

werken. Sie beschäftigen sich unter anderem mit Metachromasie von Farbe/Polyelektrolyt-Lösungen, intermolekularer Assoziation von Polymeren in Wasser, photochemischen und Zersetzungreaktionen in Polymeren und Polymer-Monomer-Wechselwirkungen. Interessante Anwendungen von PALS-Messungen (PALS = positron annihilation lifetime spectroscopy) zur Untersuchung der Änderung des In-situ-Freien-Volumens in polymeren Netzwerken werden präsentiert.

Die Kombination zweier oder mehrerer experimenteller Techniken (z. B. FTIR und photoakustische Messungen, Differential-Thermoanalyse und thermogravimetrische Analyse) wird im Kapitel über Spektroskopie und thermisch induzierte Prozesse in Polymeren in vier Beiträgen beschrieben.

Im Kapitel über Polymeranalytik und Oberflächenmodifikationen werden Methoden der Oberflächenanalytik besprochen wie SPI-SALI (single-photon ionization surface analysis by laser ionization), SIRIS (sputter-initiated resonance ionization spectroscopy), SARISA (surface analysis by laser ionization of sputtered atoms) und RF (pulsed radio-frequency plasma discharge). Anwendungen dieser Methoden auf z. B. anorganische Polymersynthese und polymere Oberflächen werden diskutiert. Interessant ist auch die Molekulargewichtsbestimmung organischer Verbindungen mit K^+ IDS (K^+ ionization of desorbed species).

Der Band ist zweifellos eine Fundgrube für den Spezialisten, er ist aber auch dem an Infrarot-Spektroskopie interessierten Leser zu empfehlen.

Werner Wenig
Laboratorium für Angewandte Physik
der Universität-Gesamthochschule
Duisburg

Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules. Von L. S. Hegedus. University Science Books, Mill Valley, CA (USA), 1994. 358 S., Broschur 27.95 £. — ISBN 0-935702-28-8

Die Verwendung von Übergangsmetallen hat in vielfältiger Hinsicht die organische Synthese revolutioniert. So können mit Übergangsmetallverbindungen häufig Transformationen durchgeführt werden, die andernfalls schlichtweg als „unmöglich“ zu klassifizieren wären; zudem basiert das moderne Arsenal des präparativ arbeitenden Chemikers gerade hinsichtlich chemo-, regio- und stereoselektiver Methoden zu einem hohen Anteil auf übergangsmetallassistierten Reaktionen,

die aus der heutigen Synthesechemie nicht mehr wegzudenken sind. Diesem Fakt hat bereits der Teil III (Applications to Organic Synthesis) des Buches von J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton und R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2. Aufl., University Science Books, Mill Valley, CA (USA), 1987, in exzellenter Weise Rechnung getragen. Da die Entwicklung synthetisch relevanter metallorganischer Prozesse auch in den letzten Jahren stürmisch fortgeschritten ist und viele neue Anwendungen von Übergangsmetallassistierten Reaktionen zur Synthese von Komplexen organischer Moleküle publiziert wurden, ist ein Update des genannten Buchteils höchst willkommen.

L. S. Hegedus präsentiert diese aktualisierte Übersicht (Berücksichtigung der Literatur bis Januar 1993) im Rahmen der bewährten Gliederung der Kapitel 13–20 des Collman/Hegedus/Norton/Finke. Zwei vorgeschaltete kurze Kapitel (45 Seiten) über Formalismen/Bindungsverhältnisse und metallorganische Reaktionsmechanismen geben didaktisch gut strukturiert das notwendigste Rüstzeug zum Verständnis der folgenden synthetischen Anwendungen. Kapitel 3 (Übergangsmetallhydride) befaßt sich in erster Linie mit der homogenen Hydrierung, wobei nun auch die enantioselektive Reduktion mit Ruthenium-BINAP-Katalysatoren behandelt wird. Im stark überarbeiteten (über 100 neue Referenzen) Kapitel 4 (Komplexe mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung) erhält der Leser einen guten Einblick in die moderne Organokupferchemie und in die faszinierenden synthetischen Möglichkeiten, die heute durch palladiumkatalysierte Prozesse wie Enin-Cycloisomerisierung, Kreuzkupplung und Heck-Reaktion geboten werden. Neu aufgenommen wurde hier zudem ein Abschnitt über (hauptsächlich zirconium-assistierte) reduktive Cyclodimerisierungen von Alkenen und Alkinen. Kapitel 5 (Carbonylkomplexe) entspricht in den Abschnitten über Kupplungsreaktionen, Carbonylierungen und Decarbonylierungen weitgehend dem Collman/Hegedus/Norton/Finke, enthält aber darüber hinaus jüngere Nutzungen chiraler nicht-racemischer Metallacylenolate. Demgegenüber bietet Kapitel 6 (Carbenkomplexe) nahezu ausschließlich aktuelle Bei-

