

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 Phenyliodonium-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*-Iodosylbenzoësäure 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 Chemoselktivität 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 Ein-substrataktionen“. 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 Fällen 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 Filtern 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 Cooperativität 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. Brücker. 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

neben den Stoffkenntnissen, d. h. den physikalischen und chemischen Eigenschaften organisch-chemischer Substanzklassen, den Reaktionsmechanismen eine zentrale Bedeutung zu. Ermöglichen sie es doch, den Studenten die Organische Chemie als eine logische und nachvollziehbare, nach nur wenigen Gesetzmäßigkeiten sich vollziehende Teilwissenschaft nahezubringen.

Dieses „Büchelchen“ stellt sich dem Anspruch eines Lehrbuches, „das es in dieser Form noch nicht gab“. Man spürt, daß es dem Autor ein Anliegen war, dem Studenten ein Lehrbuch in die Hand zu geben, in dem die Mechanismen moderner Syntheseschritte präzise formuliert sind, um ihnen den Blickwinkel für viele komplizierte Reaktionen zu weiten. Dieses Buch ist aus dem Vorlesungscyclus heraus entstanden und kann sowohl für Studenten als auch für Vorlesende als Grundlage genutzt werden.

In vierzehn Kapiteln werden die Mechanismen der derzeit modernen Reaktionen abgehandelt. Die ersten beiden Kapitel befassen sich mit radikalischen und nucleophilen Substitutionsreaktionen am gesättigten C-Atom. Dabei wird auf Vorzugsgeometrien, Bindungsverhältnisse und Stabilität von Radikalen, auf die Reaktionsgeschwindigkeit, den Mechanismus und auf Beispiele typischer Radikalreaktionen eingegangen. Bei den nucleophilen Substitutionsreaktionen werden sowohl mechanistische als auch stereochemische Aspekte, Substituenten- und Solvenseffekte wie auch Nachbargruppenbeteiligungen und Beispiele hierzu diskutiert. Im Kapitel drei werden diastereo- und enantioselektive *cis*- und *trans*-Additionen, z. B. Hydroborierungen, Sharpless-Epoxidierungen und Olefin-Hydrierungen behandelt. Im Kapitel zu β -Eliminierungen werden neben Begriffserklärungen zu diesen Reaktionen auch die Julia-Lythgoe-Synthese, die Peterson-Olefinition oder die Corey-Winter-Reaktion erläutert. Anschließend werden elektrophile und nucleophile Substitutionsreaktionen an Arenen und metallierten Arenen sowie nucleophile Substitutionsreaktionen am Carboxyl-Kohlenstoff mit Heteroatom-Nucleophilen, Hydridüberträgern, Metallorganiken und Carbanionen behandelt. Die Kapitel sieben bis zehn beschäftigen sich mit der Chemie von Carbonylverbindungen. So werden Aussagen zu Additionsreaktionen von Heteroatom-Nucleophilen an Heterocumulene und an Carbonylverbindungen, von H-Nucleophilen und Metallorganiken an Carbonylverbindungen sowie zu Umsetzungen von Yliden mit gesättigten oder α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen gemacht. Die Carbonyl-

chemie wird komplettiert mit einem Kapitel zur Synthese und charakteristischen Chemie der Alkalimetall-Enolate. Die Kapitel elf und zwölf sind den [1,2]- und [3,3]-Umlagerungen einschließlich Kaskaden- und Tandemreaktionen und den thermischen [2 + 2]-, [2 + 4]- sowie den 1,3-dipolaren Cycloadditionen gewidmet. Im Kapitel dreizehn geht der Autor auf die moderne metallorganische Chemie, insbesondere auf Übergangsmetall-vermittelte Alkenylierungen, Arylierungen und Alkylierungen von Organometallverbindungen des Magnesiums, Bors, Zinks, Kupfers und weiterer organischer Verbindungen ein. Schließlich werden im Kapitel vierzehn Oxidations- und Reduktionsreaktionen (unter anderem auch Swern-, Dess-Martin-Oxidation, Noyori-, Brown- und Corey-Itsumo-Reduktion) behandelt. Das Lehrbuch schließt mit einem Namen- und Sachverzeichnis sowie einem Verzeichnis, das Ausgangsmaterialien, Reagenzien und Zielmoleküle zusammenfaßt.

