

gerer Überschuß an Nucleophil^[2], was die Aufarbeitung der Peptide erleichtert. Bei einigen Carboxypeptidasen sind Amide als Nucleophile für die Peptidsynthese obligatorische Substrate^[6].

Wegen der Schwerlöslichkeit vieler Peptidsubstrate in Wasser wurde der Einfluß organischer Lösungsmittel, die mit Wasser mischbar sind, auf die Stabilität der Peptidamidase untersucht. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 2. Die geringsten Aktivitätsverluste traten mit Dimethylformamid (DMF) auf: nach drei Tagen Inkubation in DMF/H₂O 30/70 bei 30 °C waren noch ca. 30 % der ursprünglichen Aktivität vorhanden.

Experimentelles

Das Enzympräparat wurde aus dem Flavedo von Orangen, d. h. aus der äußersten farbigen Schicht der Schalen, über eine zweistufige Reinigung durch fraktionierende Salzfällung und Ionenaustauschchromatographie gewonnen. Die Peptidamidase hatte je nach Substrat eine Aktivität von 2 bis 100 U mg⁻¹, wobei bei einer Aktivität von 1 U ein µmol Produkt pro Minute bei 30 °C und pH 7.5 umgesetzt wird. Sofern nicht anders angegeben, wurden 10–50 mM Peptidamid in 50 mM Tris/HCl-Puffer, pH 7.5 mit 20–40 µg mL⁻¹ Peptidamidase umgesetzt. Die Bestimmung und Quantifizierung der Peptide erfolgte durch HPLC an einer RP-18-Säule, die isokratisch mit TBA/Acetonitril unterschiedlicher Zusammensetzung als Laufmittel und einer Fließgeschwindigkeit von 1.0 mL min⁻¹ eluiert wurde. Detektiert wurde im Absorptionsmaximum des jeweiligen Substrates. Die Laufmittelzusammensetzung ist in Tabelle 1 angegeben. In allen Experimenten wurde nur ein neuer Peak im Chromatogramm beobachtet, dessen Fläche selbst nach 24–48 h Inkubation unverändert und dessen Retentionszeit mit der einer Referenzprobe (soweit verfügbar) identisch war. Folgende Referenzsubstanzen von Bachem, Heidelberg, wurden zur Produktidentifizierung verwendet: Ac-Trp-OH, Bz-Arg-OH, Z-Gly-Tyr-OH, H-Asp-Phe-OH, H-Ala-Phe-OH, H-Arg-Met-OH, H-Val-Phe-OH, Z-Pro-Leu-Gly-OH, Z-Gly-Gly-Leu-OH und H-Gly-Phe-Phe-OH.

Eingegangen am 17. Juli 1990 [Z 4071]

- [1] V. Kasche, *Enzyme Microb. Technol.* 8 (1986) 4–15.
- [2] A. Schwarz, D. Steinke, M.-R. Kula, C. Wandrey, *Biotechnol. Appl. Biochem.* 12 (1990) 188–195.
- [3] H. D. Jakubke in S. Udenfriend, J. Meienhofer (Hrsg.): *The Peptides, Analysis, Synthesis, Biology*, Academic Press, London 1987, S. 103–165.
- [4] T. Oka, K. Morihara, *J. Biochem.* 82 (1977) 1055–1062.
- [5] D. Steinke, M.-R. Kula, A. Schwarz, C. Wandrey: *Peptidamidase und deren Verwendung*, Patentanmeldung P 4014 564.6-41.
- [6] D. Steinke, M.-R. Kula, *Enzyme Microb. Technol.*, im Druck.

Ein neuartiger Bindungstyp eines Cyanometallat-Liganden: Synthese und Struktur des Mn₄Pd₄-Clusters [(OC)Pd(µ-NC)Mn(η-C₅H₄Me)(CO)₂]₄ mit orthogonal angeordneten helicalen Einheiten**

Von Pierre Braunstein*, Benoît Oswald, Antonio Tiripicchio und Marisa Tiripicchio Camellini

Cyanokomplexe sind für die präparative und Physikalische Chemie von zunehmendem Interesse, da Cyano-Li-

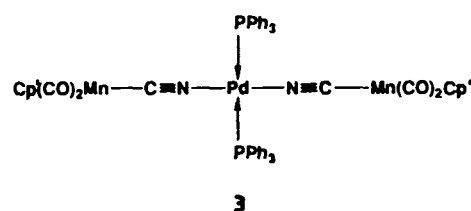
[*] Dr. P. Braunstein, B. Oswald
Laboratoire de Chimie de Coordination URA 416 CNRS
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (Frankreich)

