

form ein gutes Jahr, wie der Rezensent auch als Autor der Parallelserie erfahren mußte. Das Sachregister umfaßt acht-einhalb Seiten. Ein Register der in den Zitaten aufgeführten Autoren ist nicht vorhanden. Es sollte im Computerzeitalter möglich sein, solch ein sehr nützliches Register zu erstellen.

Der Preis des Buches ist trotz der den Autoren aufgebürdeten Mehrarbeit recht hoch, sollte aber Bibliotheken und die auf diesem Gebiet tätigen Wissenschaftler nicht vom Erwerb abhalten, da er durch die Fülle der komprimiert gebotenen Information aufgewogen wird.

Karsten Krohn [NB 1031]

Institut für Organische Chemie
der Technischen Universität Braunschweig

Strategies and Tactics in Organic Synthesis. Vol. 2. Herausgegeben von T. Lindberg, Academic Press, San Diego 1989. 469 S., geb. \$ 75.00. – ISBN 0-12-450281-4

In dem vorliegenden Buch werden organische Synthesen aus 13 angesehenen amerikanischen Arbeitskreisen in Form von Fallstudien vorgestellt. Während Band 1 dieser Reihe auch Synthesebeispiele für zwei nicht-natürliche Verbindungen (Dodecahedran und Superphan) enthält, bietet der zweite Band – vermutlich bedingt durch veränderte Kriterien bei der Forschungsförderung – ausschließlich Synthesen strukturell und medizinisch interessanter Naturstoffe. Die Beschreibungen von Syntheseplanung und falschen Ansätzen, spin-offs und Rückschritten sowie Richtungsänderungen und experimentellen Problemen machen das Buch zu einer interessanten Lektüre und zeigen auch die menschliche Seite der Leistungen.

Cycloadditionsreaktionen spielen in mindestens fünf Kapiteln des Buchs eine entscheidende Rolle. So wird in Kapitel 1 (D. L. Boger: Synthetische Chinolin-5,8-chinone, Antitumor-Antibiotika des Streptonigrin- und des Lavendamycinotyps) die Entwicklung und Anwendung einer intramolekularen, unter inversem Elektronenbedarf verlaufenden Diels-Alder-Reaktion mit Azadienen beschrieben. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Syntheseanstrengungen dieses Autors in Zusammenhang stehen mit einem nützlichen, kürzlich zu diesem Thema erschienenen Buch^[1]. In Kapitel 7 stellt M. E. Jung eine kurze Synthese für die untere Hälfte des Ivermectins vor. Schlüsselschritt dieses Synthesewegs ist die Umsetzung eines elektronenreichen 3,4-Dibenzoxyfurans als 2π-Komponente mit einem elektronenarmen α-Pyron als 4π-Komponente. In Kapitel 9 berichtet S. F. Martin über die Synthese von Indolalkaloiden der Yohimbab- und Corynanthe-Gruppe und des Reserpins. Die D/E-Ringfragmente werden dabei durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion Stickstoff-verknüpfter Triene oder Heteroetriene aufgebaut. Im Kapitel 12 beschreibt D. D. Sternbach die Darstellung von linear verknüpften (Δ^9 ^[12]-Capnellinen) und angulär verknüpften (Silphinen) Triquinanen. Bei diesen

Synthesen werden intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen substituierter Cyclopentadiene angewendet.

Retigeransäure, das zur vergleichsweise seltenen Klasse der Sesterpene (C_{25}) gehört, enthält ein dem Silphinen ähnelndes tricyclisches Fragment, das mit einem *trans*-Perhydroindan verknüpft ist. E. J. Corey und T. A. Engler (Kapitel 3) gelang es durch intramolekulare Cycloaddition eines Ketens an ein Olefin, ein produktnahes pentacyclisches Zwischenprodukt dieses Moleküls aufzubauen. Anfänger auf dem Gebiet der organischen Synthese erhalten oft den Rat: „Verwende keine bekannte Chemie, sondern wähle das Zielmolekül so, daß du neue Reaktionen entwickeln mußt, denn andernfalls erfinst du nur das Rad neu.“ Erstklassige Chemie folgt jedoch nicht immer diesem Gebot: Die gekreuzte Cycloaddition von Keten an elektronenreiche Olefine ist eine sehr alte Reaktion, die – in intermolekularer Form – schon auf Staudinger und die Jahrhundertwende zurückreicht. Wer konnte ahnen, oder besser, warum hat es so lange gedauert, bis endlich entdeckt wurde, daß die intramolekulare Variante dieser Reaktion – bei Wahl der optimalen dreiatomigen Kette – selbst mit nicht-aktivierten Olefinen ausgezeichnet geeignet ist, um viergliedrige Ringe innerhalb komplexer polycyclischer Systeme aufzubauen^[2, 3]?

