, 2590 unabhängige beobachtete Reflexe mit  $F^2 > 3\sigma(F^2)$ , 358 variable Parameter,  $R = 0.043$ ,  $R_s = 0.056$ ; 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. Gailes, 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. Gioru, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4568–4570; b) N. Auger, J.-J. Girerd, M. Corbella, A. Gleizes, 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. Münek, L. Que, Jr., *ibid.* 264 (1989) 8091–8096.

## BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten 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 eingeschüttet, 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 Begründung 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.