

fruchtbare und vitale Gebiet nicht immer angemessene Beachtung. In den achtziger Jahren erschienen nur wenige neue Lehrbücher über die Chemie von Heterocyclen, und das Interesse verlagerte sich auf Synthesemethodik, retrosynthetische Analyse und neu entstandene Gebiete wie die molekulare Erkennung. Die zentrale Bedeutung der Heterocyclenchemie ist jedoch geblieben und wird nun zunehmend erkannt. Nachschlagewerke wie Katritzky's *Advances in Heterocyclic Chemistry* und *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* erscheinen bereits regelmäßig – hinzugekommen sind aber noch neue Reihen wie *Progress in Heterocyclic Chemistry* (Pergamon) und *Advances in Nitrogen Heterocycles* (JAI Press). Auch die zweite Auflage von *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Pergamon) wird sich in Kürze als aktuelle und maßgebliche Veröffentlichung erweisen. Bei den Lehrbüchern erschien 1994 die längst fällige 3. Auflage des hervorragenden Werks *Heterocyclic Chemistry* von Joule, Smith und Mills, und 1997 ist auch die 3. Auflage von Gilchrist's ausgezeichnetem Buch *Heterocyclic Chemistry* zu erwarten.

Eicher und Hauptmann bieten ein alternatives Lehrbuch mit dem Titel *The Chemistry of Heterocycles* an. Schon 1994 erschien die deutschsprachige Ausgabe und nun ist auch die englische Übersetzung erhältlich. Sie gehen das Thema ausgesprochen traditionell an, indem sie die verschiedenen Familien der Heterocyclen gründlich und logisch durcharbeiten. Formal besteht das Buch aus neun Kapiteln, obwohl Kapitel eins nur eine kurze Einführung und Kapitel neun lediglich eine dreiseitige Zusammenfassung des Quellenmaterials ist. Die Kapitel drei und vier behandeln kurz die drei- bzw. viergliedrigen Ringsysteme. Die kleinen Ringsysteme werden angemessen detailliert, aber nicht eingehend beschrieben. In den Kapiteln fünf und sechs, die mehr als 80% des Buchs einnehmen, werden fünf- und sechsgliedrige Ringsysteme wesentlich detaillierter behandelt. Den Siebenringen steht ein eigenes kurzes Kapitel zur Verfügung, während sich Kapitel acht mit größeren Heterocyclen beschäftigt.

Die einzelnen Kapitel sind gegliedert und nochmals in mehrere Abschnitte unterteilt. So beginnt Kapitel fünf mit elf Seiten über Synthese und Eigenschaften von Furanen, an die sich kürzere Abschnitte über Benzo[b]furane, Benzo[c]furane, Dibenzofurane und Tetrahydrofurane anschließen. Das Kapitel setzt sich mit Thiophenen, Pyrrolen und verwandten Verbindungen fort und geht dann zu Ringsystemen mit mehreren Heteroatomen über. Der Hauptschwer-

punkt liegt auf den heteroaromatischen Verbindungen, obwohl reduzierte Verbindungen nur oberflächlich behandelt werden. Jedes heterocyclische System wird in bis zu fünf Unterabschnitten, A–E, beschrieben. In Abschnitt A werden zunächst Struktur und spektroskopischen Eigenschaften der Heterocyclen in Zusammenhang gebracht. Ein Vorteil dieser Darstellungsweise ist, daß die spektroskopischen Daten für die Grundstrukturen (UV/VIS, ^1H -, ^{13}C -NMR usw.) angegeben sind, die dem Leser nützliche Vergleiche zwischen verschiedenen heterocyclischen Ringsystemen gestatten. Es folgt eine Beschreibung der chemischen Eigenschaften/Reaktionen (Abschnitt B) und der üblichen Synthesemethoden/Ringsynthesen (Abschnitt C) für den jeweiligen Heterocyclen. In Abschnitt D werden in relevanten Fällen wichtige Derivate, industrielle Anwendungen und natürliche Vorkommen beschrieben. Abschnitt E behandelt schließlich Verwendungsmöglichkeiten eines gegebenen heterocyclischen Systems als Synthesebaustein oder Hilfsgruppe in der organischen Synthese und versucht damit, die Lücke zum Hauptzweig Organische Chemie zu überbrücken.