Prof. A. Tiripicchio, Prof. M. Tiripicchio Camellini
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica
Università di Parma
Centro di Studio per la Strutturistica Diffraattometrica del CNR
Viale delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS (Paris) und der Kommission der Europäischen Gemeinschaften (Vertrag Nr. ST2J-0347-C) gefördert.

ganden in der Lage sind, verschiedenartige Organometall-Einheiten zu verknüpfen, ungewöhnliche Oxidationsstufen sowie gemischtvalente Systeme zu stabilisieren, als Charge-Transfer-Vermittler zu wirken^[1] oder katalytisch aktive Übergangsmetallkomplexe zu bilden^[2]. Die Tatsache, daß der Cyano-Ligand isoster mit CO ist, hat ihn außerdem zu einem Modell für die CO-Chemie werden lassen^[3], obwohl er ein schlechterer π-Acceptor und ein besserer σ-Donor als CO ist. Zwar ist die Donorstärke des Cyanid-Ions auch die herausragende Ligandeneigenschaft im komplexen Anion [Cp'Mn(CN)(CO)₂][⊖] 1[⊖] (Cp' = η-C₅H₄Me), dennoch ist die Titelverbindung das erste Beispiel für einen mehrkernigen Komplex, der neben direkten Metall-Metall-Bindungen auch noch M-CN-M'-Brücken aufweist, wodurch eine neuartige Molekülstruktur entsteht.

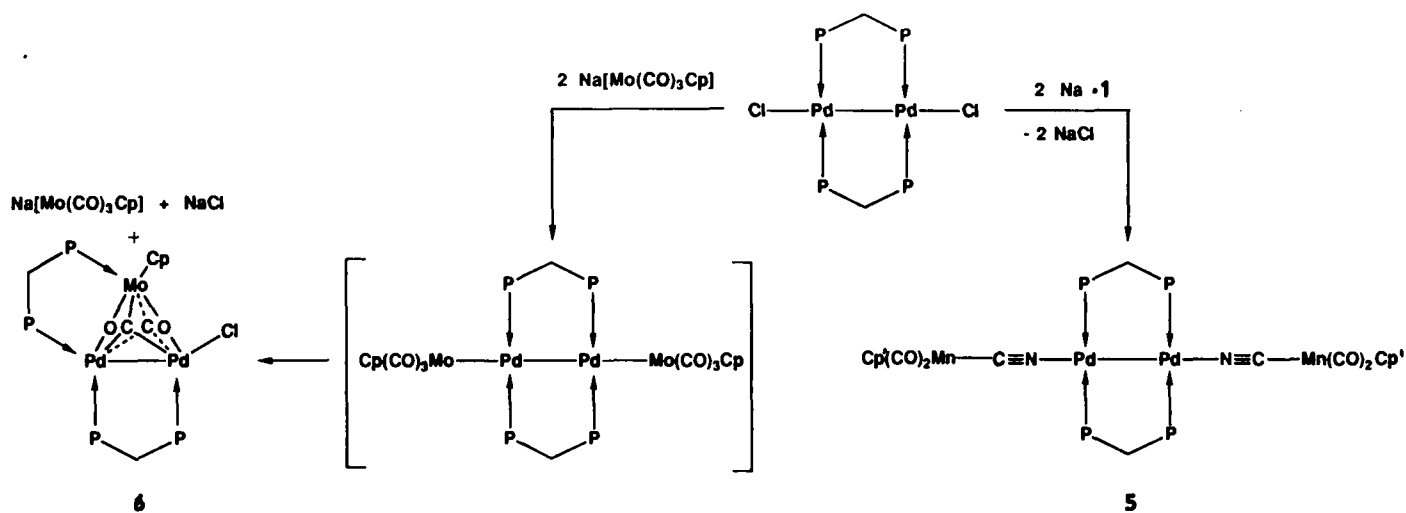
In dieser Arbeit vergleichen wir die Reaktivitäten von 1[⊖]^[4] und dem isosteren^[5] Anion [CpMo(CO)₃][⊖] 2[⊖] gegenüber Palladiumkomplexen. *trans*-[PdCl₂(PPh₃)₂] reagiert mit zwei Äquivalenten Na · 1 (THF, 0.5 h, 25 °C) unter Ersatz des Chloro-Liganden zum rotviolettten Komplex *trans*-[Pd{(µ-NC)Mn(CO)₂Cp'}₂(PPh₃)₂] 3 in 89 % Ausbeute.



