

- Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1084–1087; C. T. Lauhon, J. W. Szostak, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1246–1257.
- [12] K. N. Morris, T. M. Tharasow, C. M. Julin, S. L. Simons, D. Hilvert, L. Gold, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 13028–13032.
- [13] R. R. Breaker, G. F. Joyce, *Chem. & Biol.* **1994**, *1*, 223–229.
- [14] A. D. Ellington, J. W. Szostak, *Nature* **1992**, *355*, 850–852; L. C. Bock, L. C. Griffin, J. A. Latham, E. H. Vermaas, J. J. Toole, *ibid.* **1992**, *355*, 564–566; D. E. Huizenga, J. W. Szostak, *Biochemistry* **1995**, *34*, 656–665.
- [15] T. Pan, O. C. Uhlenbeck, *Nature* **1992**, *358*, 560–563; T. Pan, O. C. Uhlenbeck, *Biochemistry* **1992**, *32*, 3887–3895.
- [16] N. Lehman, G. F. Joyce, *Nature* **1993**, *361*, 182–185.
- [17] J. J. Rossi, *Curr. Opin. Biotechnol.* **1992**, *3*, 3–7.

Die Struktur der [NiFe]-Hydrogenase aus *D. gigas* und die Art ihres Nickelkomplexes

Malcolm A. Halcrow*

Das Enzym Hydrogenase nimmt im Metabolismus vieler Klassen von Bakterien und Archaeabakterien eine zentrale Rolle ein. Es fungiert dabei als Energie-Umwandler und ermöglicht die kontrollierte Bildung und Beseitigung von freien Elektronen und Protonen durch reversible Katalyse der H₂-Oxidation [Gl. (a)]^[1, 2].



Die durch die H₂-Oxidation erzeugten Protonen können unter anderem für die Aufrechterhaltung des zur ATP-Synthese benötigten Protonen-Gradienten verwendet werden, während die Elektronen der Reduktion von Elektronentransport-Cofaktoren wie Flavinen, Cytochromen oder NAD⁺ dienen und so in eine von mehreren Atmungsketten eingeschleust werden können. Der Wirkungsmechanismus dieses Enzyms ist für Biochemiker und Mikrobiologen und auch für Chemie-Ingenieure von Interesse, da er es den Organismen ermöglicht, unter Verwendung billiger Metalle wie Eisen und Nickel als Katalysatoren H₂ als Energiequelle in wäßrigem Milieu zu nutzen.

Die bei weitem häufigsten Hydrogenasen sind die [NiFe]-Enzyme, die ein Äquivalent Ni und unterschiedliche Mengen Fe und S²⁻ pro aktivem Zentrum enthalten. Eine Untergruppe, die [NiFeSe]-Hydrogenasen, enthält darüber hinaus pro Ni ein Se in Form von Selenocystein, das an das Ni-Ion gebunden ist. Eine kleine Gruppe nur Fe enthaltender Hydrogenasen ist ebenfalls bekannt, die ganz andere Eigenschaften haben als die [NiFe]-Enzyme. Trotz großer Variationen im Metallgehalt sowie in der Zusammensetzung der Untereinheiten und Cofaktoren^[1a] nimmt man an, daß die Struktur des Ni enthaltenden Zentrums in allen [NiFe]-Hydrogenasen ähnlich ist und daß die H₂-Oxidation an diesem Ni-Zentrum abläuft.

Das Ni-Zentrum der [NiFe]-Hydrogenasen weist eine komplexe Chemie auf, die wie folgt zusammengefaßt werden kann^[1, 2]: Die Enzyme werden im allgemeinen in einem von zwei inaktiven Zuständen (genannt „Ni-A“ und „Ni-B“) oder als Mischung aus beiden isoliert; beide Formen zeigen die für ein Ni^{III}-Ion mit einem d₂¹-Grundzustand typischen ESR-Spektren. Inkubation

