

Die Kapitel 3–9 (414 Seiten) sind der umfangreichste und wertvollste Teil des Buches mit über 800 verarbeiteten Literaturzitaten. Sie geben eine knapp kommentierte, tabellarische Übersicht der chemischen Verschiebungen für ^{13}C -Kerne in Flavonoiden und Anthocyanidinen (Kapitel 3), Isoflavonoiden, Cumarinen, Pterocarpanoiden, Rotenoiden (Kapitel 4), Neoflavonoiden, Auronoiden, Homoisoflavonoiden (Kapitel 5), Flavonoid-Glycosiden (Kapitel 6), Chalconoiden (Kapitel 7), Flavanoiden und Flavanoid-Glycosiden (Kapitel 9). Der letzte Abschnitt gibt wertvolle Tips zur Unterscheidung der Flavonoid-Klassen, Erkennung funktioneller Gruppen und ihrer Position aufgrund typischer $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte. Daß durch Auswertung der Konturdiagramme zweidimensionaler Korrelationsexperimente wie CH-COSY und CH-COLOC auch mit wenig Substanz eine vollständige, exakte Strukturaufklärung gelingt, wird hier leider verschwiegen.

Die Literatur wird bis 1987 berücksichtigt. Allerdings ist die Darstellung häufig unübersichtlich, da die Formeln (meist ohne C-Bezeichnungen) weit weg von den Datentabellen stehen, so daß ein ständiges Blättern notwendig wird. Es wäre benutzerfreundlicher gewesen, die Verschiebungswerte direkt an den C-Atomen in den Formeln anzugeben. Mit käuflichen Text/Grafik-Programmen wäre dies zu realisieren gewesen. Dabei hätten auch die $\delta(^1\text{H})$ -Werte als komplementäre Parameter übersichtlich mit erfaßt werden können, zumal heute $\delta(^{13}\text{C})$ - und $\delta(^1\text{H})$ -Werte durch ein einziges Korrelationsexperiment (CH-COSY) rasch bestimmt werden können. Auch Hinweise auf den Nutzen der $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten bei der Identifizierung von Substitutionsmustern (S. 509f) wären sinnvoll gewesen.

Die Register (Subject und Compound Index) sind schlecht wiedergegebene 9-Nadel-Matrix-Ausdrucke. Im Compound Index hätte man besser nach Chemical Abstracts sortiert (Stammskelett, Substituenten). Schließlich sind die Formeln offensichtlich reproduzierte Handzeichnungen der Autoren. Solche technischen Unzulänglichkeiten passen nicht zum stattlichen Preis des Werkes. Insgesamt ist das Buch jedoch ein wertvolles Nachschlagewerk für alle, die sich mit der Identifizierung und Aufklärung der Struktur von Flavonoiden befassen.

Eberhard Breitmaier [NB 1066]
Institut für Organische Chemie
und Biochemie
Universität Bonn

Nitration. Methods and Mechanisms (Reihe: Organic Nitro Chemistry Series). Von G. A. Olah, R. Malhotra und S. C. Narang. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York 1989. XII, 330 S., geb. DM 145.00.– ISBN 3-527-26698-4/0-89573-144-4

Mit dem vorliegenden Buch ist der dritte Band der Reihe Organic Nitro Chemistry erschienen. Er befaßt sich ausschließlich mit Aspekten der Nitrierung in der Organischen Chemie und soll dem Leser wie die beiden früheren Bände der Serie (Nitrazoles und Nitrile Oxides, Nitrones und Nitronates in Organic Synthesis) einen breiten Überblick über das Gebiet geben. In vier Kapiteln werden die verschiedenen Aspekte der Nitrierung behandelt. Nach einer kurzen Einführung in Kapitel 1 (8 Seiten, 21 Literaturzitate) wenden sich die Autoren in Kapitel 2 (108 Seiten, 264 Literaturzitate) präparativen Aspekten der Nitrierung von Arenen zu. In großer Ausführlichkeit werden hier die zahlreichen Nitrierreagentien besprochen, und der Leser erhält einen guten Überblick. Die vielen Beispiele sind meistens in Tabellen-