Unter gleichen Bedingungen entsteht bei der Umsetzung mit Na · 2 der planare Cluster [Pd₂Mo₂Cp₂(CO)₆(PPh₃)₂] 4, in dem zwei kantenverknüpfte Dreiecke aus Metallatomen vorliegen und in dem Pd^{II} zu Pd^I reduziert ist^[6]. Dieser Unterschied ist auf sterische Einflüsse zurückzuführen, da die *trans*-Anordnung der Mo-Pd-Mo-Kette nicht stabil ist, wenn zwei PR₃-Liganden am Palladiumzentrum koordiniert sind^[6].

Der zweikernige Pd^I-Pd^I-Komplex [Pd₂Cl₂(µ-CO)(PPh₃)₃] reagiert mit 1[⊖] (Toluol, 5 h, 0 bis 25 °C) unter Disproportionierung zu 3 (44 % Ausbeute) und Palladium-Metall, bei Umsetzung mit 2[⊖] jedoch zur Verbindung 4^[7]. Die Gründe für die Instabilität des primär gebildeten Reaktionsproduktes, das durch einfachen Austausch eines Chloro-Liganden durch 1[⊖] oder 2[⊖] entsteht, sind im ersten Fall auf elektronische Einflüsse zurückzuführen, im zweiten Fall dagegen wiederum sterischen Ursprungs, da eine Pd-Mo-Bindung in Bezug auf die beiden PPh₃-Liganden *cis*-ständig wäre.

Der durch dpmm (dpmm = Ph₂PCH₂PPh₂) stabilisierte Zweikernkomplex [Pd₂(µ-dpmm)₂Cl₂] reagiert mit zwei Äquivalenten 1[⊖] (THF, 1 h, 25 °C) zu der stabilen, eine Kette aus acht Atomen enthaltenden Verbindung 5 in 91 % Ausbeute (Schema 1). Die spektroskopischen Daten von 5 sind im Einklang mit der abgebildeten symmetrischen Struktur: die chemische Verschiebung des im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachteten Singulets von δ = -5.33 entspricht derjenigen anderer [Pd₂(µ-dpmm)₂X₂]-Komplexe^[8]. Die IR-Absorptionen ν(CN) und ν(CO) sind vergleichbar mit denen von Verbindungen, in denen, wie auch bei 3, solche oder ähnliche Fragmente über das Stickstoffatom am Metallzentrum gebunden vorliegen^[1,4]. Formal könnte man 3 und 5 auch als „Isocyano“-Palladiumkomplexe^[9] betrachten, die durch das 16-Elektronen-Fragment Cp'Mn(CO)₂ stabilisiert werden. Im Gegensatz dazu bildet sich aus 2[⊖] und [Pd₂(µ-dpmm)₂Cl₂] der *triangolo*-Cluster 6, der durch Wanderung



Schema 1.

eines Phosphoratoms vom Palladiumzentrum zu einem benachbarten Molybdänatom des intermediär gebildeten, sterisch überladenen und daher instabilen Mo-Pd-Pd-Mo-Kettenkomplexes $[\text{Pd}_2(\mu\text{-dppe})_2\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}\}_2]$ entsteht^[10] (Schema 1).

Der Vierkernkomplex $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4] \cdot (\text{AcOH})_2$ setzt sich mit vier Äquivalenten Na · 1 in Toluol (3 h, -40 bis 25 °C) quantitativ zu einer tiefvioletten Lösung des neuen luftstabilen Mn_4Pd_4 -Clusters 7 um. Das Solvens-Addukt $7 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden^[11]. Wenn man die Cp'-Liganden