dieser Enzyme mit H₂ oder anderen Reduktionsmitteln führt zum Verschwinden der Ni-A- und Ni-B-Spektren; es werden nacheinander eine ESR-inaktive „silent-intermediate“-Form, eine Form („Ni-C“) mit einem ESR-Spektrum, das einer Ni^{III}- oder einer Ni^I-Spezies mit einem d₂¹-Grundzustand zugeschrieben werden kann, und schließlich eine vollständig reduzierte Form („Ni-R“), die ebenfalls kein Ni-bedingtes ESR-Signal aufweist, gebildet. Das silent intermediate sowie die Formen Ni-C und Ni-R sind bezüglich H₂-Oxidation oder Protonenreduktion aktiv; das ESR-Spektrum der Ni-C-Form wurde in intakten Bakterien beobachtet. Photolyse der Ni-C-Form bei niedriger Temperatur und ihre Inkubation mit CO führen zur reversiblen Bildung neuer ESR-aktiver Spezies, die ineinander umgewandelt werden können. Die Ni-A-, Ni-B- und Ni-C-ESR-Spektren zeigen bei niedrigen Temperaturen Aufspaltungen, die mit Kopplungen zu einem benachbarten, paramagnetischen Zentrum in Einklang sind; alle genannten ESR-Signale werden zusätzlich zu denen beobachtet, die von den Eisen-Schwefel-Clustern stammen, die eine Elektronentransportkette vom und zum aktiven Zentrum bilden.

Die Struktur des Ni-Komplexes der Hydrogenase und die Zuordnung der unterschiedlichen Redox-Zustände dieses ungewöhnlichen biologisch aktiven Metallzentrums zu seiner Funktion wurden über eine Dekade kontrovers diskutiert. Eine Unmenge von ESR- und röntgenographischen (XAS) Daten führte allgemein zur Formulierung von zwei Strukturmodellen für das Ni-Zentrum der Hydrogenase: isolierte Ni-Ionen mit quadratisch-planarer oder quadratisch-pyramidal Koordination, [Ni(cys)₄L]²⁻, cysH = Cystein, L = freie Koordinationsstelle bzw. N/O-Donor (Abb. 1, A), oder (pseudo)trigonal-bipyramidal Koordination, [Ni(cys)(N/O)₃L] und [Ni(Secys)(cys)(N/O)₃L], SecysH = Selenocystein (Abb. 1, B)^[1, 2]. Einige Autoren schlugen auch das Vorliegen eines durch einen Cysteinyl- oder S²⁻-Brückenliganden kovalent mit dem Ni-Ion verknüpften [Fe₄S₄]-Clusters vor (Abb. 1, C)^[3a]. Die Zuordnung des ESR-Signals der Ni-C-Spezies zu einem Ni^{III}- oder einem Ni^I-Zentrum – wichtig für den Mechanismus der Enzymkatalyse – ist ähnlich umstritten^[1, 2]. Sorgfältige XAS-Untersuchungen an einer Hydrogenase stellten sogar die Beteiligung von Ni an jedem Redoxprozessen in Frage^[3]. Jetzt haben Volbeda et al. mit der ersten veröffentlichten Einkristall-Röntgenstrukturanalyse einer Hydrogenase, und zwar der [NiFe]-Hydrogenase aus

[*] Dr. M. A. Halcrow^[1, 2]

Department of Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. +1223/336-362

[+] Der Autor ist ein Royal Society University Research Fellow.

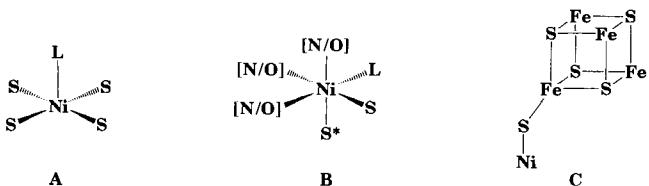


Abb. 1. Früher vorgeschlagene Strukturmodelle für die Ni-Komplexe in Hydrogenasen. Der mit Stern gekennzeichnete S-Donor entspricht dem, der in [NiFeSe]-Hydrogenasen vermutlich durch Se ersetzt ist. L = N/O-Donor oder freie Koordinationsstelle.

D. gigas im (vermutlich Ni^{III} enthaltenden) Ni-A-Zustand, etwas Licht in dieses Dunkel gebracht^[4]. Die Hydrogenase ist somit das erste der vier bekannten Ni enthaltenden Enzyme, das kristallisiert werden konnte.