Kapitel acht beschreibt Heterocyclen mit 8-gliedrigen oder größeren Ringsystemen, obwohl zwei Drittel dieses 15-seitigen Kapitels den Porphyrinen und verwandten Verbindungen wie Phthalocyaninen gewidmet sind. Da dieses Gebiet dem Rezensenten besonders vertraut ist, wurde es vielleicht genauer geprüft als es andere Leser getan hätten. Der Stoff wurde zwar klar dargelegt, hinterließ bei mir aber das Gefühl, daß dieser Abschnitt fast genauso auch 25 Jahre früher hätte geschrieben werden können. Er enthält nur wenige neue Entwicklungen der Porphyrinchemie, obwohl fairerweise gesagt werden muß, daß am Ende dieses Abschnitts mehrere Beispiele neuerer „Porphyrinanaloga“ aus den Werk von Franck und Vogel aufgenommen sind. Eine weitere Diskussion der Aromatizität in Porphyrinoidverbindungen hätte dazu beitragen können, diesen Stoff in das übrige Lehrbuch einzugliedern.

Insgesamt ist *The Chemistry of Heterocycles* ein richtungsweisendes und wertvolles Werk. Jedes Kapitel enthält eine Auswahl sachdienlicher Referenzen, die zwar keineswegs erschöpfend sind, aber eher die neuere Literatur berücksichtigen als dem Leser eine lange Liste alter Zitate zuzumuten, die anderswo leicht zugänglich sind. Durch den stark gegliederten Aufbau, den die Autoren verwenden, läßt sich *The Chemistry of Heterocycles* besonders leicht als Nachschlagewerk nutzen,

allerdings ist dadurch der Text weniger flüssig und die Lesbarkeit etwas beeinträchtigt. Dennoch ist es ein ausgezeichnetes und verhältnismäßig preisgünstiges Buch, das in das Bücherregal jedes Organikers mit Interesse an heterocyclischen Verbindungen gehört.

Timothy D. Lash
Illinois State University
Normal, IL (USA)

Hypervalent Iodine in Organic Synthesis. Von A. Varvoglis. Academic Press, San Diego, 1996. 223 S., geb. 55.00 £.—ISBN 0-12-714975-9

Seit mehr als 15 Jahren erlebt die Chemie von Verbindungen mit hypervalentem Iod (Oxidationszahlen +3 und +5) eine Renaissance, die zu einer explosionsartigen Zunahme von Publikationen auf diesem Gebiet geführt hat. Diese Entwicklung wurde besonders durch die Bereitstellung diverser neuer Reagentien dieser Klasse begünstigt, die zum Teil einzigartige chemische Eigenschaften haben. Allerdings konnten die hypervalenten Iodverbindungen von wenigen Ausnahmen wie dem Dess-Martin-Reagens abgesehen, ihren Ruf als Spezialchemikalien noch nicht ablegen.

Angesichts eines Potpourries von Übersichten und Monographien, die in den letzten Jahren zu diesem Thema erschienen sind, stellt sich die Frage, ob ein weiteres Buch noch vonnöten ist. Die Antwort lautet: Ja! Denn bedingt durch die Vorgaben, die an die von Academic Press aufgelegte Serie *Best Synthetic Methods*, zu der auch dieses Buch gehört, gestellt sind, ist hier ein Werk entstanden, das die Chemie der hypervalenten Iodverbindungen mit Blick auf die Reagentien beschreibt. In gekonnter Weise macht der Autor diese wegen ihrer vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten zunächst etwas unübersichtlich anmutende Verbindungsklasse des Iods auch für Nichtspezialisten zugänglich. Das präparative Potential hypervalenter Iodverbindungen steht hier im Mittelpunkt, während Reaktionsmechanismen oder analytische Aspekte außen vor bleiben.

