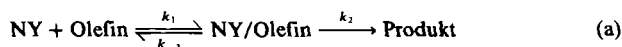


reaktion (k_q) ermitteln läßt (siehe Tabelle 1). Die früher in einem Experiment bei stationärem Zustand gemessene relative Geschwindigkeitskonstante der Abfangreaktion des Ylids aus 1 mit Fumaro- und Acrylonitril (1070 ± 100)^[4] stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit der von uns aus den absoluten Geschwindigkeitskonstanten bestimmten (890 ± 100) überein.

Die Geschwindigkeitskonstante k_q der Reaktion des Nitril-Ylids aus 1 mit Methylacrylat ist nahezu temperatur-

unabhängig ($E_a \approx 0$ kcal/mol), diejenige der Umsetzung mit Diethylfumarat nimmt anfangs mit sinkender Temperatur zu ($E_a \approx -1.5$ kcal/mol), wird aber unterhalb -65°C kleiner. Ein solches Verhalten wurde früher beim Löschen der Phosphoreszenz von Ketonen und beim Abfangen von Carbenen sowie Singulett-Sauerstoff beobachtet^[5]. Die Kinetik läßt sich mit Gl. (a) beschreiben (NY = Nitril-Ylid, NY/Olefin = Nitril-Ylid-Olefin-Komplex):



Unter der Annahme von Stationaritätsbedingungen für den Komplex NY/Olefin kann k_q dann nach Gl. (b) erhalten werden:

$$k_q = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (\text{b})$$

Umformung von Gl. (b) ergibt Gl. (c).

$$k_{-1}/k_2 = (k_1 - k_q)/k_q \quad (\text{c})$$

Vorausgesetzt, daß die Bildung des Komplexes NY/Olefin diffusionskontrolliert ist ($k_1 = k_{\text{diff}}$), läßt sich aus Gl. (c) das Verhältnis k_{-1}/k_2 ermitteln. Trägt man $\lg k_{-1}/k_2$ gegen $1/T$ auf, erhält man eine Gerade (Fig. 1), aus deren Steigung der Unterschied in den Aktivierungsparametern für die Produktbildung und für die Dissoziation des Komplexes ($\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger_{\text{Prod.}} - \Delta G^\ddagger_{\text{Diss.}}$) hervorgeht. Wie erwartet ist $\Delta\Delta G^\ddagger$ für den langsameren Abfänger Methylacrylat größer als für den schnellen Abfänger Diethylfumarat. Der Großteil des Unterschieds in den $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werten rührt von Unterschieden in der Aktivierungsentropie her.

Eingegangen am 12. April 1983 [Z 345]

- [1] a) A. Padwa, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 371; b) A. Orahovats, H. Heimgartner, H. Schmid, W. Heinzelmann, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2662.
 [2] D. Griller, C. R. Montgomery, J. C. Scaiano, M. S. Platz, L. Hadel, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6813.
 [3] A. M. Trozzolo, W. A. Gibbons, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 239.
 [4] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff, S. I. Wetmore, Jr., *Pure Appl. Chem.* 33 (1973) 269.
 [5] a) U. Maharaj, M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2328; b) N. J. Turro, G. F. Lehr, J. A. Butcher, R. A. Moss, W. Guo, *ibid.* 104 (1982) 1754; c) A. A. Gorman, I. R. Gould, I. Hamblett, *ibid.* 104 (1982) 7098.