In Anbetracht der oben vorgestellten Hypothesen bezüglich des aktiven Zentrums der Hydrogenase (Abb. 1) ist die von Volbeda et al. beschriebene Struktur sowohl überraschend als auch faszinierend (Abb. 2): Das Ni-Ion der Hydrogenase ist eindeutig Teil eines zweikernigen Metallzentrums. Es wird

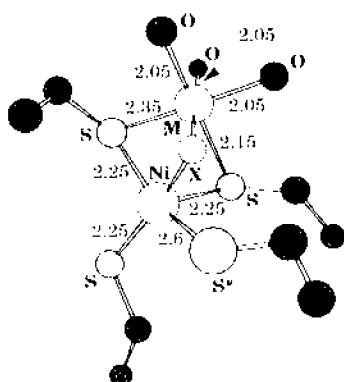


Abb. 2. Das NiM-Zentrum der Hydrogenase aus *D. gigas* nach Volbeda et al. X ist die Ni und M gemeinsame freie Koordinationsstelle; der mit Stern gekennzeichnete S-Donor entspricht dem, der in [NiFeSe]-Hydrogenasen vermutlich durch Se ersetzt ist. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

durch vier Cystein-Schwefelatome in einer Art koordiniert, die sich als quadratische Pyramide mit einem fehlenden basalen Liganden oder als Oktaeder mit zwei fehlenden Liganden in *cis*-Stellung beschreiben lässt. Zwei der basalen Thiolatoligan den bilden eine Brücke zu einem zweiten Metall-Ion M, das 2.7 Å vom Ni-Ion entfernt liegt. Zusätzlich ist M durch drei Donormoleküle koordiniert, die nicht Teil des Proteins sind und durch Wasser modelliert werden. Die Koordinationsgeometrie von M entspricht ungefähr der eines Oktaeders mit einer fehlenden Ecke. Die freien Koordinationsstellen an Ni und M entsprechen einer dritten verbrückenden Position zwischen den Atomen (X in Abb. 2). Die Identität von M ist noch ungeklärt, doch können wegen der starken anomalen Streuung dieses Atoms in der Differenz-Fourier-Analyse Ni, Cu, Zn, Ca und Mg ausgeschlossen werden. ICP-Messungen zufolge sind zudem Co, Mn, V und Mo in der Enzymprobe nicht oder fast nicht vorhanden, so daß auch sie als M unwahrscheinlich sind. Am wahrscheinlichsten ist daher M ein Fe-Ion, was mit den früher berichteten Fe-Analysen für dieses Enzym übereinstimmt und auch von neuesten EXAFS-Ergebnissen bestätigt zu werden scheint^[4].

Leider deuten große Temperaturfaktoren bei den Atomen im aktiven Zentrum auf eine gewisse Fehlordnung in der Struktur hin; dies könnte mit der Tatsache zusammenhängen, daß die verwendete Probe zwar hauptsächlich in der Ni-A-Form, zu etwa 15% aber auch in der Ni-B-Form vorlag. Deshalb müssen trotz der relativ guten Auflösung (2.85 Å, R = 0.18) die erhaltenen Strukturparameter mit Vorsicht interpretiert werden.

In der Literatur sind bisher nur zwei thiolatoverbrückte Ni-Fe-Komplexe beschrieben worden: die vierkernige Verbindung $\{[\text{Ni}(\text{BME-DACO})\text{FeCl}]_2(\mu-\text{Cl})_2\}$, ($\text{BME-DACO}\text{H}_2 = \text{N},\text{N}'\text{-Bis}(2\text{-mercaptoethyl})\text{-1,5-diazacyclooctan}$ (Abb. 3, A), und der Komplex $\{[\{\text{Ni}(\text{dmpn})\}_3\text{Fe}\]^{2+}$, ($\text{dmpn}\text{H}_2 = \text{N},\text{N}'\text{-Dimethyl-N},\text{N}'\text{-bis}(2\text{-mercaptoethyl})\text{-1,3-diaminopropan}$ (Abb. 3, B)^[5, 6].

