

Methods of Enzymatic Analysis. Vol. 6. Metabolites 1: Carbohydrates. Herausgegeben von *H. U. Bergmeyer, J. Bergmeyer* und *M. Grassl*. 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1984. XXIX, 701 S., geb. DM 295.00. – ISBN 3-527-26046-3

Im vorliegenden Band^[*] werden Analysengänge für Kohlenhydrate und verwandte Verbindungen beschrieben. Das Spektrum reicht von Poly-, Oligo-, Di- und Monosacchariden bis zu C₃-, C₂- und C₁-Verbindungen. Jeder Abschnitt der vier Kapitel befaßt sich mit der Analyse eines Metaboliten, manchmal jedoch werden Metabolite, die co-analysiert werden können, gemeinsam behandelt. Einige wichtige Verbindungen werden mehrmals besprochen, wobei unterschiedliche analytische Methoden diskutiert werden. Alle diese von verschiedenen Autoren geschriebenen Abschnitte wurden von den Herausgebern zu einem Band von gleichmäßig hoher Qualität vereinigt.

Das Spektrum der dritten Auflage unterscheidet sich kaum von dem der zweiten. Im Kapitel über Poly-, Oligo- und Disaccharide findet man Verbindungen, die als wichtige Energiespeicher dienen (Stärke, Glycogen und Inulin), strukturverleihende Verbindungen in Pflanzen (Cellulose, Pectin und Polygalacturonsäure), klinisch wichtige Polysaccharide (Hyaluronate, Chondroitin, Sialinsäure etc.) und einige für Nahrungsmittelchemiker interessante Disaccharide (Raffinose, Saccharose, Lactose und Maltose). Den Großteil des Bandes nimmt das Kapitel über Monosaccharide ein, in dem hauptsächlich Hexosen und Pentosen behandelt werden. Etwa 25% des Kapitels wird von Glucose, den oxidierten und aminierten Derivaten sowie deren phosphorylierten Derivaten eingenommen. Ausführlich werden auch Galactose, Mannose, Fructose und Derivate behandelt. Ascorbate, Dehydroascorbate, Sorbose, *myo*-Inositol und sein 1-Phosphat runden den Abschnitt über Hexosen ab. Die Pentosen werden durch sechs Ribosen, Arabinose und drei Xylosen vertreten. Octulose-1,8-diphosphat, Sedoheptulose-7-phosphat und -1,7-diphosphat und zwei Erythrose-Derivate werden diskutiert. Das Kapitel über C₃-Verbindungen, das Assays für Phosphoenolpyruvat, Pyruvat, Hydroxypyruvat, Lactat und Methylglyoxal enthält, konzentriert sich auf Assays für Glycerinaldehyd, Glycerin, Glycerate und deren Derivate. Das letzte Kapitel behandelt Formiate, Formaldehyde, Acetylphosphate und sieben der neun oxigenierten C₂-Verbindungen (Glycolsäure und Oxaldialdehyd werden ausgelassen).

Die meisten analytischen Methoden der zweiten Auflage sind geblieben. Einige veraltete Methoden wurden durch neuere ersetzt oder ganz herausgenommen, andere wurden auf den neuesten Stand gebracht. Die sehr detaillierten Abschnitte liefern mehr Erklärungen und Hintergrundinformation als die der zweiten Auflage. Zusätzlich beginnt jeder Abschnitt der dritten Auflage mit der Struktur der Verbindung. Nach Angaben über die Substanz (Geschichte, physikalische und biologische Eigenschaften, Biogenese, Vorkommen, für den Analysengang wichtige Eigenschaften, Referenzen, Standards etc.) folgt eine kurze kritische Übersicht über mehrere analytische Methoden.