In Kapitel 2 des Buchs beschreibt S. D. Burke die Synthese von (+)-Phyllantocin, des Sequiterpen-Aglycons von biologisch aktivem Phyllantosid, sowie die Synthese des tetracyclischen Ketolactons (±)-Quadron. Letzterem Zielmolekül widmet sich auch P. Helquist in Kapitel 5. Dieser Beitrag macht deutlich, daß die im Verlauf einer Synthese entwickelten neuen chemischen Reaktionen häufig von größerer Bedeutung sind als die Synthese des Zielmoleküls selbst. In der Tat ist Quadron bisher bereits von mindestens fünfzehn Arbeitsgruppen dargestellt worden^[4], was die Leistung jedoch keineswegs schmälert.

In Kapitel 4 zeigen Fraser-Reid und Tsang erneut, daß die Chemie der Kohlenhydrate zu einem wichtigen Bestandteil der Organischen Chemie geworden ist. Es werden weitere Strategien zur Darstellung von Carbocyclen aus Kohlenhydraten vorgestellt, bei denen der Carbocyclylus gewissermaßen um den Zucker herum gebaut wird, womit man sich die natürliche Stereochemie des Zuckers auf elegante Weise zunutze macht.

Saxitoxin (Kapitel 6, P. A. Jacobi), eines der stärksten bisher bekannten Nicht-Protein-Gifte, ist ein nichtkristallines Diiminium-Salz. Die Synthesestrategie (oder sollte man besser von Taktik sprechen?) für diese Verbindung wird bestimmt durch die Vielzahl der Heteroatome und ist gekennzeichnet durch elektrophile Aktivierungen, beispielsweise mit Meerwein-Salz, und intramolekulare 1,3-dipolare Cycloadditionen. Der hier beschriebene Syntheseweg ist äußerst effizient, so wird der Schlüsselbaustein zum Saxitoxin im 0.5–1.0 g-Maßstab ohne eine chromatographische Trennung erhalten. Im Kapitel 8 nehmen A. P. Kozikowski und M. N. Greco die Synthese der Cyclopiazonsäure-Mycotoxine in Angriff, die zur Klasse substituierter Tetram-/Tetronsäuren zählen. Dabei wird eine neue Synthesemethode zur Darstellung von C-Glycosiden unter Verwendung von O,S-Acetalen und Dimethylzink entwickelt.

W. R. Roush (Kapitel 10) wählte als Zielmolekül das Olovomycin A, und zwar hauptsächlich, um neue Erkenntnisse auf zwei aktuellen Forschungsbereichen, der Kohlenhydrat-Chemie und der Chemie der acyclischen diastereoselektiven Reaktionen, zu gewinnen. Beides ist ihm gelungen. Bei den diastereoselektiven Reaktionen erwies sich die Allylboronat-Chemie als äußerst hilfreich. Die Totalsynthesen der Diterpene (–)-Casben und (–)-Bertyadionol (Kapitel 11) sind in der Gruppe von A. B. Smith bearbeitet worden, der – wie E. J. Corey – bereits zum ersten Band dieser Reihe einen

- [1] D. L. Boger, S. M. Weinreb; *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, New York 1987.
- [2] B. B. Snider, *Chem. Rev.* 88 (1988) 793.
- [3] D. Belluš, B. Ernst, *Angew. Chem.* 100 (1988) 820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 797.
- [4] Die jüngste Synthese des natürlichen (–)-Quadrons stammt wahrscheinlich von H. J. Liu, M. Llinas-Brunet, *Can. J. Chem.* 66 (1988) 528.
- [5] R. Scheffold, *Chimia* 43 (1988) 37; siehe auch A. Eschenmoser, *ibid.* 43 (1989) 153.
- [6] S. J. Danishefsky, *Aldrichimica Acta* 19 (1986) 59.
- [7] B. M. Trost, *Science (Washington DC)* 227 (1985) 908.
- [8] G. M. Whitesides, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* 97 (1985) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 617.
- [9] P. Deslongchamps, *Aldrichimica Acta* 17 (1984) 59.

