

beschrieben. Ausgehend von Pyranosen stellen J. C. Lopez et al. α,β -ungesättigte Aldehyde und Diene her, die sie in Cycloadditionen einsetzen. Beispielsweise können diese α,β -ungesättigten Aldehyde als Dienophile fungieren, aber auch als Dienkomponente in Hetero-Diels-Alder-Reaktionen umgesetzt werden. Der Beitrag von M. Chmielewski beschreibt die Verwendung von Glycalen in $[2 + 2]$ -Cycloadditionen mit Isocyanaten. Die so erhaltenen Cycloaddukte dienen als Edukte für die Synthese von β -Lactam-Derivaten. Mit der Frage der Stereokontrolle bei der Cycloaddition von Cyclopentadien an α,β -ungesättigte Ester, die aus Aldopentosen hergestellt wurden, befaßt sich D. Horton. Nicht überraschend ist der Befund, daß die faciale Selektivität bei der Cycloaddition überwiegend vom allylischen Substituenten kontrolliert wird. Y. Leblanc beschreibt die Hetero-Diels-Alder-Reaktion von Glycalen mit Azodicarboxylaten. Durch diese Reaktion werden regiospezifisch heterocyclische Addukte erhalten, die eine direkte Glycosidierung mit Glycosylacceptoren ermöglichen. Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens konnte anhand der Synthese mehrerer komplexer 2-Amino-saccharide demonstriert werden. Im folgenden Kapitel beschreibt P. DeShong die Verwendung von Glycosylmanganpentacarbonyl-Komplexen zur Synthese von C-Glycosiden. Die Glycosylmangan Komplexe sind leicht aus Glycosylbromiden und Salzen des Manganpentacarbonyl-Anions zugänglich. Unter Einbeziehung von Insertionen lassen sich diese Komplexe auf vielfältige Weise zu C-Glycosiden umsetzen. Allerdings hat dieser sehr interessante Beitrag recht wenig mit dem Thema Cycloadditionen zu tun. Das nächste Kapitel fällt dagegen wieder eindeutig in diese Kategorie. P. Herzegh et al. beschreiben zum einen Hetero-Diels-Alder-Reaktionen von Thiocarbonylen, hergestellt aus Kohlenhydraten, mit 1,3-Dienen, wodurch chirale Thiopyran-Derivate entstehen. Darüber hinaus werden intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen vorgestellt, wobei die Kette, die Dien und Dienophil verbindet, aus einem Zucker stammt. Das Ergebnis sind hochfunktionalisierte Hexahydroindene und Octahydronaphthalene. Mit einem anderen Ziel, nämlich der Verwendung von Kohlenhydraten als chirale Hilfsreagentien, beschäftigt sich der Beitrag von H. Kunz. So können beispielsweise Acrylate, die aus Kohlenhydraten zugänglich sind, unter Lewis-Säure-Katalyse mit 1,3-Dienen in ausgezeichneten Selektivitäten zu den entsprechenden Cycloaddukten umgesetzt werden. Ebenso verläuft auch die Umsetzung von Iminen, die aus Glycosylaminen erhalten wurden, mit elektronenreichen Dienien hochselektiv. In all diesen Fällen scheint die Wahl der Pivaloyl-Schutzgruppe an den OH-Gruppen der Zucker entscheidend zu sein. Über den Effekt von Wasser als Lösungsmittel bei der Diels-Alder-Reaktion zwischen wasserlöslichen Dienien und elektronenarmen Dienophilen berichtet A. Lubineau. Als Diene finden z.B. 1,3-Butadienylether von ungeschützten Kohlenhydraten Verwendung. Diese Cycloadditionen verlaufen praktisch mit vollständiger *endo*-Selektivität und auch mit einer höheren Geschwindigkeit als in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln. Das letzte Kapitel schließlich ist den 1,3-dipolaren Cycloadditionen gewidmet: L. Fisera beschreibt Umsetzungen verschiedener Nitrone, die aus Zuckeraldehyden erhalten wurden, mit *N*-Arylmaleiminiden. Die 1,3-dipolaren Cycloadditionen hätten meines Erachtens stärker berücksichtigt werden können. Ein Gebiet, nämlich die Synthese von Kohlenhydraten (de-novo-Synthese) unter Einsatz von Cycloadditionen, fehlt sogar vollkommen. Vermutlich wurde es bewußt ausgespart, da es hierzu bereits einen Symposium-Band der ACS gibt.