form bei den entsprechenden Methoden präsentiert. Viel Platz haben die Autoren dabei den Nitrierungen mit Nitronium-Ionen eingeräumt. Leider werden die Beispiele dieses Abschnitts nicht so ausführlich dargestellt wie beispielsweise diejenigen der klassischen Nitrierung mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Mischung (Angabe der Isomerenverteilung). Des weiteren vermißt man bei einer derart ausführlichen Beschreibung auch eine Gegenüberstellung der wichtigsten Nitrierungsmethoden von Arenen anhand einiger ausgewählter Beispiele. Die beiden folgenden Abschnitte dieses Kapitels geben eine kurze Übersicht zu den radikalischen und nucleophilen Nitrierungen. Beide Methoden scheinen gemessen an ihrer Bedeutung (vor allem der nucleophilen Nitrierung) etwas lieblos behandelt. Störend fällt auch auf, daß im Literaturteil dieses Kapitels einige Patente zitiert sind, ohne einen Verweis auf das entsprechende Chem.-Abstr.-Zitat zu geben.

In Kapitel 3 (101 Seiten, 160 Literaturzitate) werden der Einteilung des vorangegangenen Kapitels folgend die Mechanismen der elektrophilen, radikalischen und nucleophilen Nitrierung von Arenen diskutiert. Dieser ebenfalls sehr ausführliche Abschnitt gibt dem Leser einen sehr guten Einblick in den aktuellen Wissensstand der Nitriermechanismen. Auch hier gilt das bereits zum Abschnitt über Reagentien und Methoden Gesagte: Die nucleophile Nitrierung ist im Vergleich zur elektrophilen etwas kurz geraten (zwei Seiten). Den Abschluß bildet ein Überblick über Nitrierungen von aliphatischen Verbindungen (92 Seiten, 269 Literaturzitate). Auch hier sind wieder viele Beispiele übersichtlich präsentiert. Das Buch schließt mit einem Autoren- und einem Sachregister, die keine Wünsche offen lassen.

Bei dem hohen Preis hätte man bessere Formelbilder erwartet. Trotzdem ist dieser dritte Band der Serie über die Chemie organischer Nitroverbindungen wie seine Vorgänger empfehlenswert.

Thomas Ziegler [NB 1060]
Institut für Organische Chemie
Biochemie und Isotopenforschung
der Universität Stuttgart

Nucleotide Analogues as Antiviral Agents (Reihe: ACS Symposium Series, Vol. 401). Herausgegeben von J. C. Martin. American Chemical Society, Washington, DC (USA) 1989. VIII, 190 S., geb. \$ 53.95. – ISBN 0-8412-1659-2

Dieses Buch ist eine Zusammenstellung von Vorträgen, die auf einem Symposium anläßlich der 196. Tagung der American Chemical Society im September 1988 gehalten wurden. Wie der Herausgeber in der Einführung anmerkt, haben die Anstrengungen auf dem Gebiet der Entwicklung von antiviralen Nucleosid- und Nucleotidanaloga als Antwort auf die AIDS-Epidemie in den letzten Jahren extrem stark zugenommen. Die meisten der bis jetzt verwendeten Nucleosidanaloga, von denen 3'-Azidothymidin und 9-(Hydroxyethoxymethyl)guanin (Acyclovir) die bedeutendsten sind, sind als 5'-Triphosphate wirksam. Diese Phosphorylierung verläuft über drei Stufen, wobei eine – wie beim Azidothymidin die Phosphorylierung vom 5'-Monophosphat zum Diphosphat – oft einen Engpaß darstellt. Es lag daher schon immer nahe zu versuchen, an Stelle von Nucleosidanaloga Nucleotidanaloga mit potentieller antiviraler Aktivität in die Zelle zu schleusen. Da eine der Barrieren der Aufnahme von Nucleotiden deren enzymatischer Abbau durch Enzyme in der Plasmamembran ist, werden nicht abbaubaren Phosphatanaloga besonders gute Chancen für die Aufnahme gegeben. Mehrere Kapitel des Buches behandeln deshalb

hauptsächlich die Erfahrungen mit den stabilen Phosphonatderivaten. In einzelnen Kapiteln werden aber auch andere Derivate, z. B. Nucleosid-5'-amine und -acetamide (Kapitel 7), -5'-sulfamate (Kapitel 9), Nucleotiddimere (Kapitel 11) und Oligonucleotide (Kapitel 12), behandelt.