Nach einer kurzen und prägnanten Einführung werden im Kapitel 2 die gängigsten hypervalenten Iodreagentien vorgestellt, z. B. Diacyloxyiodbenzole, Iodosobenzol und Iod(v)-Verbindungen, ihre Synthese beschrieben (mit Vorschriften!) sowie einige allgemeine Hinweise zu ihren Reaktivitäten und ihrer Handhabbarkeit gegeben. Die folgenden Kapitel 3–7 beschreiben, jeweils unterteilt nach Substraten und Reaktionstypen, Umsetzungen

der in Kapitel 2 behandelten hypervalenten Reagentien. Dazu gehören Reaktionen mit Alkenen, Carbonylverbindungen und Alkoholen, aber auch Chlorierungen oder Acetoxylierungen. Für die wichtigsten Anwendungen sind wiederum Versuchsvorschriften angegeben.

Die drei folgenden Kapitel behandeln, ganz analog wie zuvor gegliedert, Iod(III)-Verbindungen, die über formal zwei Iod-Kohlenstoff-Bindungen verfügen, wie Diaryliodoniumsalze und Phenylodonium-Zwitterionen. An dieser Stelle wird auch gezeigt, daß Iod(III)-Intermediate als Substrate für Übergangsmetall-vermittelte C-C-Verknüpfungen einsetzbar sind. Im vorletzten Kapitel 11 ist kurz die Chemie der Iod(V)-Verbindungen zusammengefaßt, wobei vor allem das wichtige Dess-Martin-Reagens und verwandte Verbindungen vorgestellt werden. Am Ende des Buches sind einige sehr unterschiedliche Reagentien versammelt, die nach Ansicht des Autors das Potential haben, in die erste Liga der Iod(III)-Verbindungen aufzusteigen. Für die *o*-Iodosylbenzoesäure und ihre Derivate sowie die Sauerstoff-verbrückten Iod(III)-Reagentien hat sich diese Vorhersage nahezu erfüllt.

Die vorliegende Monographie zeichnet sich durch viele praktische Hinweise und kommentierende Vergleiche in bezug auf z. B. Reaktivität, Handhabbarkeit, Löslichkeit, Stabilität und Lagerung der vorgestellten hypervalenten Iodverbindungen aus. In nahezu jedem Kapitel finden sich Tips und Trends, die nur selten in der Originalliteratur anzutreffen sind und die die langjährige, auch praktische Erfahrung des Autors auf diesem Gebiet dokumentieren.

Reagentien legen für Synthetiker erst dann ihr Schattendasein ab, wenn sie eine ausgeprägte Chemo-selektivität zeigen und ihr Potential in Umsetzungen mit komplexen, multifunktionellen Substanzen bewiesen haben. Obwohl der Autor gute Beispiele für Steroidoxidationen anführt, hätte diesem Aspekt noch nachhaltiger Aufmerksamkeit gewidmet werden können. Ein Hinweis noch zum Schluß: Die vielen sinnvollen Synthesevorschriften hätten durch Wahl eines anderen Schrifttyps hervorgehoben werden können.

Zusammengefaßt handelt es sich bei „Hypervalent Iodine in Organic Synthesis“ um einen sehr empfehlenswerten anwendungsorientierten Einstieg in diese Reagentienklasse, und es sollte sowohl in jeder Chemiebibliothek als auch in synthetisch orientierten Laboratorien stehen.

Andreas Kirschning

Institut für Organische Chemie
der Technischen Universität Clausthal

Enzymes. A Practical Introduction to Structure, Mechanism and Data Analysis. Von R. A. Copeland. VCH Verlagsgesellschaft, New York, 1996. 322 S., geb. 89.00 DM.—ISBN 1-56081-903-0

Das Buch ist als Einführung in die enzymologischen Arbeitsmethoden für Anfänger konzipiert. In sieben der elf Kapitel werden hauptsächlich kinetische Methoden und deren Auswertung mit Akribie beschrieben. Das erste Kapitel „Kurze Geschichte der Enzymologie“ ist wirklich kurz und unpräzise. Sanger publizierte die vollständige Sequenz von Insulin 1953 und nicht wie behauptet 1957, auch verwendete er zur Sequenzaufklärung nicht den Edman-Abbau (S.7). Kapitel 2 faßt grob die Kenntnisse in allgemeiner Chemie zusammen, die jedem Naturwissenschaftler nach dem Vordiplom bekannt sein sollten. Unter dem Titel „Strukturelle Komponenten von Enzymen“ (Kapitel 3) ist in Kürze das Lehrbuchwissen über die Strukturen von Proteinen wiedergegeben. Bei den Strukturen von fünf willkürlich ausgewählten Cofaktoren ist unter „Nicotinamid“ die Struktur der Dihydroverbindung gezeigt. Der chemische Mechanismus der Enzymkatalyse wird in Kapitel 5 anhand der meistzitierten Konzepte und Theorien behandelt. Letztere sind verknüpft mit den Namen Pauling, Koshland, Jencks und Fersht. Am Beispiel der Alkoholdehydrogenase wird das „three-point attachment“ schematisch illustriert, ohne den Namen Ogston zu erwähnen. Eine geometrische Begründung der Stereoselektivität fehlt. Die Serin-Proteasen dienen zur Illustration eines detaillierten enzymatischen Mechanismus. Das Kapitel schließt mit Abschnitten über Säure- und Base- sowie nucleophile und elektrophile Katalyse.