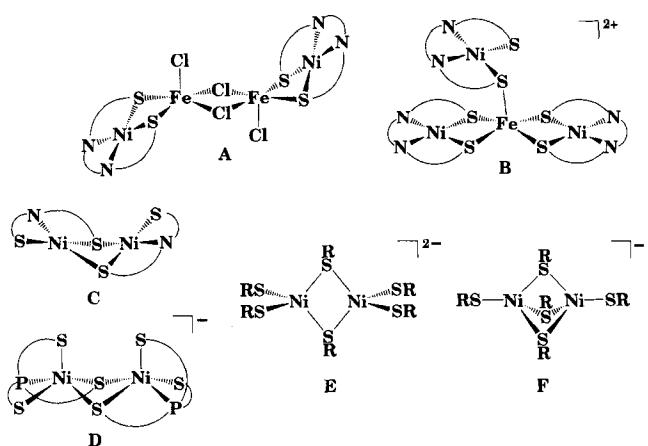


Abb. 3. Schematische Strukturen der im Text beschriebenen Modellkomplexe. A: $\{[\text{Ni}(\text{BME-DACO})\text{FeCl}]_2(\mu-\text{Cl})_2\}$; B: $\{[\{\text{Ni}(\text{dmpn})\}_3\text{Fe}\]^{2+}$; C: $[\text{Ni}_2(\text{memta})_2]$ und $[\text{Ni}_2(\text{pdmt})_2]$; D: $[\text{Ni}_2\{\text{P}(2\text{-SC}_6\text{H}_4)_3\}_2]^{2-}$; E: $[\text{Ni}_2(\text{SC}_4\text{H}_9)_6]^{2-}$; F: $[\text{Ni}_2(\text{S}-2,4,5\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_5]^{2-}$.

Obwohl die Versuchung groß ist, die Ni-S- und Fe-S-Bindungslängen in diesen und anderen Ni- und Fe-Komplexen mit denen des NiM-Clusters in der Hydrogenase zu vergleichen, verhindern die Unsicherheit in den Strukturparametern und bezüglich der Identität von M sowie das Fehlen von Strukturdaten relevanter Ni^{III}-Modellkomplexe^[2] sichere Schlußfolgerungen über die elektronische Konfiguration des NiM-Zentrums. Der Ni-M-Abstand von 2.7 Å liegt am unteren Ende des Bereichs von 2.6–3.9 Å für Ni-Ni-Abstände, wie sie für synthetische $[\text{Ni}_2(\mu\text{-SR})_2]^{2+}$ -Komplexe berichtet wurden^[2]; dieser Wert deutet auf eine Vorbereitung des NiM-Zentrums für die Einführung eines dritten Brückenliganden hin.

Eine große Zahl von Dimeren mit zwei Thiolatobrücken und quadratisch-planar umgebenen Ni^{II}-Ionen ist beschrieben worden, von denen einige redoxaktiv sind^[2]. So haben Maroney und seine Mitarbeiter berichtet, daß $[\text{Ni}_2(\text{memta})_2]$, ($\text{memta}\text{H}_2 = (\text{HSC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{SMe}$ (Abb. 3, C), eine chemisch reversible Einelektronenoxidation bei $E_{1/2} = -0.35$ V gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Paar (+0.05 V gegen SCE) aufweist und dabei die gemischtvalerente Verbindung $[\text{Ni}_2(\text{memta})_2]^+$ ergibt^[7]. Das ESR-Spektrum dieser oxidierten Spezies ähnelt den Spektren der Ni-A- und Ni-B-Formen, nicht jedoch den ESR-Spektren einkerniger Ni^{III}-Thiolate^[8], während Experimente mit Proben eines nahe verwandten oxidierten Produkts, das mit ⁶¹Ni angereichert war, eine delokalisierte $[\text{Ni}_2^{2.5}]^+$ -Elektronenstruktur

andeuteten^[9]. Im Gegensatz dazu berichteten Krüger und Holm, daß das strukturell verwandte $[\text{Ni}_2(\text{pdmt})_2]$, ($\text{pdmtH}_2 = 2,6\text{-Bis(mercaptopethyl)pyridin}$ (Abb. 3, C), eine chemisch reversible Einelektronenreduktion bei $E_{1/2} = -1.21 \text{ V}$ gegen SCE ein geht und dabei eine elektronendelokalisierte Spezies $[\text{Ni}_2^{1,5}(\text{pdmt})_2]^-$ bildet^[10]. Der Grund für das unterschiedliche Verhalten der beiden Komplexe ist unklar, es ist daher auch unmöglich vorauszusagen, welches Redoxverhalten für den von Volbeda et al. vorgeschlagenen $[\text{Ni}(\mu\text{-SR})_2\text{Fe}]$ -Komplex zu erwarten ist.