nicht berücksichtigt, weist der Cluster annähernd S_4 -Symmetrie auf. Die Struktur ist aus zwei abgewinkelten, fast orthogonal zueinander stehenden Mn-Pd-Pd-Mn-Ketten mit *s-trans*-ständigen Manganatomen aufgebaut, die durch vier Mn-(μ-CN)-Pd-Brücken verknüpft sind (Abb. 1 und 2). Ein terminaler CO-Ligand vervollständigt die nahezu quadratisch-planare Koordination jedes Palladiumatoms. Einer der CO-Liganden am Manganatom ist halbverbrückend, wie die relativ kurzen Pd-C-Abstände (im Bereich von 2.35(3)–2.41(3) Å) und die leicht abgewinkelte Mn-C-O-Einheit (im Bereich von 162(3)–165(3)°) zeigen. Bemerkenswert ist, daß auch jeder μ-CN-Ligand in Kontakt mit je einem Palladiumatom der benachbarten Mn-Pd-Pd-Mn-Kette steht: die Pd-C-Abstände liegen im Bereich von 2.49(2)–2.56(3) Å, während die entsprechenden Pd-N-Abstände (3.09(2)–3.14(2) Å) in einem Bereich zu finden sind, der mit einer schwachen Wechselwirkung zwischen den gefüllten π-Orbitalen des Cyano-Liganden und dem leeren 5p-Orbital des Palladiumatoms im Einklang ist^[13].

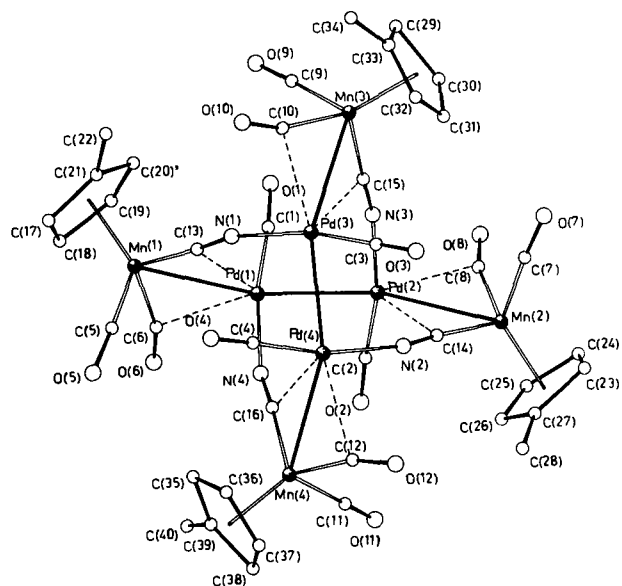


Abb. 1. Struktur von 7 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd(1)-Pd(2) 2.591(3), Pd(3)-Pd(4) 2.612(3), Pd(1)-Mn(1) 2.791(4), Pd(2)-Mn(2) 2.810(4), Pd(3)-Mn(3) 2.788(5), Pd(4)-Mn(4) 2.800(5), Pd(1)-C(1) 1.78(4), Pd(1)-C(6) 2.39(2), Pd(1)-C(13) 2.49(2), Pd(1)-N(4) 2.05(3), Pd(2)-C(2) 1.82(3), Pd(2)-C(8) 2.35(3), Pd(2)-C(14) 2.50(3), Pd(2)-N(3) 2.01(2), Pd(3)-C(3) 1.81(3), Pd(3)-C(10) 2.38(2), Pd(3)-C(15) 2.56(3), Pd(3)-N(1) 2.06(2), Pd(4)-C(4) 1.87(2), Pd(4)-C(12) 2.41(3), Pd(4)-C(16) 2.52(3), Pd(4)-N(2) 2.05(2), Mn(1)-C(13) 1.90(3), Mn(2)-C(14) 1.93(3), Mn(3)-C(15) 1.97(2), Mn(4)-C(16) 1.97(3), C(13)-N(1) 1.18(3), C(14)-N(2) 1.16(3), C(15)-N(3) 1.15(3), C(16)-N(4) 1.12(4), Mn(1)-Pd(1)-Pd(2) 161.6(2), Pd(1)-Pd(2)-Mn(2) 161.1(2), Mn(3)-Pd(3)-Pd(4) 153.3(2), Pd(3)-Pd(4)-Mn(4) 154.9(2), Pd(1)-Mn(1)-C(13) 60.5(7), Pd(2)-Mn(2)-C(14) 60.3(7), Pd(3)-Mn(3)-C(15) 62.3(8), Pd(4)-Mn(4)-C(16) 61.0(8), Mn(1)-C(13)-N(1) 173(2), C(13)-N(1)-Pd(3) 160(2), Mn(2)-C(14)-N(2) 173(2), C(14)-N(2)-Pd(4) 161(2), Mn(3)-C(15)-N(3) 175(2), C(15)-N(3)-Pd(2) 164(2), Mn(4)-C(16)-N(4) 173(2), C(16)-N(4)-Pd(1) 162(2).