Beitrag geleistet hatte. Zum Schluß findet man in Kapitel 13 die Synthese von Pseudomonsäure C (*D. R. Williams*). Dieses Beispiel demonstriert die Kontrolle der Stereochemie am Tetrahydropyangerüst. Außerdem werden noch zwei Seitenketten eingeführt, von denen eine chiral ist.

Wenn die Berechtigung zur Durchführung organischer Totalsynthesen neu formuliert werden müßte^[5-9], so liefert das vorliegende Buch, wie schon Band 1 dieser Reihe, dafür genügend Argumente.

Das Buch führt den aufmerksamen Leser und Studenten auch beim Lesen zwischen den Zeilen zu der Erkenntnis: Organische Chemie ist ohne Synthese nur schwer vorstellbar. Es gilt vielmehr umgekehrt und noch zwingender, daß die organische Synthese^[5-9] das Herzstück der Organischen Chemie bleibt.

H. Martin R. Hoffmann [NB 1002]
Institut für Organische Chemie
der Universität Hannover

Conformational Analysis of Medium-Sized Heterocycles.

Herausgegeben von *R. S. Glass*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York 1988. 274 S., geb. DM 126.00. – ISBN 3-527-26789-1/0-89573-283-1

Gibt es einen Grund, die Konformation von Heterocyclen mit sieben bis zwölf Atomen im Ring in einem Kompendium von Übersichtsartikeln zusammenfassend zu behandeln?

Bekannte Autoren haben im vorliegenden Buch in insgesamt sechs Kapiteln versucht, eine möglichst vollständige Übersicht über das Thema zu geben. Dabei werden in den Kapiteln 2–5 Heterocyclen mit O-, N-, S- und P-Atomen im Ring behandelt, zusätzlich ist ein Abschnitt über kleine Cyclopeptide aufgenommen. Die Schwerpunkte innerhalb der Kapitel spiegeln das Interesse der jeweiligen Autoren wider, jedoch ist immer erkennbar, daß zumindest durch Literaturhinweise eine möglichst vollständige Übersicht angestrebt wird.

Aliphatische cyclische Kohlenwasserstoffe mittlerer Ringgröße können eine Vielzahl stabiler Konformationen annehmen, so daß in Lösung oder in der Gasphase mehrere Konformere im Gleichgewicht vorliegen. Das vorliegende Buch macht jedoch deutlich, daß in Heterocyclen, und besonders in partiell ungesättigten Verbindungen, konformativ Einschränkungen wirken, die die Zahl der stabilen Konformationen entscheidend reduzieren.

Im ersten Kapitel gibt *D. A. Case* eine gedrängte Übersicht (30 Seiten) über Rechenmethoden zur Konformationsbestimmung. Quantenmechanische Verfahren werden teilweise wegen der hohen Rechenzeiten (ab initio), teilweise wegen Unsicherheiten in der Aussage (semiempirische Methoden) noch relativ selten auf mittlere Ringe angewandt. Breiteren Raum nehmen Kraftfeldmethoden ein, wobei *D. A. Case* zumindest summarisch die wichtigsten Kraftfeldprogramme vorstellt und ihre Leistungsfähigkeit an Cyclooctan prüft. Die Informationen über die Kraftfelder bei Peptiden sind nützlich, die Einzelheiten über Ramachandran-Diagramme am Alanin-Modellipeptid erscheinen aber etwas zu detailliert (obwohl dies auf größtes Interesse des Rezensenten stieß), wenn man berücksichtigt, daß bei anderen Themen nur sehr kurisorisch auf die Originalliteratur verwiesen wird (z. B. beim „anomeren Effekt“). Gut referiert sind dann die Abschnitte über das Problem mehrfacher Energieminima, allerdings kommen hier Moleküldynamik-Rechnungen etwas zu kurz.