Da dieses Buch eine Aneinanderreihung von Artikeln verschiedener Autoren ist, sind die Beiträge von unterschiedlicher Qualität. So sind einige mit unnötig ausgiebigen Tabellen (S. 10, 57, 60, 61 und 67) belastet, die es dem Leser schwer machen, das Wesentliche vom Unwesentlichen zu unterscheiden. Sehr oft ist auch das Fehlen von Verbindungsnamen unter deren Strukturformel – soweit diese angeführt sind – störend, da es eine schnelle Orientierung erschwert. Offensichtlich ist das Buch für Experten konzipiert, denen viele Abkürzungen selbstverständlich sind und denen z. B. klar ist, daß DHPG, das nicht im Register aufgeführt ist, mit Ganciclovir identisch ist. Wie das bei solchen Tagungsbänden oft der Fall ist, steht jeder Artikel für sich, und es wird kein Bezug auf Beiträge genommen, mit denen es Überschneidungen oder Ergänzungen gibt, so z. B. bei der Behandlung der Verbindungen Phosphonylmethoxyethyladenin (PMEA) und Phosphonylmethoxyethylguanin (PMEG) in den Beiträgen 4 und 5. Wohl um diesen Symposiumsband so preisgünstig wie möglich zu gestalten, ist der Text durchgehend sehr eng geschrieben, was das Buch nicht gerade leserfreundlich gemacht hat. Auch mutet es etwas seltsam an, daß im Register Eintragungen zu „Azidothymidin“ nicht nur unter diesem abgekürzten Namen, sondern auch unter „3'-Azido-2',3'-dideoxythymidin“ zu finden sind.

Neben den allgemeinen Betrachtungen gibt es einige, die für mich von besonderem Interesse waren, nicht zuletzt deshalb, weil sie für zukünftige Untersuchungen anregend sein sollten. So wird auf S. 80 und 85 darauf aufmerksam gemacht, daß Phosphonatderivate oft *in vivo* aktiver sind als *in vitro*. Leider wird das nicht weiter kommentiert. Ebenso ohne weitere Erklärung wird das interessante Ergebnis berichtet, daß einige Phosphonataalkylester ebenfalls antivirale Aktivität zeigen (S. 32).

Dieses Buch ist das erste seiner Art über antivirale Nucleotidanaloge. Obwohl keine der darin aufgeführten Substanzen bis jetzt als Arzneimittel zugelassen ist, wird aus der Lektüre doch klar, daß es sich dabei um eine Substanzklasse mit großem Potential handelt, deren weitere systematische Erforschung gerechtfertigt ist. Trotz der aufgezeigten Mängel bietet dieses Buch eine gute Grundlage für den Spezialisten.

Fritz Eckstein [NB 1053]
Max-Planck-Institut
für Experimentelle Medizin

Activation and Functionalization of Alkanes. Herausgegeben von C. L. Hill. Wiley, Chichester 1989. X, 372 S., geb. £ 39.30. – ISBN 0-471-60016-4

Alkane sind die am häufigsten vorkommenden organischen Verbindungen und deshalb ergiebige Quellen für chemische Rohprodukte. Die geringe Reaktivität und die Problematik der regioselektiven Umwandlung schränken jedoch ihren Nutzen für die Herstellung veredelter Produkte ein. Deshalb interessieren sich zunehmend Chemiker verschiedener Disziplinen für die CH-Funktionalisierung. Während noch 1980 nur wenige Arbeiten über das Thema veröffentlicht wurden, geht heute ihre Zahl in die Tausende. Dieses Buch konzentriert sich auf Untersuchungen von renommierten Metallorganikern, Organikern, Bioorganikern und -anorganikern, deren Ziel es ist, stabile Katalysatoren zu

entwickeln, um CH-Bindungen selektiv und mit hohem Umsatz zu funktionalisieren. Dabei werden Prinzip, Mechanismus und präparatives Potential der Reaktionen erläutert.

In Kapitel 1 (Historical Evolution of Homogeneous Alkane Activation Systems, 24 S., 66 Zitate) beschreibt A. E. Shilov die Oxidation von Methan mit Platinkomplexen, sowie die Entwicklung und das Verhalten von Eisenporphyrinen als Modelle für Cytochrom P-450-abhängige Monooxygenasen.