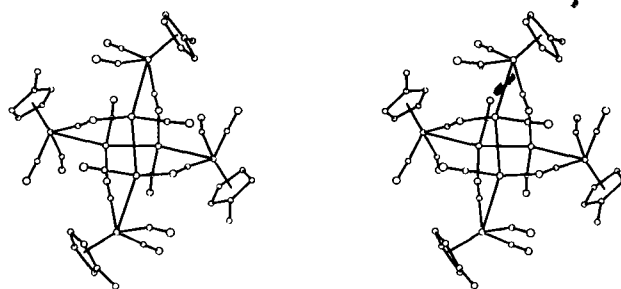


Abb. 2. Stereobild der Struktur von 7.

Im Verlauf der Synthese wurde keine Redoxreaktion beobachtet. Formal kann man daher annehmen, daß 1^\ominus einen Acetato-Liganden aus dem Vorläuferkomplex ersetzt und als 4-Elektronendonator-Ligand wirkt. Bemerkenswert ist auch, daß die zentrale Pd_4 -Einheit von 7 zwei kurze Metall-Metall-Bindungen enthält (2.591(3) und 2.612(3) Å), wie sie auch in den rechteckigen 60-Elektronen Pd^I -Clustern $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4]$ (2.663(1) Å) und $[\text{Pd}_4(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-dppe})_4][\text{PF}_6]_2$ (2.594(2) Å)^[14] gefunden werden. Topologisch entspricht die $\text{Pd}_4\text{Mn}_4(\text{CN})_4$ -Einheit einem Tetraeder, das farbig (die Pd-Pd-Ecken sind von den Pd-Mn-CN-Pd-Ecken verschie-

den) und gerichtet ist (durch den Mn-CN-Pd-Vektor)^[15]. Die Struktur läßt sich aus zwei Helices mit entgegengesetzter Chiralität, deren Achsen orthogonal stehen, ableiten, woraus eine *meso*-Konfiguration resultiert^[16] (Abb. 3). Formbestimmend ist hauptsächlich die Koordinationssphäre am Metall, insbesondere die Pd-Mn-C_{Cyano}-Winkel, die im Bereich von 60.3(7) bis 62.3(8)° liegen. Auch wenn die stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktion geändert werden, bleibt die Clusterverbindung 7 das einzige Reaktionsprodukt, ein interessantes Beispiel molekularer Selbstorganisation.

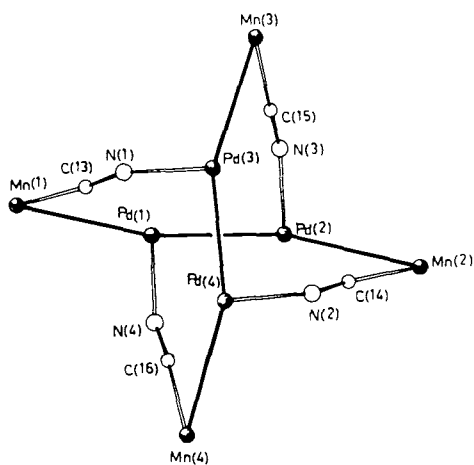


Abb. 3. Oben: Struktur der zentralen Einheit von 7 mit den Pd(1)N(4)C(16)-Mn(4)Pd(4)Pd(3)Mn(3)C(15)N(3)Pd(2) und Pd(3)N(1)C(13)Mn(1)Pd(1)Pd(2)-Mn(2)C(14)N(2)Pd(4) (*M*- bzw. *P*-)Windungen der Helices mit orthogonal zueinander stehenden Achsen, woraus eine *meso*-Anordnung resultiert [21]. Unten: Schematische Wiedergabe der Struktur.

Die CO-Liganden der Palladiumzentren von 7 werden leicht, z. B. durch PPh₃, ersetzt, wobei 7 (Pd^I) quantitativ zu 3(Pd^{II}) und Pd⁰ disproportioniert. [Pd₄(CO)₄(OAc)₄]·(AcOH)₂ reagiert mit 2⁰ zum anionischen Cluster [Pd₄{MoCp(CO)₃}₄]²⁻^[17], in dem jedes MoCp(CO)₃-Fragment eine Pd-Pd-Ecke des zentralen Pd₄-Quadrats in ähnlicher Weise wie in 4 verbrückt^[6]. Die zuletzt genannte Reaktion scheint eine formale Reduktion von Pd^I zu Pd^{1/2} zu beinhalten. Während [CpMo(CO)₃]⁰ als verbrückender Ligand bereits beschrieben ist^[18], sind Verbindungen, in denen 1⁰ als ein über das Stickstoffatom verbrückender Ligand wirkt, erst seit kurzem bekannt^[4b].