F. A. L. Anet stellt in Kapitel 2 zunächst Definitionen und Konformationsnomenklatur in mittleren Ringen vor, be-

schreibt dann cyclische Kohlenwasserstoffe und behandelt anschließend die geometrischen Einschränkungen, die durch Sauerstoffatome teilweise in Verbindung mit (partiellen) Doppelbindungen zusätzlich in die Ringe eingebracht werden. Es folgt eine nach Ringgröße geordnete, soweit erkennbar vollständige Übersicht über O-Heterocyclen. Der allgemeine Teil ist systematisch aufgebaut, gut lesbar und sollte als Einführung auch zu den weiteren Teilen des Buches dienen.

N-Heterocyclen werden in Kapitel 3 von *R. W. Alder* und *J. M. White* in analoger Reihenfolge vorgestellt. Hier sind Abschnitte über transannulare Wechselwirkungen und bicyclische *N*-Heterocyclen hervorzuheben – die bevorzugten Arbeitsgebiete der Autoren. Die Konformationen von schwefelhaltigen cyclischen Verbindungen (*W. N. Setzer* und *R. S. Glass*, Kapitel 4) werden unter anderem in Verbindung mit Photoelektronenspektren diskutiert. Generell werden in den übrigen Kapiteln spektroskopische Methoden nur erwähnt und nicht im einzelnen beschrieben (Ausnahme Kapitel 6). Mittlere Ringe mit Phosphor (Kapitel 5 von *L. D. Quin*) sind weniger häufig anzutreffen und dürften ein weites Forschungsgebiet der Zukunft sein. Insbesondere wurden bisher noch wenige mittlere Ringe mit CPC-Einheiten synthetisiert.

In Kapitel 6 geben dann *V. J. Hruby* und *P. S. Hill* einen Überblick über cyclische Tri- und Tetrapeptide, Peptidantibiotika und Disulfid-Peptide. Hier wird ein methodischer Teil mit den Grundlagen der Analyse von Peptidkonformationen vorangestellt (NMR, CD, IR). Die Abgrenzung zu größeren Cyclopeptiden erscheint etwas willkürlich, da dort die gleichen Konformationsmerkmale auftreten, wenn man einmal von häufigeren *cis*-Amidbindungen und der Cyclol-Bildung in den kleinen Ringen absieht.

Damit legt der Herausgeber ein Buch vor, das ein heterogenes Gebiet unter dem Aspekt der Ringgröße so zusammenfaßt, daß trotz unterschiedlicher Autoren ein homogenes Bild der Konformationen in mittleren Ringen entsteht. Es ist eine Fülle von Informationen zusammengetragen, die durch direkte Literaturrecherche nicht leicht zu erhalten ist und aus verschiedenen Teilgebieten der Chemie stammt. Das Buch ist zum Nachschlagen jedem Chemiker zu empfehlen, der versucht, Reaktionen, Komplexierungen oder Umlagerungen konformativ zu steuern und dabei zwangsläufig mittlere Ringe einbezieht.

Martin Feigel [NB 1017]
Institut für Organische Chemie der
Universität Erlangen-Nürnberg

Activation Analysis with Charged Particles. (Reihe: Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry). Von *C. Vandecasteele*. Ellis Horwood/Halsted Press Limited, Chichester 1988. 171 S., geb. \$ 29.95. – ISBN 0-7458-0175-7/0-470-21204-7

Aktivierungsanalyse mit geladenen Teilchen (CPAA) – überwiegend mit Protonen, aber auch Deuteronen, Tritonen, Helium-3 und Helium-4 – ist im Gegensatz zur Aktivierungsanalyse mit Neutronen (NAA) bis heute in der Spurenanalyse der Elemente nur wenig eingeführt und besitzt auch keine Chance, eine universelle Routinemethode zu werden. Trotzdem vermag die sehr nachweisstarke CPAA die NAA und andere spurenanalytische Methoden bei speziellen Fragestellungen zu ergänzen. Ihre besondere Stärke und teilweise auch eindeutige Überlegenheit liegt bei der Bestimmung leichter Elemente wie z. B. H, Be, B, C, N und O bis in ppb-Konzentrationen vor allem in hochreinen Metallen und Halbleitern. Für die Bestimmung mittlerer und schwerer Ele-