spiele für die mannigfaltigen Anwendungen elektrophiler und nucleophiler Übergangsmetall-Carbenkomplexe in der organischen Synthese (über 100 neue Referenzen). Cyclopropanierungen, Dötz-Reaktion, photochemische Erzeugung und Folgereaktionen von Ketenkomplexen werden ebenso wie metallkatalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen unter Insertion in C-H- und X-H-Bindungen oder Ylidbildung ausführlich besprochen. Ein kurzer Abschnitt über Carbonyl-olefinierungen mit Carbenkomplexen des Schrock-Typs beschließt dieses Kapitel. Auch Kapitel 7 (Alken-, Dien- und Diensylkomplexe) nimmt Bezug auf eine Vielzahl neuer Referenzen. Nach einer eingehenden Behandlung des palladium(II)-assistenten Angriffs von O-, N- und C-Nucleophilen auf Alkene inklusive cyclisierungsinduzierter Umlagerungen werden als weitere Schwerpunkte der Schutz von Alkenen und 1,3-Dienen mit Eisenkomplexen sowie regio- und stereoselektive C-C-Verknüpfungen durch nucleophilen Angriff auf Molybdändien- und vor allem Eisendienylkomplexe diskutiert.

Kapitel 8 (Alkinkomplexe) beschreibt im Zusammenhang mit der Nutzung von Cobaltkomplexen zum Schutz der Alkinfunktion neuere Anwendungen der Nicholas-Reaktion und geht anschließend anhand aktueller Beispiele näher auf die Pauson-Khand-Reaktion ein. Cobaltkatalysierte Cyclooligomerisierungen von Alkinen sind ein weiteres zentrales Thema dieses Kapitels, das mit einem völlig neuen Abschnitt über Zirconiumdehydrobenzolkomplexe endet. Die Telomerisierung von 1,3-Dienen leitet Kapitel 9 (η^3 -Allylkomplexe) ein, wobei jüngere intramolekulare palladium-, eisen- und nickelkatalysierte Prozesse besonders hervorgehoben werden. Regio- und stereoselektive Umsetzungen von π -Allylpalladiumkomplexen mit C-, N- und O-Nucleophilen sowie ihre Reduktion zu Olefinen und ihre Eliminierung zu 1,3-Dienen stehen im Mittelpunkt des folgenden großen Abschnitts über palladiumkatalysierte Reaktionen allylischer Substrate. Auch allylische Alkylierungen mit Vinyl- oder Arylzinnverbindungen, Palladium-En-Reaktionen und hierauf aufbauende Kaskaden sowie die formalen [3+2]-Cycloadditionen über Trimethylenmethanintermediate werden hier auf der Basis einer Fülle neuer Referenzen beleuchtet. Mit einem Überblick über andere η^3 -Allylmetallkomplexe (Mo, W, Fe, Co und vor allem Ni) wird dieses Kapitel abgerundet. Kapitel 10 (Arenkomplexe) bietet mit der Schildierung nucleophiler Substitutionen von Arylhalogeniden, regio- und stereoselektiver Additionen von C-Nucleophilen samt

Eine von H.-G. Schmalz et al. aktualisierte und ergänzte deutsche Übersetzung erscheint im April bei VCH unter dem Titel „Organische Synthese mit Übergangsmetallen“ zum Preis von DM 68,—.

möglicher Folgereaktionen, Ringlithierung und Aktivierung der benzylichen Position eine aktuelle Bestandsaufnahme der synthetischen Nutzung von Aren-chromtricarbonylkomplexen. Auch am Ende dieses Kapitels wird kurz auf einen möglichen Einsatz alternativer, in diesem Zusammenhang bislang weniger untersuchter Metalle (Fe, Ru, Mn) hingewiesen.