Das Herz jedes Abschnittes, das Assay, ist ausführlich. Zuerst wird durch Text und Gleichungen das Prinzip des Assays erklärt. Es folgen optimale Meßbedingungen, nötige Ausrüstung und Reagentien. Spezifische Informatio-

nen über die Reinheit, Vorbereitung, Lagerung und Stabilität von Reagentien und Lösungen sowie über Probengewinnung, -verarbeitung und -stabilität verhelfen zu reproduzierbaren Ergebnissen. Das Assay selbst ist wie ein „Kochbuch“ strukturiert, so daß selbst Unerfahrene schon beim ersten Mal die Analyse erfolgreich durchführen können. Datensammlung und -verarbeitung, Berechnungen und Gleichungen zur Aufarbeitung der Ergebnisse werden ausführlich behandelt. Zum Schluß folgt eine Erörterung der Genauigkeit, Sensitivität, Nachweisgrenze, Fehler und Spezifität der Methode.

Jeder Abschnitt enthält ein umfangreiches Literaturverzeichnis. Es ist auf dem neuesten Stand und enthält viele Zitate von 1982 und 1983. In mehreren Anhängen werden häufig gebrauchte Konstanten, Abkürzungen und Formeln aufgelistet. Leider geht der Index kaum über eine Alphabetisierung des Inhaltsverzeichnisses hinaus. Trotz Fehlen eines „cross-indexing“ kann durch die gute Gliederung des Bandes die gesuchte Information schnell gefunden werden.

Dieser Band ist kein umfassendes Handbuch und auch nicht als solches gedacht. Mit seinen über hundert Assays behandelt er jedoch alle mehr oder weniger häufig analysierten Materialien. Als wertvolles Nachschlagewerk kann er all jenen empfohlen werden, die biologisches Material analysieren.

George M. Whitesides und *Philip D. Stein* [NB 704]
Harvard University, Cambridge, USA

Methods in Stereochemical Analysis.^[*] Herausgegeben von *A. P. Marchand*. Vol. 3: Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π Electrons. Von *W. H. Watson*. Verlag Chemie International, Deerfield Beach 1983. XIV, 439 S., geb. DM 148.00. – ISBN 0-89537-117-7

Das vorliegende Buch erschien anläßlich des Symposiums „Stereochemistry and Reactivity in π Systems“. *P. D. Bartlett* weist schon im Vorwort darauf hin, daß eine Voraussetzung für das Gelingen einer derartigen Veranstaltung das Zusammentreffen von Vertretern verschiedenster theoretischer Ansätze ist. Das Buch ist in zwölf Kapitel gegliedert, die sich zum Teil mit präparativen Arbeiten zur Thematik auseinandersetzen, zum Teil aber auch den theoretischen Hintergrund erhellen. Am Ende eines jeden Kapitels findet man Auszüge der dem Vortrag folgenden Diskussion. Gerade diese kurzen Beiträge zeigen dem aufmerksamen Leser, daß die angebotenen Modelle durchaus nicht unumstritten sind.

Im ersten Beitrag geht *K. N. Houk* auf die Pyramidalisierung von doppelt gebundenen C-Atomen ein. Sie ist in *syn*-Sesquinorbornen seiner Darstellung gemäß eine Folge von Torsionsspannungen zwischen den allylischen Substituenten und dem Doppelbindungssystem. *Houk* zeigt, daß die hieraus resultierende, experimentell bestätigte Pyramidalisierung der trigonalen Atome von Kraftfeldrechnungen wiedergegeben wird. Dieser theoretische Ansatz läßt sich auch auf Betrachtungen von Übergangszuständen übertragen.

L. A. Paquette stellt im folgenden Kapitel seine experimentellen Ergebnisse zur Untersuchung der π -facialen Stereoselektivität vor. Als Beispiele dienen Sesquinorbornen mit nicht planarer und Isodicyclopentadien mit planarer

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 97 (1985) 614.

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 95 (1983) 918.