Die wahrscheinlich beste Modellverbindung für das NiM-Zentrum ist der elektronendelokalisierte Komplex $[\text{Ni}_2\{\text{P}(2\text{-SC}_6\text{H}_4)_3\}_2]^-$, der von Millar und Mitarbeitern beschrieben wurde. Er enthält einen doppelt thiolatoverbrückten Kern, $[\text{Ni}_2^{1,5}(\mu\text{-SR})_2]^{3+}$, mit $\text{Ni}-(\mu\text{-S}) = 2.251(2)\text{--}2.260(2) \text{ Å}$ und $\text{Ni-Ni} = 2.501(2) \text{ Å}$ ^[11]. Die quadratisch-pyramidale Umgebung der Ni-Ionen wird von einem basalen und einem apicalen Thiolatoliganden ($\text{Ni-S} = 2.115(2)$, $\text{Ni-S}_{\text{ap}} = 2.373(2) \text{ Å}$) sowie einem basalen Phosphanliganden vervollständigt (Abb. 3, D). Obwohl diese Verbindung die Beständigkeit eines zweikernigen $[\text{Ni}^{\text{III}}(\mu\text{-S})_2\text{M}]$ -Clusters zeigt, ist sie doch ein schlechtes Modell für die reduktive Aktivierung des von Volbeda et al. beschriebenen NiM-Zentrums, da der Ausgangskomplex $[\text{Ni}_2\{\text{P}(2\text{-SC}_6\text{H}_4)_3\}_2]^{2-}$ ein Dimer aus quadratisch-planar umgebenen Ni^{II} -Ionen ist, das von dem Tris(2-mercaptophenyl)phosphan-Liganden zusammengehalten wird. Daneben gibt es auch noch andere strukturelle Modelle für Ni^{II} -Thiolat-Komplexe niedriger Nuklearität, wobei insbesondere die Komplexe $[\text{Ni}_2(\text{SC}_4\text{H}_9)_6]^{2-}$ (Abb. 3, E) und $[\text{Ni}_2(\text{S}-2,4,5\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_5]^-$ (Abb. 3, F) für die Struktur des NiM-Zentrums relevant sind. Diese Komplexe sind Dimere aus verzerrt tetraedrisch umgebenen Ni^{II} -Ionen, die durch zwei bzw. drei Thiolatoliganden verbrückt werden^[12]. Alle an diesen oder anderen tetraedrischen Ni^{II} -Thiolaten durchgeföhrten Redox-Experimente ergaben jedoch nur irreversibles Verhalten.

Die Aufklärung der Struktur des zweikernigen NiM-Zentrums wirft genauso viele Fragen auf, wie sie beantwortet. Zum ersten ist die Beziehung zwischen dieser Struktur der *inaktiven* Form des Enzyms und der der reduzierten, aktiven Spezies unklar. Eine offensichtliche Möglichkeit der Aktivierung wäre die Einschiebung eines Liganden in die Ni und M gemeinsame freie Koordinationsstelle, wobei die Art dieses möglichen Liganden, der wahrscheinlich nicht Teil des Proteins ist, sich aber von H_2O oder S^{2-} ableiten könnte, und die Stelle des Reduktionsvorgangs nicht bekannt sind. Zum zweiten müssen die ESR-Spektren der Ni-A-, Ni-B- und Ni-C-Spezies, bei denen das Ni-Zentrum bislang als isolierter Ni^{III} - oder Ni^{I} -Paramagnet betrachtet wurde und auf denen ein Großteil der Diskussion um das Ni-Zentrum basiert, neu interpretiert werden. So ist besonders interessant, daß – angenommen, M aus Abbildung 2 sei Fe – das ESR-Spektrum der Ni-A-Form selbst in ^{57}Fe -angereichertem Enzym keine Hyperfeinkopplung zu ^{57}Fe zeigt^[13]. Zum dritten ist unklar, ob ein zwei verschiedene Metall-Ionen enthaltendes Zentrum die Ni-XAS-Daten von Maroney und Mitarbeitern erklären kann. Diese zeigen nämlich keine großen Änderungen der Elektronendichte am Ni zwischen den einzelnen Redoxzuständen der Hydrogenase^[13]. Die Struktur des NiM-Zentrums hat dem anorganischen Koordinationschemiker und dem Spektroskopiker offensichtlich eine Reihe neuer Herausforderungen bescherkt!