Der für den Praktiker nützliche Teil beginnt in Kapitel 5 mit dem Abschnitt über die „Stationäre Phasenkinetik von Einsubstratreaktionen“. Hier wird im Wesentlichen die klassische Michaelis-Menten-Kinetik mit den üblichen mathematischen, graphischen und linearisierten Darstellungen und Auswertungen erläutert. Die Bedeutung der kinetischen Konstanten wie K_m , V_{max} , k_{cat}/K_m , sowie mögliche Fallen bei ihrer Messung und Berechnung werden im Detail diskutiert. Bei dem wiederkehrenden Titel des Kapitels (running Titel) hat man leider das Wort „Steady“ weggelassen und ihn dadurch seines Sinnes beraubt. Kapitel 6 enthält sehr detaillierte Vorschriften für die Isolierung von Enzymen und die Durchführung von Aktivitätstests. Manchmal sind selbstverständliche Dinge auch

zu detailliert erklärt. Der Hinweis auf Seite 137, daß trübe Lösungen durch Filtrieren oder Zentrifugieren von Partikeln befreit werden können (mit Literaturangabe aus eigener Feder!), ist etwas übertrieben. In diesem Kapitel werden auch die Effekte von pH-Wert, Temperatur und Isotopen auf die Enzymaktivität besprochen.

In den nächsten drei Kapiteln werden die verschiedenen Arten von Enzyminhibitionen vorgestellt, so die reversible, praktisch irreversible (tight binding) und zeitabhängige Inhibition. Hier ist die Kompetenz des Autors besonders zu spüren. Die gründliche Besprechung der kompetitiven, nichtkompetitiven und unkompetitiven Inhibitionen wird durch Beispiele illustriert. Die praktische Bedeutung der Enzyminhibitoren (Pharma-, Agroindustrie) wird durch Beispiele (Methotrexat, Flubriprofen, Mevinolin und DuP697, ein Inhibitor der Prostaglandin-G/H-Synthase) unterstrichen. Besonders gut gelungen sind die Beiträge über die eigene Forschung. Die letzten zwei Kapitel (10 und 11) sind der Kinetik von Enzymreaktion mit mehreren Substraten und der Kooperativität in der Enzymkatalyse gewidmet. Schließlich sind noch in zwei Anhängen die für Enzymologen wichtigen Firmen mit Adressen sowie Computer-Software aufgelistet.

Vom Titel des Buches würde ein chemisch orientierter Enzymologe mehr über die strukturellen Aspekte der Enzymkatalyse erwarten. Methodisch konzentriert sich das Buch auf den UV-spektroskopischen Enzymtest, der für die Kinetik die Methode der Wahl ist. Strukturell ist die NMR-Spektroskopie, die stereospezifische Isotopenmarkierung, der Einsatz von Substratanaloga, kombiniert mit ortsspezifischer Mutagenese viel aussagekräftiger. Zusammenfassend kann man sagen, daß Copeland ein für den Enzymkinetiker besonders nützliches Buch vorlegt, dessen Anspruch sich aber auf dieses engere Gebiet beschränken sollte.

János Rétey

Institut für Organische Chemie
der Universität Karlsruhe

Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden. Von R. Brückner. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1996. 570 S., geb. 100.00 DM.—ISBN 3-8274-0096-1

Studenten mit Haupt- und Nebenfach Chemie beschäftigen sich während ihres Studiums zu einem wesentlichen Teil mit der Organischen Chemie. Dabei kommt