Doppelbindung. Eine Erklärung für die stereoelektronische Fernkontrolle („long-range stereoelectronic control“) bietet das von R. Gleiter verwendete Konzept des „orbital rotating“ und „orbital tilting“, das in einem eigenen Beitrag näher erläutert wird. Des weiteren wird die Grenzorbitaltheorie der Cycloadditionen durch Einbeziehung von σ/π -Wechselwirkungen auf eine allgemeinere Basis gestellt. Dabei wird das Molekül in die aktiven Zentren (AC), das aktive Gerüst (AF) und das an der Reaktion unbeteiligte inaktive Gerüst (IF) unterteilt. Letzteres vermittelt neben möglichen Polarisierungen des π -Systems auch Wechselwirkungen des σ -Systems mit den aktiven Zentren.

Diese Hypothese mag auch zur Interpretation von Bartlett's Ergebnissen zum Thema „Strukturelle und geometrische Einflüsse auf die Reaktivität von π -Systemen“ beitragen. Hier wird gezeigt, daß die Chemie von Sesquiorbornen im Grundzustand und im angeregten Zustand durchaus auf der Basis der „guten alten Stereochemie“ erklärt werden kann.

Im Kapitel zur Regio- und Stereoselektivität von exocyclischen Dienen, Tetraenen und Hexaenen von P. Vogel wird am Beispiel von Daunomycinon das synthetische Potential der Diels-Alder-Reaktion in der selektiven Synthese von Naturstoffen aufgezeigt. Als interessanten Diskussionsbeitrag findet man hier die These, daß eine Carbonylgruppe hyperkonjugativ als Elektronendonator wirken kann.

F. D. Green beschäftigt sich mit den elektrophilen Reaktionen von Olefinen. Am Beispiel der formalen [2+2]-Cycloaddition von Phenyl-1,2,4-triazoldion sowie anderen elektrophilen Reagentien werden alternative Reaktionsmechanismen anhand neuerer kinetischer Daten diskutiert. So führen z. B. die untersuchten En-Reaktionen mit Singulett-Sauerstoff und elektronenreichen Olefinen über eine Zwischenstufe.

Zwischen den Arbeiten von Green und C. S. Foote besteht ein enger thematischer Zusammenhang. Die Reaktion von Sulfiden und Olefinen mit Singulett-Sauerstoff verläuft nicht einheitlich, so daß eine möglicherweise zwitterionische Zwischenstufe als Ausgangspunkt der beobachteten Reaktionsverzweigung angenommen wird.

Ohne einen Beitrag zur Di- π -Methan-Umlagerung, wie er von W. Adam geliefert wird, wäre ein Buch über die Reaktivität von π -Systemen unvollständig. Die postulierten diradikalischen Zwischenstufen können durch Thermolyse oder Photolyse cyclischer Azoverbindungen erhalten werden. Neben den mechanistischen Untersuchungen zur Zimmerman-Umlagerung wird auch die Synthese der Diradikal-Vorstufen diskutiert.

Dem Einfluß der konformativen Beweglichkeit auf die Chemie angeregter Zustände gilt das besondere Interesse von P. J. Wagner. Am Beispiel der intramolekularen Wasserstoffabstraktion photochemisch erzeugter Triplettketone wird gezeigt, daß diese Beweglichkeit von mehreren Faktoren abhängt. Zu nennen wären die Lage des konformativen Gleichgewichts, die Grundzustandsstabilität und die Rotationsfähigkeit der Reaktionszentren.

H. O. House stellt seine Arbeiten auf dem Gebiet der Anti-Bredt-Olefine vor. Deren Reaktivität wird von den schon erwähnten Pyramidalisierungstendenzen und einer reinen Verdrillung der sp^2 -Zentren bestimmt. In dem wahrhaft spannungsgeladenen Vortrag stellt House dar, welche Schwierigkeiten auf dem Weg zum Bicyclo[3.2.1]oct-7-en-6-on zu überwinden sind.

K. J. Shea arbeitet gleichfalls an der Synthese von hochgespannten Systemen wie Brückenkopfdienen und Enolactonen. Das Reaktionsverhalten der Diene wird mit zunehmender Spannung von der Wechselwirkung beider

Doppelbindungen miteinander bestimmt. Das verdeutlichen die Photoelektronenspektren der Verbindungen und die beobachtete Homoaddition von Brom.