Mit 1⁰ können sowohl zwei-, drei- und vierkernige Komplexe, die sich aus unterschiedlichen Metallen zusammensetzen und in denen die Metalle nur über M-(μ-NC)-Mn-Brücken verbunden sind, aufgebaut werden (CN-zentriertes Donorvermögen) als auch die achternkernige Titelverbindung, die der erste Cyanometallatkomplex mit zusätzlichen Metall-Metall-Wechselwirkungen ist. Obwohl in 1⁰ die größte Elektronendichte am Stickstoffatom lokalisiert ist, muß noch eine ausreichende Elektronendichte am Metall für die Bildung der Metall-Metall-Bindung vorhanden sein. Diese Ergebnisse stehen in einem interessanten Gegensatz zum Bindungsverhalten von Komplexen mit 2⁰, bei denen Metall-Metall-Bindungen der Normalfall sind (metallzentriertes Donorvermögen) und M-(μ-OC)-Mo-Brücken seltener vorkommen^[19]. Es ist bemerkenswert, daß die Metallbasizität von CpCo(CO)₂ für die Bildung des Lewis-Säure/Base-Komplexes [Cp(OC)₂Co → HgX₂] verantwortlich ist, während der entsprechende Komplex mit der stärkeren Base [CpCo(CN)(CO)]⁰ bezüglich einer weiteren Elektronenübertragung nicht stabil ist und elementares Quecksilber entsteht^[20].

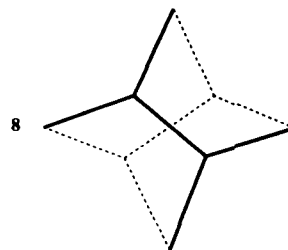
Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter nachgereinigtem Stickstoff in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und wurden auch spektroskopisch vollständig charakterisiert. Soweit nicht anders angegeben, wurden die IR-Spektren (Spektrometer Bruker IFS 66) in CH₂Cl₂ und die ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren in C₆D₆ (Standard: TMS) bzw. THF/C₆D₆ (Standard: H₃PO₄ extern) aufgenommen. Ausgewählte Daten: 3: dunkelrote Kristalle; IR: ν(CN) = 2074 s, ν(CO) = 1918 vs, 1865 vs cm⁻¹; IR (Nujol): ν(CN) = 2070 vs, ν(CO) = 1918 vs, 1909 vs, 1849 vs, br cm⁻¹; ¹H-NMR: 7.83–7.11 (m, 30 H, C₆H₅), 3.71–3.66 (m, 8 H, CH₃-C₅H₄), 1.54 (s, 6 H, CH₃-C₅H₄); ³¹P{¹H}-NMR: δ = 19.17 (s). – 5: IR: ν(CN) = 2067 s, ν(CO) = 1913 vs, 1846 vs cm⁻¹; IR (Nujol): ν(CN) = 2075 vs, ν(CO) = 1916 vs, 1905 vs, 1834 vs cm⁻¹; ¹H-NMR: δ = 7.43–7.07 (m, 40 H, C₆H₅), 4.26–3.66 (m, 8 H, CH₃-C₅H₄), 3.68 (m, 4 H, ²⁺⁴J(P,H) = 5 Hz, PCH₂), 1.71 (s, 6 H, CH₃-C₅H₄); ³¹P{¹H}-NMR (THF/C₆H₆): δ = –5.33 (s). – 7: tiefviolette Kristalle; IR: ν = 2055 w, 2018 s, 1932 vs, 1876 w cm⁻¹; IR (Nujol): ν(CO) = 2061 m, 2048 m, 2023 w, 1938 vs, 1925 vs, 1870 m, 1855 m, br cm⁻¹; ¹H-NMR: δ = 4.37–4.14 (m, 16 H, CH₃-C₅H₄), 1.65 (s, 12 H, CH₃-C₅H₄).