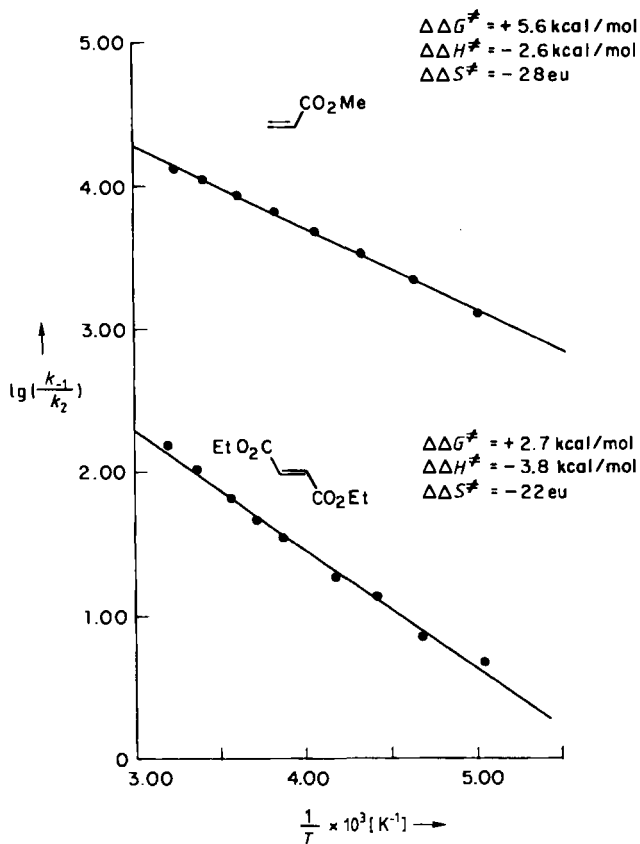


Fig. 1. Auftragung von $\lg(k_{-1}/k_2)$ gegen $1/T$ ($\Delta\Delta G^\ddagger$ wurde bei 298 K berechnet).

NEUE BÜCHER

Contemporary Heterocyclic Chemistry: Syntheses, Reactions, and Applications. Von G. R. Newkome und W. W. Paudler. John Wiley & Sons, Chichester 1982. X, 422 S., geb. £ 30.80.

Ein so komplexes Gebiet wie die Heterocyclen-Chemie in einer 422seitigen Monographie darzustellen, gehört nicht zu den einfachsten Aufgaben. Die Autoren haben sich zum Ziel gesetzt, die Heterocyclen-Chemie unter besonderer Betonung von Heteroarenen zu behandeln.

Nach dem klassischen Konzept von Adrien Albert wird das Gebiet in π -Überschuß- und π -Unterschluß-Heteroarene eingeteilt; dies soll ermöglichen, die Heterocyclen-Chemie wie „aus einem Guß“ vorzustellen. Nach einer (zu knapp bemessenen) Einführung in die Nomenklatur, ein Gebiet, das wegen seiner zum Teil „willkürlichen Gewachsenheit“ besonderer Sorgfalt bedarf, wird das der Mono-

graphie zugrunde liegende Konzept unter Einbeziehung von MO-Rechnungen, Dipolmoment- und NMR-Studien vorgestellt (mehrere Tabellen mit Elektronendichten, Dipolmomenten, ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N -NMR-Daten, pK_a -Werten, UV-Daten, Bindungslängen und MS-Fragmentierungsschemata gängiger Heterocyclen sind am Schluß zusammengefaßt). Den zentralen Teil des Buches nimmt dann die Diskussion der fünfgliedrigen π -Überschuß- und sechsgliedrigen π -Unterschluß-Heteroarene sowie deren Benzo-anellierter Analoga und Derivate ein, denen zehn bzw. neun Kapitel gewidmet werden. Es werden stets bewährte klassische Methoden und moderne Verfahren nebeneinander abgehandelt. Breiter Raum ist den [2+1]- und den [4+2]-Cycloadditionen sowie den Singulett-Sauerstoff-Additionen fünfgliedriger Heteroarene und den Folgereaktionen gewidmet. Bei den sechsgliedrigen Hetero-

cyclen werden neben Pyridin Pyridazine, Pyrimidine (im Verhältnis zu ihrer Bedeutung deutlich unterrepräsentiert), Pyrazine, Triazine, Tetrazine und deren Benzo-Derivate aufgeführt.