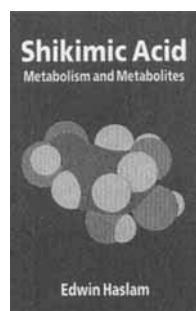
Dem Autor ist mit dieser aktualisierten Übersicht zu synthetisch relevanten übergangsmetallassistierten Methoden ein höchst inspirierendes, eigenständiges Buch gelungen, das sich durch eine sorgfältige Auswahl der Beispiele, hervorragend aufgebauten Abbildungen und prägnante Erläuterungen auszeichnet. Vermutlich bedingt durch die dem Collman/Hegedus/Norton/Finke (siehe S. 6) zugrundeliegende Beschränkung auf Reaktionen von Verbindungen mit Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung bleiben die immens wichtigen katalytischen Epoxidierungen und Dihydroxylierungen leider ausgespart. Trotz dieser Einschränkung setzt dieses Buch, das als Grundlage für eine einsemestrige Vorlesung im Fortgeschrittenenstudium sowie als Überblick für praktizierende Chemiker konzipiert wurde, hinsichtlich der behandelten Thematik neue Maßstäbe und kann fortgeschrittenen Studenten ebenso wie allen synthetisch interessierten Chemikern in Hochschule und Industrie mit Nachdruck empfohlen werden.

Peter Metz

Organisch-chemisches Institut
der Universität Münster

Shikimic Acid. Metabolism and Metabolites. Von E. Haslam. Wiley, Chichester, 1993. 387 S., geb. 75.00 £. – ISBN 0-471-93999-4

Die Shikimic Säure ist das Symbol eines der erstaunlichsten und facettenreichsten Stoffwechselwege der Natur, des Aren-Metabolismus, der hauptsächlich in Pflanzen, aber auch in Mikroorganismen und Pilzen verbreitet ist. Sein Nicht-(mehr)vorkommen in Säugetieren ist Grund für die weltweite Erforschung: Hier öffnen sich Wege, selektive Inhibitoren zu entwickeln, die als Herbizide, als antifungisch oder antibakteriell wirksame Arzneimittel von Nutzen sein könnten. Das Herbizid Glyphosat als Inhibitor eines der Enzyme des Shikimisäureweges ist



solch ein Beispiel. Über diesen wichtigen Anwendungsaspekt von Biosynthesestudien hinaus erhebt Haslams Buch den Anspruch, weit mehr zu bieten als nur einen Überblick über die Fortschritte bei der Erforschung des Shikimisäureweges in den letzten 20 Jahren. Die neuen Ergebnisse berühren Fragen der fesselnden Thematik der molekularen Evolution, sind geradezu eine Goldmine der Enzymologie und zeigen Anwendungsbeispiele modernster organischer Synthese.

