

Peroxiden bestätigt. Seit Ende des letzten Jahrhunderts haben sich Chemiker intensiv mit dieser Verbindungsklasse beschäftigt. Daß Peroxide in vielen Fällen ideale Reagentien für die Synthese oxyfunktionalisierter Verbindungen sind, ihnen eine essentielle Rolle beim Metabolismus von Chemikalien zukommt und reaktive Peroxide bei ihrem thermischen oder photochemischen Zerfall oft außergewöhnliche Wege beschreiten, hat die Beschäftigung mit diesen Substanzen in den letzten Jahrzehnten noch weiter stimuliert. Einen erfolgreichen Versuch, diese unterschiedlichen Facetten zusammenzutragen und in ansprechender Form darzustellen, hat W. Ando unternommen.

Es ist ihm gelungen, für jedes Kapitel kompetente Autoren zu gewinnen und so einen Überblick über ein wichtiges Kapitel in der Chemie up to date (viele Literaturzitate aus den letzten fünf Jahren) vorzulegen. Alleine über Syntheseansätze zu dem oben erwähnten Qinghaosu wird in fünf Kapiteln berichtet. Der Aufbau des Buches ist jedoch phantasielos; so werden in den ersten zehn Teilen Stoffklassen besprochen und lediglich in den letzten fünf Kapiteln eine Einteilung nach Oxidationswegen vorgenommen. Damit findet man relativ schnell eine ausführliche Antwort auf eine spezielle Frage – ein themenübergreifender Ansatz, der auch den Nichtspezialisten an dieses Gebiet heranführen könnte, wurde offensichtlich nicht beabsichtigt.

Auf den ersten hundert Seiten geben Yamaguchi et al. einen ausgezeichneten Überblick über theoretische Aspekte organischer Peroxide. Die aktuellen Vorstellungen über die Sharpless-Epoxidierung sind genauso erwähnt wie die Arbeiten von Bernardi und Robb (1990, 1991) über die Singulett-Sauerstoff-Addition an Ethylen bzw. über den Zerfall von 1,2-Dioxetanen. Die Stoffklassen der Alkylhydroperoxide (Porter, Kapitel 2), Dialkyl- und Diacylperoxide (Matsugo und Saito bzw. Fujimori, Kapitel 3 und 7), Schwefel- und Phosphorperoxide (Kim, Kapitel 8) und Peroxsäuren sowie Peroxyester (Sawaki, Kapitel 9) werden lesenswert in vernünftiger Länge beschrieben, wobei auf die Anwendungen dieser Verbindungen in der Synthese besonderen Wert gelegt wurde. Überschneidungen sind immer dann festzustellen, wenn die Kapitelthemen nicht exakt definiert wurden. So werden unter der Überschrift Dialkylhydroperoxide auch viele Endoperoxide und deren Umwandlungen besprochen, die dann in dem gleichnamigen Kapitel 6 (Clennan und Foote) erneut auftauchen. Die wichtigen Arbeiten von Jelford über die Synthese von 1,2,4-Trioxanen und von Haynes über Kupfer(II)- und Eisen(III)-katalysierte Cyclisierungen von Alkylhydroperoxiden (beide Arbeiten auch im Zusammenhang mit der Synthese von Qinghaosu und Qinghaosu-Analoga) sind hier zu nennen. Dioxirane und Dioxetane werden von Adam et al. (Kapitel 4 und 5) in aller Kürze abgehandelt. Auf eine enzyklopädische Liste aller verfügbaren Daten über Reaktionen von Dioxiranen und Eigenschaften von Dioxetanen, Stoff genug für ein eigenes Buch, wurde dankenswerterweise verzichtet. Daß sich die Dioxiranchemie in einer explosionsartigen Entwicklungsphase befindet, geht aus dem Literaturverzeichnis hervor, das zur Hälfte Arbeiten aus den Jahren 1989–1992 enthält. Die Dioxetanchemie bewegt sich momentan in ruhigeren Gewässern, jedoch sind in letzter Zeit interessante Transformationen dieser hochreaktiven Peroxide gefunden worden. Polyoxyde, eine Klasse von Verbindungen, die der Chemiker eher unter „Exotika“ einordnet, werden von Plesničar (Kapitel 10) beschrieben. Sehr schön wird dabei dargestellt, wie diese Verbindungen langsam ihre Rolle als instabile Zwischenstufen oder Modelle für theoretische Betrachtungen verloren haben und auch in der Synthese eingesetzt werden. Triethylsilylhydrotrioxid (Corey, Posner) ist hier zu erwähnen, da diese Verbindung sowohl als Singulett-Sauerstoff-Quelle als auch direkt zur