Weitere Kapitel handeln von S_N - und S_E - sowie von Radikal-Reaktionen und photochemischen Umwandlungen. Bei den nucleophilen Reaktionen werden E_A - (Heteroarine) sowie ANRORC-Mechanismen detailliert diskutiert; photoinduzierte Valenzisomerisierungen, „ring scrambling“ sowie [4+4]-Dimerisierungen von Pyridinen, Pyrazinen und Pyrimidinen schließen sich an. Bei beiden Verbindungsklassen wird jeweils in einem Kapitel über Naturstoffe und (einige wenige) pharmazeutisch interessante Verbindungen informiert.

Gemischtkondensierte Heteroarene werden in einem eigenen Kapitel behandelt. Ausführlich werden schließlich mesoionische Heterocyclen (Sydnone, Münchnone, 1,3-Oxazolium-5-olate, 1,3-Oxathiolium-olate, 1,3-Diazolium-olate und -amide, 1,2,3,4-Tetrazolium-5-thiolate) und deren vielfältiges Synthesepotential vorgestellt. Besondere Aufmerksamkeit wird dann den drei- und viergliedrigen Heterocyclen gewidmet; es fällt auf, daß die photochemische C—C-Spaltung von Epoxiden zu Carbonyl-Yliden keine Erwähnung findet. Abschließend werden in zwei Kapiteln einige klassische Azepin-, (Benzo)Diazepin- und Thiopin-Synthesen sowie Herstellungsmethoden einiger Azocine und Diheterocine besprochen; allerdings haben die in neuerer Zeit erfolgreichen Cycloadditions-Ringerweiterungsreaktionen praktisch keine Berücksichtigung erfahren.

Die Literatur wurde bis 1980 erfaßt, wobei vor allem auch Monographien und Übersichtsartikel zitiert werden. Die Hälfte aller Zitate stammt aus den letzten beiden Jahrzehnten. Trotzdem sucht man Begriffe wie z. B. intramolekulare Cycloadditionen, Frontier-Orbitale, Regio- und Enantioselektivität vergeblich. Die Literatur wird jeweils am Schluß der einzelnen Kapitel gebracht, was bei intensivem Durcharbeiten lästig ist. Die Formeln wirken bei zum Teil recht unterschiedlichen Bindungslängen öfters unbeholfen. Bei einer Monographie dieser Preisklasse könnte man eine bessere Qualität erwarten.

Insgesamt bewegt sich diese klar aufgebaute Monographie zwischen einem Lehrbuch und einem Fortschrittsbericht und garantiert dem Chemiestudenten, dem Chemiker in Forschung und Industrie sowie den Wissenschaftlern angrenzender Gebiete vornehmlich durch klare Konzeption und reichliche Literatur eine ausgezeichnete und rasche Einarbeitungsmöglichkeit in aktuelle Kapitel der modernen Heteroaren-Chemie. Allen in Industrie und Hochschule, die sich mit der Chemie von Heteroarenen beschäftigen, kann man diese Monographie sehr empfehlen.

Heinrich Wamhoff [NB 580]

Anthracycline Antibiotics. Herausgegeben von H. S. El Khadem. Academic Press, New York 1982. XII, 285 S., geb. \$ 25.00.

Der vorliegende Band faßt die Vorträge zusammen, die auf dem Anthracyclin-Symposium im August 1981 in New York gehalten wurden. Die Auswahl der Themen berücksichtigt den für die Anthracyclin-Chemie typischen interdisziplinären Charakter: Von der Pharmakologie über die Mikrobiologie bis hin zur Totalsynthese kommen unterschiedliche Aspekte zu Wort.

Im ersten Bericht stellen Narayanan et al. das Programm des National Cancer Instituts (NCI) zur Testung von Anthracyclin-Derivaten vor. Neben einer Einführung in die