Das Buch ist didaktisch sinnvoll in fünf Kapitel untergliedert worden, die dem Leser einen gezielten Einstieg in die Teilbereiche des Shikimisäureweges ermöglichen. Kapitel 1 enthält eine kurze Einleitung und gibt einen allgemeinen Überblick. Hier sind auch evolutionäre Aspekte angeschnitten (metabolische Energiebilanzen, die multifunktionellen Enzyme; daraus sich ableitende Gründe, die vielleicht Ursache für das „Aussterben“ des Shikimisäureweges der Arene bei Säugetieren sein könnten), und es wird auf die Entwicklung der angewandten Methoden eingegangen (Gentechnik, organische Synthese). Kapitel 2 behandelt die Chemie (Isolierung, Derivatisierung und Synthese) der Ausgangs- und Zwischenprodukte des allgemeinen Shikimisäureweges, d. h. bis hin zur Chorisminsäure, bei der die meisten Verzweigungen stattfinden. Verschiedenste Ansätze zur Synthese wichtiger Zwischenstufen wie der Shikimisäure selbst oder der Chorisminsäure werden verglichen und verständnisvoll kommentiert. Kapitel 3 informiert über ungewöhnliche Enzyme und die Enzymatik des allgemeinen Shikimisäureweges (bis zur Chorisminsäure), wo sich in den letzten 20 Jahren ein immenser Fortschritt ergeben hat. Hier findet sich auch ein Unterkapitel über den schon erwähnten 5-Enoylpyruvylshikimisäure-3-phosphatsynthase-Inhibitor Glyphosat, die herbizide Komponente des momentan kommerziell wichtigsten Unkrautvernichtungsmittels „Roundup“. Die folgenden beiden umfangreichsten Kapitel beschäftigen sich mit den Schritten nach der Chorisminsäure, den dort beginnenden Biosynthesewege, nebst den dazugehörigen Enzymen, den Produkten etc. Kapitel 4 hat dabei die allgemein vor kommenden Primärmetaboliten und die zugehörigen Enzyme im Visier, insbesondere die fünf Schlüsselenzyme, die die wichtigsten Verzweigungen des Shikimisäureweges von der Chorisminsäure aus einleiten (Chorismatmutase, Anthranilate synthase, *p*-Hydroxybenzoatsynthase, Isochorismatsynthase und *p*-Aminobenzoatsynthase). Auf diesen Wegen entstehende Produkte, essentiell wichtige Primärmeta-

bolite für die produzierenden Organismen, sind die aromatischen Aminosäuren (z.B. Phenylalanin, Tryptophan), die Benzo- und Naphthoisoquinolone (z.B. Ubichinon, Vitamin K) und die Folsäure-Coenzyme. Auch weitere Enzyme sowie der Metabolismus der aromatischen Produkte, z.B. der Lignin-Stoffwechsel in Pflanzen und der Abbau aromatischer Aminosäuren in Säugetieren, werden hier behandelt. Kapitel 5 ergänzt dazu die Wege zu den Sekundärmetaboliten, also hin zu individuell von ganz bestimmten Organismen hergestellten „Chemikalien“. Zur Untergliederung dieses weiten Feldes wurden die produzierenden Organismen zu Hilfe genommen, d.h. ein Unterkapitel befasst sich mit Produkten von Mikroorganismen, ein anderes mit pflanzlichen Produkten. Hier gibt es auch ein einführendes Unterkapitel, das den historisch geprägten, oft didaktisch sinnvollen, aber nicht klar abgegrenzten und auch irreführenden Begriff Sekundärmetabolismus erläutert. Wichtige Naturstoffe wie Antibiotika, Mycotoxine, Alkaloide und Flavonoide sind die Produkte dieser meist auf einer späten Zwischenstufe abzweigenden speziellen Seitenwege des Shikimisäure-Biosyntheseweges. Als Addendum gibt es noch eine Liste der nach Fertigstellung des Manuskripts erschienenen Literatur, unterteilt in Chemie/Synthese, Enzymatik und Biosynthese, was dem Leser weiteren Einstieg in die neueste Originalliteratur (bis 1993!) ermöglicht.

„Shikimic Acid“ ist in einem verständlichen, begeisternden Stil geschrieben. Gelegentliche Zitate (z.B. aus der Bibel, von Oscar Wilde, insbesondere aber von früh in die Thematik involvierten Forschern), Ausflüge in die Geschichte etlicher zum Shikimisäureweg gehöriger Verbindungen und der unglaubliche Überblick des Autors über die verschiedensten Bereiche der Naturstoffchemie bereiten Lesevergnügen. Hier werden in einer eleganten und faszinierenden Weise immer neue Facetten der Naturstoffchemie beleuchtet. Daraus wäre es kleinkariert, kleinere Druckfehler und Fehler in den Abbildungen aufzuzählen. Es ist schade, daß dieses exzellente Buch für viele Studenten zu teuer ist, denn hier ist es selten gut gelungen, einen umfassenden Überblick über ein aktuelles Gebiet der Bioorganischen Chemie mit einer unterhaltsamen Geschichte zu vereinigen. Das Buch bietet Stoff für Vorlesungen und ist als aktuelles Nachschlagewerk jedem zu empfehlen, der Naturstoffchemie lehrt oder auf diesem Gebiet forscht.

Jürgen Rohr

Institut für Organische Chemie
der Universität Göttingen