(Per)oxyfunktionalisierung von C-C-Doppelbindungen oder Thioethern eingesetzt werden kann.

Mit vier Methoden zur Synthese von Peroxiden beschäftigen sich die Kapitel 11 bis 14. Den aktuellen Stand der Metall-katalysierten Oxidationsreaktionen beschreiben Modena et al., wobei biochemische Prozesse unerwähnt bleiben und nur sehr ungenügend auf die Anwendungen von Sharpless und Kagan zur enantioselektiven Epoxidation, *cis*-Hydroxylierung bzw. Thioether-Oxidation eingegangen wird. Die bei der photosensibilisierten Oxygenierung von Heteroatomen (Akasaka und Ando, Kapitel 12), der Ozonolyse (McCullough und Nojima, Kapitel 13) und der Reaktion von Superoxid (Nagano et al., Kapitel 14) gebildeten Peroxide verdienen aufgrund ihrer Strukturvielfalt besondere Aufmerksamkeit und werden erschöpfend behandelt. Spätestens an dieser Stelle muß man sich über das fehlende Kapitel „Peroxide durch Singulett-Sauerstoff-Reaktionen“ ärgern. Zwar wird den Heteroatom-Photooxygenierungen (dem Steckenpferd des Herausgebers) ein eigenes Kapitel gewidmet, die Photooxygenierung von Alkenen, Alkinen, Dienen etc. findet man jedoch nur bei den entsprechenden Stoffklassen erwähnt (zwangsläufig unvollständig). Hier gibt es natürlich Konkurrenzwerke wie das mittlerweile veraltete Buch von Murray (1979) oder die CRC-Sammlung von Frimer (1985), dennoch bleibt dieses Manko. Um einen Brückenschlag zur Biologie zu versuchen, wurde am Ende noch ein kurzer Beitrag (Niki, Kapitel 15) über Peroxide in biologischen Systemen angehängt.

Insgesamt ist das vorliegende Werk eine sehr nützliche Zusammenfassung des aktuellen Stands der Peroxidchemie und verdient trotz einiger Lücken eine weite Verbreitung. Die gute Aufmachung und die einheitlich gestalteten Zeichnungen sind weitere Pluspunkte.

Axel G. Griesbeck

Institut für Organische Chemie
der Universität Würzburg

Organic Photochemistry. A Comprehensive Treatment. (Reihe: Physical Chemistry Series.) Von W. Horspool und D. Armesto. Ellis Horwood, Prentice Hall, New York, 1992. XVI, 521 S., geb. 90.00 \$. – ISBN 0-13-639477-9

Als Herausgeber des Buches „Synthetic Organic Photochemistry“ (1984) und als Autor jährlich erscheinender Beiträge über die Photochemie von Carbonylverbindungen in der Reihe „Specialist Periodical Reports on Photochemistry“ der Royal Chemical Society ist W. Horspool sicherlich ein bewährter Experte in der Kenntnis Licht-induzierter Reaktionen organischer Moleküle und damit auch ein prädestinierter Verfasser eines Buches über organische Photochemie.

Das vorliegende Buch gliedert sich in sieben Kapitel: eine kurze allgemeine Einführung über elektronisch angeregte Moleküle; photochemisches Verhalten von Kohlenwasserstoffen; photochemische Umwandlungen von Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- und Halogen-funktionalisierten Molekülen und abschließend eine Übersicht über die wichtigsten experimentellen Aspekte bei der Durchführung photochemischer Reaktionen. Zweifelsohne ist es den Autoren gelungen, eine recht vollständige Übersicht über das Arsenal synthetisch nutzvoller Licht-induzierter Reaktionen organischer Moleküle zusammenzutragen. Damit kann dieses Buch allen Lesern empfohlen werden, die sich ein allgemeines Bild zu dieser Thematik machen möchten. Einige Druckfehler wie die Wiederholung eines ganzen Satzes (S. 234) oder eines Literaturzitates (S. 345) sind wohl unvermeidlich, genauso wie die doch relativ vielen Fehler in den Namen von Autoren

in den Literaturzitaten. Die deutschsprachigen Leser werden in der Literaturübersicht in der Einleitung den Photochemieband des „Houben-Weyl“ (IV 5a,b) vermissen.