Den Abschluß des Buches bildet W. E. Noland's Darstellung der Cycloadditionen von Ketonen in der säurekatalysierten Reaktion mit Indenen und Indolen. Der Reaktionsverlauf wird durch das Tautomerie-Gleichgewicht des Primäraddukts bestimmt. Die isomeren Vinylindole reagieren durch intermolekulare Michael-Addition miteinander. Anhand einer Vielzahl von Beispielen wird gezeigt, wie diese Reaktion die mannigfaltigen Kondensationsprodukte der Oligomerisation beeinflusst.

Die handgezeichneten Strukturformeln im letzten Beitrag bieten Anlaß zur Kritik. Formeln sollten dem Leser das Verständnis der diskutierten Mechanismen erleichtern; dieser Zielsetzung werden sie jedoch nicht immer gerecht. Diese Einschränkungen vermögen jedoch den Wert des Buches nur unwesentlich zu mindern: Es vermittelt einen tiefen, sehr guten Einblick in die Reaktivität von π -Systemen. Aufgrund der äußerst vielfältigen, aktuellen Beiträge kann das Buch nur empfohlen werden.

Gerd Kleefeld [NB 706]
Institut für Organische Chemie
der Universität Düsseldorf

The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide. Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé. Springer-Verlag, Berlin 1984. X, 231 S., geb. DM 146.00. – ISBN 3-540-13292-9

Verursacht durch die Erdölkrise und eine sich abzeichnende Verknappung des Erdöls ist das Interesse an kohlestämmigem Kohlenmonoxid wieder stark gewachsen. Einige Monographien, die sich mit der Hydrierung von Kohlenmonoxid beschäftigen, sind in den letzten Jahren bereits erschienen; somit waren Duplikationen in der Beschreibung der CO-Hydrierungsreaktionen unvermeidlich. Das vorliegende Buch, in dem die Literatur bis Anfang 1984 behandelt ist, gibt einen guten Überblick über den aktuellen Stand und über die Problematik der homogen- und heterogenkatalytischen CO-Hydrierungen. Mechanistische Überlegungen nehmen eine zentrale Stellung ein, wobei die Chemie von Organometall-Komplexen gewissermaßen im Mittelpunkt der Betrachtungen steht. Der Versuch, eine Verbindung zwischen Molekülchemie und möglichen Oberflächenspezies herzustellen, ist gelungen. Die Autoren haben es verstanden, aus der umfangreichen Literatur die essentiellen Aspekte der relevanten Koordinationschemie auszuwählen und den „metal organic zoo“ von möglichen Oberflächenverbindungen durch Modellreaktionen anschaulich zu belegen. Hier ist das Buch von großem Wert.

In 11 Kapiteln werden im wesentlichen folgende Gebiete behandelt: *Transition metal-hydrogen/carbon monoxide interactions*: Die bei der Hydrierung von CO als bedeutend angesehenen Reaktionen, z. B. Hydridbildung, CO-Koordination und CO-Spaltung, werden in zwei einführenden Kapiteln vorgestellt. *Non-catalytic interactions of CO with H₂*: Außer mechanistischen Aspekten der Wechselwirkung von CO und H₂ wird die Bildung von Formyl-, Formaldehyd-, Methoxy- und Carbidkomplexen behandelt. *Key reactions in catalysis*: Dieses Kapitel ist einigen Schlüsselreaktionen, z. B. Insertion von CO, Formaldehyd und Ethen, sowie Wasserstoffeliminierung und Ligandeneinflüssen gewidmet. *Catalysts and support*: Hier werden Wechselwirkungen von Molekülkomplexen mit Trägern vorgestellt. *Methanation*: Nachdem sich der erste Teil des Buches weitgehend mit Modellreaktionen befaßte, beginnt mit der Methanisierung die Betrachtung der kataly-