Bewertung von Testergebnissen wird eine gute Übersicht über den Umfang der bisher durch Derivatisierung des Daunorubicins synthetisierten Präparate (etwa 400) gegeben. Dem nicht in diesem Bereich tätigen Wissenschaftler fällt auf, daß die Testergebnisse des NCI zum Teil von den Werten anderer Autoren abweichen. Im Anschluß berichten Arcamone et al. über die Ergebnisse der Forschung am Doxorubicin (Adriamycin). Die Arbeitsgruppe der Farmitalia hat sowohl auf dem Gebiet der Struktur-Wirkungs-Beziehung als auch der Isolierung und Synthese neuer Glycoside bedeutende Beiträge geleistet. Erwähnt seien hier nur die erstmals vorgestellten Synthesen eines Furanoglycosids und des *enantio*-4-Desmethoxy-daunorubicins, das erwartungsgemäß keine biologische Wirkung aufwies. T. Oki faßt in seinem Vortrag die Arbeiten der Sanraku-Ocean auf dem Anthracyclin-Gebiet zusammen. Dieser japanischen Firma ist die Isolierung und Strukturaufklärung Dutzender neuer Anthracycline zu verdanken, die sich vom Aklavinon ableiten. Auch die mikrobiellen Untersuchungen von Umezawa fließen mit ein, von denen die mikrobielle Glycosidierung mit bestimmten Mutanten von *Streptomyces* hervorgehoben sei. Einen weiteren Bericht aus industrieller Forschung (Upjohn) gibt Wiley in seiner Übersicht der Nogalamycin-Chemie. Obwohl Nogalamycin-Abkömmlinge zunächst nicht zu den Favoriten der Pharmakologen zählten, ist es den Upjohn-Chemikern gelungen, ein Derivat (7-*con*-O-Methylnogarol) mit vergleichsweise geringer Cardiotoxizität zu synthetisieren. Interessanterweise geht dieses Derivat nur eine schwache Wechselwirkung mit doppelsträngiger DNA ein, was ein neues Licht auf die Wirkungsweise der Anthracyclin-Antibiotica wirft. Die systematische Abwandlung der Naturstoffe Daunorubicin und Doxorubicin steht im Mittelpunkt der Übersicht von Acton et al. Die Diskussion der chemischen Derivatisierung wird eng mit der biologischen Wirksamkeit und mit pharmakologischen Gesichtspunkten verbunden. Das wohl bedeutendste Ergebnis ist, daß die *N*-alkylierten Derivate der Naturstoffe keine Mutagenität mehr aufweisen.

Im zweiten Teil des Bandes werden vorwiegend synthetische Themen behandelt. Zunächst beschreiben Kende et al. und Swenton et al. die Resultate ihrer Arbeitskreise auf dem Gebiet der Aglyconsynthesen. Bei Kende stehen die 11-Desoxy-anthracycline vom Typ des Aklavinons im Vordergrund, während Swenton die von seiner Gruppe entwickelte Daunomycinon-Synthese über Chinon-acetale vorstellt. Obwohl die Methoden anderer Autoren naturgemäß nur gestreift werden konnten, geben beide Beiträge einen vertieften Einblick in die zugrundeliegenden Synthesekonzepte. Der Leser spürt das starke Engagement der beiden Autoren. Den Abschluß bilden drei Vorträge von Horton, Monneret und El Khadem über Glycosidsynthesen. Während das Problem der Monoglycosidierung (auch mit stickstofffreien Zuckern) weitgehend gelöst zu sein scheint, steckt die Synthese der Di- und Trisaccharide noch in den Anfängen. Der Referent begrüßt es besonders, daß das schwierige Kapitel der Oligosaccharidsynthese mit zum Teil sehr seltenen Zuckern zusammenfassend dargestellt wurde, auch wenn manche Probleme hinsichtlich der Ausbeute und Selektivität noch nicht ganz gelöst sind.

Der Band wurde sehr sorgfältig redigiert und gegliedert; dem Referenten sind nur wenige Fehler aufgefallen. Der Anthracyclin-Chemiker erhält durch die aus sehr persönlicher Sicht vorgetragenen Ergebnisse namhafter Autoren wertvolle Anregungen. Besonders die Zusammenfassungen der Arbeiten aus den Industrie-Laboratorien erleichtern die Literatur-Recherche. Das Buch kann aber nicht nur dem Spezialisten empfohlen werden: Die übersichtliche