Alles in allem bietet dieses Buch eine repräsentative Zusammenstellung über aktuelle Arbeiten auf dem Gebiet der Cycloadditionen von Kohlenhydraten. In jedem Kapitel wer-

den die stereochemischen Ergebnisse mit Hilfe entsprechender Übergangszustandsmodelle ausführlich diskutiert. Das Buch enthält sowohl ein Autoren- als auch ein Sachverzeichnis, so daß es sehr einfach ist, ein spezifisches Thema zu lokalisieren. Es macht aber auch Spaß, einfach durch das Buch zu blättern und die Abbildungen zu genießen. Die Konzeption des Buches bringt es zwangsläufig mit sich, daß sich die Themen der einzelnen Kapitel teilweise überschneiden. Mancher mag sich vielleicht auch an der Aufmachung etwas stören, da die einzelnen Autoren zum Teil unterschiedliche Schriftarten verwenden haben und auch die Zeilenabstände nicht einheitlich sind. Trotzdem ist dieses Buch für alle empfehlenswert, die sich mit Kohlenhydraten, Cycloadditionen oder generell mit stereoselektiven Synthesen beschäftigen. Es kann in vielerlei Hinsicht neue Impulse geben.

Martin E. Maier
Fakultät für Chemie
der Universität Konstanz

Sourcebook of Advanced Organic Laboratory Preparations.

Von S. R. Sandler und W. Karo. Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, New York, 1992. 332 S., Ringbuch, \$ 59.95. – ISBN 0-12-618 506-9

Vorlesungsbegleitende Praktika sind unverzichtbarer Bestandteil des Chemiestudiums – natürlich in erster Linie, weil sie die im späteren Beruf dringend benötigten praktischen Fähigkeiten schulen und das theoretische Ausbildungsziel wirksam unterstützen, aber auch, weil sie Erfolgserlebnisse vermitteln können, was Studenten motiviert, wenn es mal vorübergehend in einem Studienabschnitt nicht so läuft. Eine sorgfältige Auswahl gut erprobter Präparate ist also gefragt. Klappen die Präparate und tritt der Aha-Effekt ein, so ist der studentische Nutzer zufrieden; besteht außerdem die Möglichkeit zum Arbeiten im Halbmikro- oder gar Mikromaßstab, so ist es auch sein Betreuer. Von einem guten Praktikumsbuch erwartet man neben einem angemessenen theoretischen Vorspann auch Angaben über potentielle Gefahren beim Präparieren und warum nicht in Zukunft auch kurze Hinweise zur Abprodukentsorgung.

Für die Ausbildung im Fach Organische Chemie steht bekanntlich eine Reihe guter Praktikumsbücher zur Verfügung; man kann das vorliegende hier einreihen. Die beiden Autoren haben sich bereits zuvor mit sechs umfangreicheren Bänden ausgewählter Präparatevorschriften (*Organic Functional Group Preparations I, 1983; II, 1986; III, 1989* und *Polymer Syntheses I, 2. Aufl., 1992; II, 1977; III, 1980*) ausgewiesen. Hieraus wurde Bewährtes entnommen und in einem gut handhabbaren Ringbuch neu zusammengestellt. Die Präparate sind überwiegend auch zum Arbeiten im Halbmikromaßstab geeignet. Hervorzuheben ist, daß auch Polymerisationen integriert sind. Jedem der insgesamt 41 Abschnitte (Paraffinic/Aromatic Hydrocarbons, Olefins, Acetylenes, Alcohols/Phenols, Ethers/Oxides, Halides, Aldehydes, Ketones, Carboxylic Acids, Esters, Amides, Cyanates/Isocyanates/Thiocyanates/Isothiocyanates, Amines, Hydrazine Derivatives/Hydrazones/Hydrazides, Diazo and Diazonium Compounds, Nitro Compounds, Nitriles, Mercaptans/Sulfides/Disulfides, Sulfoxides, Sulfones, Sulfonic Acids, Allenes, Ortho Esters, Sulfites, Enamines, Ynamines, Ureas/Polyureas, Carbodiimides, *N*-Carbamates, *O*-Carbamates, Imines, Azides, Azo and Azoxy Compounds, Acetals/Ketals, Anhydrides, Monoalkyl Sulfates, Amidines, Imides, Oximes, Hydroxamic Acids und Polymer Preparations) ist eine kurze theoretische Erläuterung vorangestellt. Die 172 detailliert beschriebenen Präparatevorschriften stam-