Vom Verlag wird das Buch als ein „timely review...“ angepriesen; das, nämlich aktuell, ist es leider nicht ganz. Außer im Kapitel über stickstofforganische Verbindungen, das durch jüngste Zitate eigener Arbeiten der Autoren über Aza-di- π -methan-Umlagerungen teilweise aktualisiert wurde (5 Literaturhinweise von 1990 und später), kommt die relevante neueste Literatur deutlich zu kurz. Daß es durchaus möglich ist, in solchen Büchern die neueste Literatur zu berücksichtigen, zeigt J. Kopecky in seinem Buch „Organic Photochemistry“ (VCH 1992) ganz deutlich. Unabhängig von der verschiedenartigen Behandlung des Stoffes in den beiden Büchern und ohne auf den nennenswerten Preisunterschied einzugehen, ist allein dies für mich schon Grund genug, Studenten, die sich mit der Materie befassen wollen, uneingeschränkt nur das Buch von J. Kopecky empfehlen zu können.

Paul Margaretha
Institut für Organische Chemie
der Universität Hamburg

Human Protein Data. 1st Installment. Herausgegeben von A. Haeberli. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1992. XLV, ca. 450 S., Loseblattsammlung 275.00 DM, Subskriptionspreis 225.00 DM. – ISBN 3-527-28211-4/1-56081-110-2

Eine Sammelmappe über humane Proteine anzufangen, erscheint wohl den meisten von uns als unendliche Aufgabe, vergleichbar mit dem sich schnell steigernden Aufbau von Sequenzdatenbanken. Um so erfreulicher, daß A. Haeberli vor drei Jahren den Mut aufbrachte anzufangen und vor allem die Klugheit zeigte, die Aufgabe weitgehend zu delegieren: bisher 147 Proteine bei 167 Autoren. Jeder, der Lücken sieht und sich berufen fühlt, wird vom Autor ermuntert mitzumachen. So kann man sich vorstellen, daß auch die notwendige Fortsetzung und ebenso die fortlaufende Erneuerung des Loseblattordners (etwa 70 weitere Proteine pro Jahr sind geplant) gelingen kann. Die 147 Proteine der ersten Fassung sind vor allem Plasmaproteine, ergänzt durch Proteinhormone und -faktoren. Die Beschreibung ist konzentriert und knapp, allgemein verständlich und nicht zu speziell, für eine erste Sichtung durchaus vollständig genug. Wichtige Referenzen werden zur Vertiefung angeboten.

Die sich wiederholende klare Gliederung umfaßt Synonyme, Abkürzungen, Klassifikation z.B. nach EC-Nummer oder nach Serumelektrophorese, Kurzbeschreibung, strukturelle Merkmale, Molekulargewicht, Sedimentationskonstante, isoelektrischer Punkt, Extinktionskoeffizient, enzymatische Aktivität, Coenzyme/Cofaktoren, Substrate, Inhibitoren, biologische Funktion, physiologische und pathologische Rolle, Abbau, Genetik und Mutanten, biologische Halbwertszeit, Konzentration, Isolierung, Sequenz, Disulfide/SH-Gruppen. Die Struktur wird oft am Ende durch ein anschauliches Schema oder, falls bekannt, durch räumliche Graphiken und Bändermodelle plastisch gemacht. Bei dem Umfang der Liste ist es verständlich, daß oft noch nicht alle Einträge möglich sind. Dies spricht aber eher für Aktualität als für mangelnde Recherche. Angesichts der Kürze der ID-Codes von Proteinen in Sequenzdatenbanken wäre es kein Fehler gewesen, einen Querverweis z.B. zu PIR, SWISSPROT oder der Proteinstrukturdatenbank zu geben.

