

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 Verbindungs-namen 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 Phosphonylmethoxyethyl-adenin (PMEA) und Phosphonylmethoxyethylguanin (PMEG) in den Beiträgen 4 und 5. Wohl um diesen Symposi-umsband 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 Nucleotidanaloga. 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 Alkoxy-liganden 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

zum Teil besserer Selektivität hydroxylieren, doch sind dabei die Produktisolierung schwieriger und der Katalysator nur für wenige Cyclen aktiv.

In Kapitel 8 (Catalytic Oxygenation of Unactivated CH-Bonds: Superior Oxo Transfer Catalysts and the Inorganic Metalloporphyrins, 30 S., 118 Zitate) zeigt C. L. Hill in einem Überblick, daß auf der Polyoxometallat-Struktur basierende Katalysatoren die Selektivität und Kontrollmöglichkeit homogener Katalysatoren mit der Stabilität von Metalloxiden vereinen. Die übergangsmetallsubstituierten Polyoxometallate, z. B. $[\text{MPW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ mit $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}$, sind um Größenordnungen stabiler als sterisch geschützte Metalloporphyrine.

Kapitel 9 (Selective Functionalization of Saturated Hydrocarbons by the "Gif"- and "Gif-Orsay"-System, 18 S., 36 Zitate) von D. H. R. Barton und N. Ozbalik beschreibt eindrucksvoll die Entwicklung des Gif-Systems, z. B. Gif IV: Pyridin, Eisessig, Eisen(II/III), Zink, O_2 , das mit bis zu 2000 Cyclen Adamantan bevorzugt an der Methylengruppe oxidiert oder im Cholestenon die Seitenkette zum Progesteron abbaut. Günstiger ist das Gif-Orsay-System, in dem Zink durch die Kathode und einen Mediator ersetzt ist und mit dem Cyclohexan in 49% Stromausbeute oxidiert wird. Mechanistisch läßt sich die CH_2 -Selektivität über intermediäre Metallcarben-Komplexe und deren oxidative Spaltung deuten.

Das letzte Kapitel (Alkane Oxidation Studies in Du Pont's Central Research Department, 55 S., 54 Zitate) von C. A. Tolman, J. D. Druliner, M. J. Nappa und N. Herron schildert die Aufklärung der Reaktionsschritte der industriellen Cyclohexan-Oxidation zu Cyclohexanol und Cyclohexanon. Durch Umsetzungen im Mikroreaktor und Computersimu-

lierung von über 150 ablaufenden Reaktionen wird der Prozeß optimiert. Mit Metalloporphyrinen in Zeolithen lassen sich – allerdings nur mit geringer Cyclenzahl – kleinere Kohlenwasserstoffe bevorzugt neben größeren oxidieren. Das völlig anorganische P-450-Modell Eisen/Palladium/Zeolith oxidiert mit Sauerstoff Octan selektiv in Gegenwart von Cyclohexan.

Das Buch wird seiner Intention, ein sich stürmisch entwickelndes, interdisziplinäres Gebiet kompakt und auf das Wesentliche beschränkt darzustellen, in vollem Umfang gerecht. Eine klare Gliederung des Textes, übersichtliche Tabellen und Formelbilder sowie ein umfangreiches Sachregister steigern seinen Gebrauchswert. Es ist jedem, der sich mit der Umwandlung nicht aktivierter CH-Bindungen befaßt oder dieses plant, wärmstens zu empfehlen.

Hans J. Schäfer [NB 1048]
Organisch-chemisches Institut
der Universität Münster

Berichtigung

In der Zuschrift „Synthese von (+)-Phyllanthocin über eine metallkatalysierte Cycloreduktion“ von B. M. Trost und E. D. Edstrom (*Angew. Chem.* 102 (1990) 541) wird die Synthese von racemischem Phyllanthocin beschrieben und nicht die von (+)-Phyllanthocin, wie irrtümlich im Titel und im Text angegeben.

Angewandte Chemie, Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1990

Printed in the Federal Republic of Germany

VCH Verlagsgesellschaft mbH

Pappelallee 3, D-6940 Weinheim

Telefon (06201) 602-0, Telex 465 516 vchwh d, Telefax (06201) 6023 28

Geschäftsführer: Hans Dirk Köhler

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. Peter Göllitz

Anzeigenleitung: Rainer J. Roth



Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung. – This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editor and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see 'Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List' of the CCC.

Beilagenhinweis: Dieser Ausgabe (Teilaufgabe) liegt eine Beilage des Georg Thieme Verlags, 7000 Stuttgart 30, bei.