Auch wenn die beschriebene Struktur deutlich mögliche Elektronen- und Protonentransportwege zu und von dem NiM-Zentrum aufzeigt (Abb. 4)^[4], liegt der Mechanismus der H_2 -Oxidation durch diesen Komplex immer noch weitgehend im Dunkeln. Man weiß, daß die H_2 -Oxidation durch Hydrogenase eine heterolytische und nicht eine homolytische H-H-Spaltung beinhaltet, die Art der Protonen- und Hydrid-Acceptoren im aktiven Zentrum ist jedoch unbekannt. Im allgemeinen wird die Bildung eines Ni-Hydrids in der Oxidationsstufe +1 oder +3 aus einer Ni^{II} -Vorstufe bei gleichzeitigem Elektronentransfer und Protonierung einer benachbarten Base angenommen^[1, 2]. Zusätzlich zu den Ni-gebundenen Thiolaten existieren in der Umgebung des aktiven Zentrums der Hydrogenase aus *D. gigas* mehrere Gruppen, die als externe Basen für die H-H-Spaltung dienen könnten, darunter nahegelegene Arginin- und Histidinreste sowie der postulierte dritte Brückenligand, falls dieser OH^- wäre. Alternativ dazu, falls der Brückenligand S^{2-} wäre, könnte er als Hydrid-Acceptor fungieren, was bereits für einige synthetische Metallsulfid-Cluster gezeigt wurde^[14].

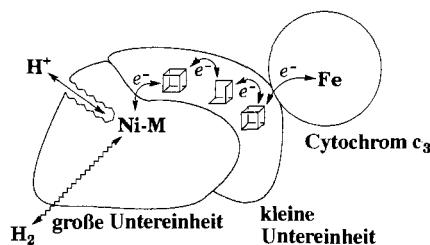


Abb. 4. Schematische Darstellung der Anordnung der Hydrogenase-Untereinheiten, der angenommenen Anlagerungsstelle für Cytochrom c_3 und der NiM- und Fe-S-Cluster im Polypeptid sowie der vorgeschlagenen Elektronen- und Protonen-transportwege zum und vom NiM-Zentrum [4].

Ein Ni-substituiertes Rubredoxin, das eine gut charakterisierte tetraedrische $[\text{Ni}(\text{cys})_4]^{2-}$ -Einheit enthält, katalysiert allerdings ebenfalls die H_2 -Oxidation und zwar in einer Reaktion, die einige kinetische Ähnlichkeiten zu der der Hydrogenase aufweist^[15]. Und auch einige wenige einkernige Ni-Thiolat-Komplexe, die entweder direkt mit H_2 reagieren oder Protonen reduzieren, sind beschrieben worden^[16]. Daher scheint die Anwesenheit eines zweiten Metall-Ions oder eines verbrückenden S^{2-} -Liganden für die Aktivierung von H_2 durch Ni-Thiolat-Komplexe nicht zwingend zu sein, und es ist interessant, über die Rolle von M im NiM-Zentrum zu spekulieren.