men aus Originalarbeiten (mit Literaturhinweis); in Tabellen sind weitere Analogfälle unter Angabe der notwendigen Parameter und der Literatur aufgeführt. Auf Besonderheiten und eventuelle Gefahren weisen die Autoren gesondert hin. Vereinzelte Chemikalien wie das cancerogene Benzol als Substrat oder Lösungsmittel (Bedenklichkeit im Vorwort erwähnt) sollten in der nächsten Auflage von vornherein durch unbedenkliche Analoga ersetzt werden.

Das „Sourcebook of Advanced Organic Laboratory Preparations“ ist in bezug auf die Anforderungen an deutschen Hochschulen allerdings eher eine gute Basis für organisch-chemische Grundpraktika als ein Buch für Fortgeschrittene. Es eignet sich in erster Linie für die Studienrichtungen Chemie (einschließlich Lehramtskandidaten) und Pharmazie, und es kann, wie die Autoren hoffen, auch bei der präparativen Ausbildung in Industrielaboratorien gute Dienste leisten. Viele der gewählten Beispiele sind darüber hinaus für Kurspraktika von Nebenfächlern geeignet, da die Autoren offenbar neben dem methodischen Aspekt auch die zeitlichen Rahmenbedingungen mancher Praktika im Auge hatten. Wichtige Arbeitstechniken und -methoden der Organischen Chemie sind durch repräsentative Beispiele erläutert, zahlreiche Präparationen lassen eine Begleitung mit modernen analytischen Methoden zu. Leider fehlen aber einige traditionelle, gut erprobte Verfahren (z. B. bei Mercaptan- und Harnstoffsynthesen), und auch Beispiele für Naturstoffsynthesen sucht man vergeblich. Im Anhang des Buches sind sehr nützliche Hinweise und Begründungen zum Thema Laborprotokolle zu finden.

Der von den Autoren gewählte Leitfaden (Synthesen von Stoffklassen bzw. funktionellen Einheiten) ist altbewährt. Vielleicht kann bei der nächsten Auflage auch das zweite praktikable Ordnungsprinzip (Reaktionen der funktionellen Gruppen) etwas akzentuiert werden, z. B. durch ein entsprechendes Register anstelle des „Name Reaction Index“. Insgesamt ist das Buch von Sandler und Karo für organisch-chemische Praktika an Universitäten und Hochschulen gut geeignet und sollte zur Ergänzung des vorhandenen Bestandes angeschafft werden.

Ralf Miethchen

Lehrstuhl für Organische Chemie II
der Universität Rostock

Electron and Proton Transfer in Chemistry and Biology.

(Reihe: Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Vol. 78.) Herausgegeben von A. Müller, H. Ratajczak, W. Junge und E. Diemann. Elsevier, Amsterdam, 1992. XVI, 394 S., geb. 355.00 Hfl, 203.00 \$. – ISBN 0-444-88 862-4

Rudolph A. Marcus erhielt 1992 in Anerkennung seiner Arbeiten zur Theorie der Elektronenübertragung den Nobelpreis für Chemie. Da erscheint das vorliegende Buch über Elektronentransferreaktionen gerade zeitgemäß. Der knapp 400 Seiten starke (natürlich vor der Entscheidung des Nobel-Komitees konzipierte) Band stellt die Ergebnisse einer internationalen Tagung am Zentrum für Interdisziplinäre Forschung der Universität Bielefeld (19.–21. September 1990) vor.

Das Tagungsthema erstreckt sich von der Physikalischen, Anorganischen, (Metall)organischen Chemie über die Biochemie, Mikrobiologie und Biophysik bis hin zur Theoretischen Physik. Weitgefächert ist folglich die Reihe der Autoren, deren Herkunft und Intention sowie der Hintergrund potentieller Interessenten. Und entsprechend problematisch gestaltet sich die Aufgabe der Herausgeber, die Einzelbeiträge auszuwählen, zusammenzustellen und zu verbinden.