Kapitel 2 (Electrophilic Chemistry of Alkanes, 51 S., 114 Zitate) von G. A. Olah, O. Farooq und G. K. S. Prakash ist der Oxidation sekundärer und tertiärer CH-Bindungen in magischer Säure zu Carbokationen und deren Folgereaktionen gewidmet. In diesem Medium reagieren H_2O_2 und Ozon als Elektrophile mit Alkanen zu Ketonen; Chlor oder Brom ergeben mit sauren Katalysatoren Chloride und Bromide.

Die Kapitel 3–5 behandeln die Aktivierung von Alkanen durch drei metallorganische Systeme. Kapitel 3 (Some Recent Advances in Alkane Functionalization: Metal Phosphine Catalysts and Mercury Photosensitization, 30 S., 33 Zitate) von R. Crabtree beschreibt die thermische oder photochemische oxidative Addition von CH-Bindungen an Iridium-, Rhodium- und Rheniumkomplexe. Dies ist eine bemerkenswerte Reaktion, bei der die Stabilität des Katalysators allerdings noch gering ist. Die mehr zufällig gefundene photosensibilisierte Dehydrodimerisierung von Alkanen benutzt demgegenüber mit elementarem Quecksilber einen leistungsfähigen und robusten Katalysator für interessante präparative Anwendungen.

Kapitel 4 (Alkane Activation Processes by Cyclopentadienyl Complexes of Rhodium, Iridium and Related Species, 38 S., 61 Zitate) von W. D. Jones zeigt, daß bestimmte Übergangsmetall-Komplexe mit Alkanen in ähnlicher Reaktion, aber sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit reagieren. Sie addieren sich nach photochemischer Aktivierung, zum Teil bereits bei $-20^\circ C$, oxidativ an CH-Bindungen. Die mechanistischen Abläufe werden fundiert diskutiert.

In Kapitel 5 (Homogeneous Activation of Carbon-Hydrogen Bonds by High Valent Early d-Block Lanthanide and Actinide Metal Systems, 43 S., 128 Zitate) behandelt I. P. Rothwell α -, β - und γ -Wasserstoffabstraktionen aus Alkyl-, Amino-, Mercapto- und Alkoxyliganden der im Titel genannten d^0 -Übergangsmetalle.

Die Kapitel 6, 7 und teilweise 10 sprechen die Funktionalisierung von Alkanen durch Metalloporphyrine an. In Kapitel 6 (Alkane Functionalization by Cytochromes P-450 and by Model Systems Using O_2 or H_2O_2 , 20 S., 74 Zitate) von D. Mansuy und P. Battioni wird der Mechanismus der Cytochrom P-450-Hydroxylierung besprochen. Ausgehend vom Fe^{II} -Porphyrin entsteht durch Sauerstoff und Reduktion ein $Fe^{IV}=O$ -Porphyrin-Radikalkation, das sich in die CH-Bindung einschleibt. Dem schließen sich radikalische Folgereaktionen an, was aus der Beobachtung von Epimerisierungen und Umlagerungen geschlossen wird. In entsprechenden Fe-Porphyrinsystemen, die durch H_2O_2 , Hydroperoxide, Iodosoverbindungen oder, in der Ausbeute ungünstiger, durch Sauerstoff und Reduktionsmittel aktiviert werden, wird der Porphyrinring durch Chlorphenylsubstituenten vor oxidativer Selbstzerstörung zumindest teilweise geschützt. Damit lassen sich Olefine epoxidieren und Alkane wie Adamantan oder Cyclohexan hydroxylieren.

Im Kapitel 7 (Shape Selective Oxidation of Hydrocarbons, 20 S., 71 Zitate) zeigt K. Suslick, wie sich durch sterische Abschirmung des Porphyrins dessen Stabilität erhöhen läßt und außenstehende Methylengruppen in Kohlenwasserstoffen 2.3mal rascher als die innenstehenden oxidiert werden können. In mikroheterogenen und mikroporösen Systemen (d. h. in Vesikeln bzw. Zeolithen) läßt sich zwar mit