Es stellt sich die Frage: Warum ein wachsender Ordner im Regal und keine abrufbare Datenbank am Bildschirm? In

zehn Jahren mag die Antwort darauf anders lauten. Heute ist es noch so, daß weniger als 10 % der Biochemiker und Mediziner in der Nähe ihres Schreibtischs eine Computernetzverbindung zu einer zentralen externen Datenbank aufbauen können oder sich das Knowhow dazu aneignen wollen. Für die Bildschirm-Fans liegt dem Ordner aber auch jetzt schon die Diskette bei.

1990 wurden fünf DIN-A5-Ordner mit Enzymen, geordnet nach EC-Nummern, von der Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (GBF) in Braunschweig unter dem Namen „Enzyme Handbook“ herausgegeben. Die GBF-Mappen und die Sammlung „Human Protein Data“ sind wohl ähnlich in der Intention, aber etwas verschieden im Stil und bis jetzt kaum redundant, allein schon deshalb, weil das „Enzyme Handbook“ für die Enzyme alle bekannten Spender abzudecken versucht. Die Unterschiede dürften auch noch eine Weile bestehen bleiben, so daß beide Werke sich eher ergänzen als ersetzen.

Die Bedeutung der Sammlung menschlicher Proteine wird mit der Verwirklichung des „humanen Genomprojektes“ wachsen. Erst die Kombination der vielen zu erwartenden humanen DNA-Sequenzen mit einer Datenbank über die Genprodukte ergibt die praktisch verwertbare Verbesserung unseres Kenntnisstandes.

Emil Schiltz

Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Universität Freiburg

Cycloaddition Reactions in Carbohydrate Chemistry. (Reihe: ACS Symposium Series, Vol. 494, Reihenherausgeber: M. J. Comstock.) Herausgegeben von R. M. Giuliano. American Chemical Society, Washington DC, 1992. X, 181 S., geb. 49.95 \$. – ISBN 0-8412-2429-3

Wer denkt schon bei dem Begriff Kohlenhydrate an Cycloadditionen? Vermutlich werden dies wenige Chemiker sein, denn aus synthetischer Sicht werden Kohlenhydrate, wichtige Struktur- und Informationsmoleküle in biologischen Systemen, wohl eher mit Begriffen wie Glycosidierung, chiral pool und Schutzgruppenmanipulation assoziiert. Man kann also diesem Buch einen gewissen interdisziplinären Charakter nicht absprechen. In der Tat ergeben sich aus der Anwendung von Cycloadditionen interessante Aspekte für die Kohlenhydratchemie. Dasselbe gilt natürlich auch umgekehrt. Das Gebiet der Cycloadditionen ist selbst schon sehr breit, so daß in Kombination mit Kohlenhydraten die Zahl der Variationsmöglichkeiten noch weiter zunimmt. Schließlich können auch die Ziele sehr unterschiedlich sein: Kohlenhydrate können entweder als chirale Hilfsstoffe oder als Bausteine fungieren, d. h. in die eigentlichen Zielmoleküle inkorporiert werden.

All diese Gesichtspunkte sind in diesem Buch abgedeckt. Die einzelnen Beiträge, insgesamt sind es elf, basieren auf einem Symposium der American Chemical Society (ACS). Im einleitenden Kapitel gibt R. M. Giuliano eine Übersicht der Thematik. Zu jedem der Unterkapitel Diels-Alder-Reaktionen, Hetero-Diels-Alder-Reaktionen, Dipolare Cycloadditionen und Photochemische Reaktionen werden repräsentative Beispiele vorgestellt, in denen eine der Cycloadditionskomponenten aus einem Kohlenhydrat stammt. Einzelne Themen werden dann in den folgenden Kapiteln detailliert erörtert, wobei diese Beiträge den Charakter von Fortschrittsberichten haben. Mit der Verwendung von Dienophilen, abgeleitet von Kohlenhydraten, beschäftigt sich der Beitrag von R. W. Franck. Hier werden Cycloadditionen von elektronenarmen und elektronenreichen Dienophilen