Ausgehend von einfachen Metall-Ionen und Komplexen (R. D. Cannon, B. Jézowska-Trzebiatowska et al., A. Vogler et al., W. Kaim, H. So et al.) werden über Membransysteme (M. Grätzel), Proteine (C. C. Moser et al., W. Haase et al., D. J. Lowe) bis hin zu vollständigen Mikroorganismen (A. Kröger et al.) immer komplexere Systeme besprochen, in denen Elektronentransfer stattfindet. Der gekoppelte Übergang von Elektronen und Protonen in biologischer Umgebung wird daran anschließend diskutiert (G. von Jagow et al., T. A. Link, E. Takahashi et al., E. K. Pistorius, W. Junge et al.). Die Thematik kehrt im Rahmen der Untersuchung von Protonentransfers über biologische (M. Gutman et al., C. Sandorfy) wieder zu „rein chemischen“ Reaktionen (H. Ratajczak, G. Zundel, H.-H. Limbach, D. Borgis, E. Kryachko) zurück.

Inhaltliche Schwerpunkte bilden dabei zunächst – neben den grundlegenden Reaktionsmechanismen inclusive einer sehr kurzen Einführung in das „Marcus-Hush-Paradigma“ – der thermische oder lichtinduzierte inter- oder intramolekulare Elektronentransfer sowie das Problem der Gemischtvalenz in Metall-Sauerstoff-Clustern. Durch spektroskopische Methoden, magnetische Messungen sowie Neutronenbeugung sind die Elementarprozesse an Modellsystemen detailliert zugänglich. Mit natürlichen und künstlichen Photosynthesesystemen folgt die Anwendung der Modelle. Die Sonnenenergiekonversion im „artificial leaf“ liefert mit erstaunlichem Wirkungsgrad elektrische Energie. Die Marcus-Gleichungen für die Geschwindigkeit des Elektronentransfers werden zur Analyse der Redoxreaktionen in bakteriellen Photosynthese-Zentren benutzt und führen zu Schlußfolgerungen über die räumliche Anordnung der Redoxzentren im Protein. Mit der magnetischen Wechselwirkung der Metallzentren in Metalloproteinen wird ein weiterer Aspekt biochemischer Elektronenübergänge charakterisiert. Das Auftreten von sukzessiven oder konzentrierten Mehrelektronenübergängen (wobei im letzteren Fall die äußerst reaktiven radikalischen Zwischenstufen vermieden werden) bei der Stickstoff-Fixierung und analogen Reaktionen wird ebenso diskutiert wie schließlich der enzymgesteuerte Elektronenfluß im bakteriellen System *Wolinella succinogenes*.

Redoxreaktionen sind eng mit der Aufnahme oder Abgabe von Protonen verbunden. Dieser Aspekt wird für biochemische Reaktionswege an den Beispielen der Chinoloxidation, der Chinonreduktion, der Wasseroxidation und der Adenosintriphosphat-Bildung in der Atmungskette und der Photosynthese diskutiert. Im folgenden werden die Diffusion von Protonen im Innern von Apomyoglobin und ihre Reaktion mit dem Schiff-Basen-Chromophor in Rhodopsin besprochen. Die Wasserstoffbrückenbindung und ihre Auswirkungen auf den Protonentransport in flüssiger (Amin/Halogenwasserstoff- und Phenol/Amin-Komplexe in aprotischen Lösungsmitteln) und fester Phase sowie in organischen Gläsern werden am Schluß des Bandes zunächst an niedermolekularen Modellsystemen und dann aus theoretischem Blickwinkel betrachtet.

Im Buch wird die gesamte Spannweite von theoretischen Untersuchungen (Solitonenmodell des Protonentransfers, Kryachko) bis hin zur praktischen Anwendung (Sonnenenergiekonversion, Grätzel) geboten; es wird also seinem Titel und den im Vorwort geweckten Erwartungen gerecht. Dabei wären sicherlich auch andere Schwerpunktsetzungen möglich gewesen. So sucht man Hinweise auf elektrochemische Reaktionen nahezu vergebens, obwohl diese in manchen Fällen gute Modellsysteme für gekoppelte – auch biologisch relevante – Elektronen- und Protonentransfers sind. Die Auswahl für einen solchen Band wird jedoch immer subjektiv sein und die Interessen der Tagungsteilnehmer und -organisatoren widerspiegeln. Schwerer scheint mir zu wie-