Eingegangen am 25. Mai 1990 [Z 3979]

- [1] a) A. Christofides, N. G. Connelly, H. J. Lawson, A. C. Loyns, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 597; b) C. Carini, C. Pelizzi, G. Pelizzi, G. Predieri, P. Tarasconi, F. Vitali, *ibid.* 1990, 613; c) G. A. Carriedo, N. G. Connelly, M. C. Crespo, I. C. Quarmby, V. Riera, *ibid.* 1987, 1806; d) M. Adam, A. K. Brimah, R. D. Fischer, L. Xing-Fu, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1595; e) A. Burewicz, A. Haim, *ibid.* 27 (1988) 1611; f) A. J. Deeming, G. P. Proud, H. M. Dawes, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 2475; *Polyhedron* 7 (1988) 651; g) F. Calderazzo, U. Mazzi, G. Pampaloni, R. Poli, F. Tisato, P. F. Zanazzi, *Gazz. Chim. Ital.* 119 (1989) 241; h) W. F. McNamara, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Organometallics* 7 (1988) 384; i) E. Bär, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* 353 (1988) 197; j) H. Behrens, G. Landgraf, P. Merbach, M. Moll, K.-H. Trummer, *ibid.* 253 (1983) 217; k) J. A. Davies, F. R. Hartley, S. G. Murray, M. A. Pierce-Butler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1305; l) D. M. Duggan, R. G. Jungst, K. R. Mann, G. D. Stucky, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3443, zit. Lit.
- [2] Siehe z. B.: a) I. Hashimoto, N. Tsuruta, M. Ryang, S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 3748; b) M. Iguchi, *Nippon Kagaku Kaishi* (1921–47) 63 (1942) 1752; c) T. Funabiki, S. Yoshida, K. Tarama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 1059.
- [3] G. J. Baird, S. G. Davies, S. D. Moon, S. J. Simpson, R. H. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 1479.
- [4] a) E. O. Fischer, R. J. J. Schneider, *J. Organomet. Chem.* 12 (1968) P27; b) B. Oswald, A. K. Powell, F. Rashwan, J. Heinze, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 123 (1990) 243.
- [5] F. A. Hollman, N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter, Berlin 1985, S. 130. In engerem Sinne wäre 1⁰ zwar isoster mit [CpCr(CO)₃]⁰, der Vergleich ist jedoch gerechtfertigt, da letzteres Anion Verbindungen bildet, die die gleiche Struktur aufweisen wie die analogen Molybdänkomplexe [6].
- [6] R. Bender, P. Braunstein, J.-M. Jud, Y. Dusaouy, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3394.

- [7] R. Bender, P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 42.
- [8] C. T. Hunt, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2267; *ibid.* 21 (1982) 1242.
- [9] Md. N. I. Khan, C. King, J.-C. Wang, S. Wang, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4656.
- [10] a) P. Braunstein, M. Ries, C. de Méric de Bellefon, Y. Dusauroy, J.-P. Mangeot, *J. Organomet. Chem.* 355 (1988) 533; b) P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, M. Ries, J. Fischer, *Organometallics* 7 (1988) 332.
- [11] Röntgenstrukturanalyse von $7 \cdot C_2H_5OH : C_{40}H_{28}Mn_4N_4O_{12}Pd_4 \cdot C_2H_5OH$, $M = 1448.10$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.324(6)$, $b = 18.377(8)$, $c = 10.954(6)$ Å, $\alpha = 101.90(2)$, $\beta = 109.90(2)$, $\gamma = 90.98(2)^\circ$, $V = 2457(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.958$ g cm⁻³, Graphitmonochromator, Mo α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 24.28$ cm⁻¹. Intensitätsmessungen: Philips-PW-1100-Diffraktometer, ω -2 θ -Scan, Raumtemperatur. Während der Datensammlung wurde eine Abschwächung der Intensität eines Standardreflexes nach 50 gemessenen Reflexen von etwa 30% der Ausgangsintensität beobachtet und korrigiert. 7135 Reflexe, $3 < \theta < 25^\circ$, 2635 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ für die Verfeinerung verwendet. Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert, wobei im letzten Durchgang der Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme der Kohlenstoffatome des Methylcyclopentadienylrings und des Lösungsmittelmoleküls anisotrope Temperaturfaktoren verwendet wurden. Die Wasserstoffatome wurden ohne Verfeinerung der Parameter in die berechneten Positionen eingefügt. An Computerprogrammen wurden SHELX-76 und SHELX-86 verwendet [12]. Die R - und R_w -Werte betrugen 0.0578 bzw. 0.0852. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54 697, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] G. M. Sheldrick, „SHELX-76“, Program for Crystal Structure Determination, Universität Cambridge (UK) 1976. „SHELX-86“, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen 1986.
- [13] Für vergleichbare Wechselwirkungen mit Cu^I: M. J. Begley, P. Hubbert, P. H. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 502; mit Ir^I: P. A. Chetcuti, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Organometallics* 7 (1988) 650, und mit Mo^{III}: T. C. Wright, G. Wilkinson, M. Motevall, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2017.
- [14] P. Braunstein, M. A. Luke, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Angew. Chem.* 99 (1987) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 768.
- [15] D. M. Walba, *Tetrahedron* 41 (1985) 3161.
- [16] Zwischen der Topologie der zentralen Einheit von 7 und der Struktur von Tricyclo[3.3.0.0^{3,7}]octan (Bisnoradamantan) 8 besteht eine eindeutige und ästhetisch ansprechende Verwandtschaft. Zu Bisnoradamantan siehe auch: P. K. Freeman, V. N. M. Rao, G. E. Bigam, *Chem. Commun.* 1965, 511; B. R. Vogt, S. R. Suter, J. R. E. Hoover, *Tetrahedron Lett.* 1968, 1609.