Stichworte: Bioanorganische Chemie · Hydrogenasen · Nickelverbindungen

- [1] a) A. F. Kolodziej, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 493–597; b) J. A. Kovacs, *Adv. Bioinorg. Chem.* **1994**, *9*, 173–218; c) R. P. Hausinger, *Biochemistry of Nickel*, Plenum, New York, **1993**.
- [2] M. A. Halcrow, G. Christou, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2421–2481.
- [3] a) M. J. Maroney, G. J. Colpas, C. Bagyinka, N. Baidya, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3962–3972; b) C. Bagyinka, J. P. Whitehead, M. J. Maroney, *ibid.* **1993**, *115*, 3576–3585; c) J. P. Whitehead, R. J. Gurbel, C. Bagyinka, B. M. Hoffmann, M. J. Maroney, *ibid.* **1993**, *115*, 5629–5635.
- [4] A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature (London)* **1995**, *373*, 580–587.
- [5] D. K. Mills, Y. M. Hsiao, P. J. Farmer, E. V. Atnip, J. H. Reibenspies, M. Y. Darenbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1421–1423.

HIGHLIGHTS

- [6] G. J. Colpas, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5053–5055.
[7] M. Kumar, R. O. Day, G. J. Colpas, M. J. Maroney, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5974–5976.
[8] a) S. Fox, Y. Wang, A. Silver, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3218–3220; b) N. Baidya, P. K. Mascharak, D. W. Stephan, C. F. Campagna, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *177*, 233–238.
[9] S. B. Choudhury, M. A. Pressler, S. A. Mirza, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4831–4839.
[10] H.-J. Krüger, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1148–1155.
[11] J. D. Franolic, W. Y. Wang, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6587–6588.
[12] a) A. Silver, M. Millar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 948–949; b) A. Müller, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
[13] H.-J. Krüger, B. H. Huynh, P. O. Ljungdahl, A. V. Xavier, D. V. DerVartanian, I. Moura, H. D. Peck, Jr., M. Teixeira, J. J. G. Moura, J. LeGall, *J. Biol. Chem.* **1982**, *257*, 14620–14623.
[14] M. Rakowski Dubois, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1–9.
[15] P. Saint-Martin, P. A. Lepinat, G. Fauque, Y. Berlier, J. LeGall, I. Moura, M. Teixeira, A. V. Xavier, J. J. G. Moura, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, *85*, 9378–9380.
[16] a) A. Vlcek, Jr., A. A. Vlcek, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *41*, 123–131; b) M. Zimmer, G. Schulte, X.-L. Luo, R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 205–207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 193–194; c) M. J. Ashcroft, D. Collison, C. D. Garner, *J. Inorg. Biochem.* **1993**, *51*, 34; d) C. A. Marganian, H. Vazir, N. Baidya, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1584–1594.

Willy Herbst/ Klaus Hunger

Industrielle Organische Pigmente

Herstellung, Eigenschaften, Anwendung
2. Auflage

1995. Ca. 650 Seiten mit ca. 100 Abbildungen und ca. 40 Tabellen. Gebunden.
Ca. DM 380.-/öS 2965.-/sFr 380.-
ISBN 3-527-28744-2

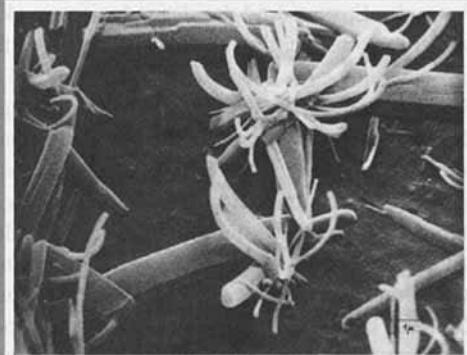
Dieses Buch ist ein umfassendes, aktualisiertes Nachschlagewerk über industrielle organische Pigmente. Sein unschätzbarer Wert liegt darin, daß es durch standardisierte Methoden vergleichbare Daten über Herstellung, Eigenschaften und Anwendung bringt.

Stimmen zur englischen Ausgabe:

.... Die Darstellung ist durchweg von hervorragender Qualität, und das Buch wird das Standard-Referenzwerk auf dem Pigmentgebiet werden ... " *Dyes and Pigments*

.... ist das umfassendste Buch auf diesem Gebiet, was in den letzten Jahren erschienen ist ..." *CEW*

Wir bekennen Farbe!



Postfach 10 11 61,
D-69451 Weinheim
Fax: (0 62 01) 606-184

Hardstrasse 10
Postfach,
CH-4020 Basel