- [17] T. A. Stromnova, I. N. Busygina, S. B. Katser, A. S. Antsyshkina, M. A. Porai-Koshits, I. I. Moiseev, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 114.
- [18] R. Bender, P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, *Polyhedron* 7 (1988) 2271, zit. Lit.
- [19] C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1984) 219.
- [20] S. J. Carter, L. S. Stuhl, *Organometallics* 7 (1988) 1909.
- [21] Die Autoren danken J.-P. Mage und P. Verley (Groupe IAO, Centre de calcul du CNRS, Strasbourg) für die computergraphische Darstellung der zentralen Einheit von 7 in Abbildung 3 (CATIA-Software unter Benutzung der Atomkoordinaten des Komplexes).

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 10 11 61, 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.

Text und Grafik. Ein Leitfaden für die elektronische Gestaltung von Druckvorlagen in den Naturwissenschaften. (Reihe: Datenverarbeitung in den Naturwissenschaften; Reihenherausgeber: C. Bliefert und J. Kwiatkowski). Von C. Bliefert und C. Villain. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989. XII, 316 S., geb. DM 84.00. – ISBN 3-527-27885-0, ISSN 0934-5604

Das Schreiben von Berichten, Dissertationen und Publikationen gehört zum Handwerkszeug jedes Naturwissenschaftlers, und die Produkte dieser Tätigkeit sind seine „Visitenkarte“. Mit einer Schreibmaschine waren die formalen Gestaltungsmöglichkeiten des Autors sehr beschränkt, die meisten Veröffentlichungen wurden gesetzt und gerieten damit in professionelle Hände. Im Zeitalter der Textverarbeitung und des „Desktop-Publishing (DTP)“ sind Autoren jedoch häufig selbst für die äußere Gestaltung ihrer Arbeiten verantwortlich. Dabei gibt es oft ein Mißverhältnis zwischen den bis zur Verwirrung vielfältigen Möglichkeiten moderner Textverarbeitungs- und Layout-Software und den Fähigkeiten, sie sinnvoll einzusetzen. Aus dieser Erfahrung heraus ist offensichtlich das vorliegende Buch entstanden. Schon vorweg kann gesagt werden, daß es dem publizierenden Naturwissenschaftler die Information zur Gestaltung liefert, die unbedingt nötig ist und die doch offensichtlich viele von uns nicht haben. Für weitergehende Bedürfnisse ist eine Fülle von Literatur angegeben.

Teil I (Grundlagen) beginnt im ersten Kapitel mit einer soliden, klaren Einführung, Definitionen der Terminologie (z.B. ASCII, SGML) und einer Diskussion der Text-Auszeichnung. Desktop-Publishing wird realistisch vorgestellt, ein wohlthuender Unterschied zu mancher Anpreisung anderenorts. Dieses Kapitel und Kapitel 7 (etwa S. 130 mit mehr Fußnoten als Text) leiden an der „Fußnotenseuche“ – die Fußnoten enthalten zwar nützliche Zusatzinformationen