Dieses Buch ist didaktisch gut aufgebaut und leichtverständlich geschrieben. Beginnend mit einfachen Beispielen wird man zu den Highlights der Synthesechemie geführt. Viele Reaktionen werden auch von kinetischen Gesichtspunkten behandelt. Daneben wird auch die Schutzgruppenchemie erläutert und es werden erste Voraussetzungen zur Syntheseplanung geschaffen. Bei der Erklärung der Reaktionsmechanismen wird ebenfalls auf die Entstehung unterschiedlicher Produkte durch unterschiedliche Arbeitsweisen eingegangen. Daneben werden auch andere denkbare Reaktionsschritte, die nicht oder nur untergeordnet stattfinden, besprochen.

In den einzelnen Abschnitten werden Querverweise auf fortführende, analoge oder gegenläufige Reaktionen in anderen Kapiteln gemacht. Gut ist, daß nicht nur typische Beispiele, sondern auch Ausnahmen wie z. B. nichtkonzertierte Diels-Alder-Reaktionen, angeführt werden. Um der Bedeutung der Stereoselektivität organischer Reaktionen gerecht zu werden, werden geeignete Beispiele zu Substrat-, Reagens- und Additivkontrolle, zur einfachen und doppelten Stereodifferenzierung, zur kinetischen Resolution, zur Cram-, Cram-Chelat- und Felkin-Anh-Selektivität behandelt. Die zweifarbige Darstellung trägt wesentlich zur Übersichtlichkeit bei. Die roten Elektronen-„Schiebepfeile“ machen das Reaktionsgeschehen transparent und verständlich. Postulate und wesentliche Begriffe der Organischen Chemie werden in Form von Merksätzen erklärt und farblich (grau bzw. rot) abgesetzt. Sie können auch direkt über das Namen- und Sachverzeich-

nis nachgeschlagen werden. Die Erklärungen zu den Abbildungen und den Tabellen, die sehr übersichtlich sind, geben sehr schön eine erste Zusammenfassung zum Sachverhalt. Im Text wird dies noch vertieft. Durch Hinweise auf das Grund- und Hauptstudium fällt es auch dem weniger geübten Studenten leicht, sich auf das Wesentliche zu konzentrieren.

Leider fehlen zu allen Sachverhalten Angaben zu weiterführender Literatur. Zu empfehlen wäre auch, daß nicht nur die derzeit modernen Reaktionen und Reagenzien mit dem Namen bestimmter Chemiker, wie z.B. Claisen-Ireland-Umlagerung, Barton-McCombie-Reaktion, Sharpless-Epoxidierung, Peterson-Olefinition, Gilman-, Normant- und Knochel-Cuprate usw. verbunden werden, sondern auch ältere Reaktionen, wie z.B. Waldenumkehr, Hydroborierung nach H. C. Brown usw. Ebenso sollten der Begriff und die verschiedenen Möglichkeiten der Asymmetrischen Synthese im „Vocabular zur Stereochemie und stereoselektiven Synthese“ besser erklärt werden. Auch der Einsatz von chiralen Auxiliaren neben chiralen Katalysatoren sollte aufgeführt werden. Ebenso läßt sich der Enantiomerenüberschuß (ee) bzw. der Diastereomerenüberschuß (de) über eine Gleichung, die anschließend erklärt wird, besser definieren. Wünschenswert wäre es auch, die Woodward-Hoffmann-Regeln bei den [2 + 2]- bzw. [2 + 4]- Cycloadditionen zu erläutern. In der jetzigen Auflage werden Abkürzungen entweder über das Register oder über das Verzeichnis Ausgangsmaterialien, Reagenzien, Zielmoleküle und anschließende Suche im Text erklärt. Vielleicht wäre es gut, Erklärungen zu gebräuchlichen Abkürzungen für Lösungsmittel bzw. Reagenzien nicht nur im Text, sondern auch direkt als Anhang einzuführen. So würden Studenten schneller entsprechende Antworten erhalten.

Schreibfehler sind sehr selten. Allerdings sollte im Reagenzienanhang die Abkürzung für Tetrapropylammoniumpertrutheat zu TPAP geändert werden. Zusammenfassend kann man sagen, daß dieses Buch ein absolutes Muß für alle Studenten der Fachrichtung Chemie (Diplom) ist und auch den Studenten der Pharmazie sowie des Lehramtes mit dem Fach Chemie empfohlen werden kann. Daneben kann es Doktoranden, die Studenten in Seminaren und Forschungspraktika betreuen, eine große Hilfe sein. Dieses Lehrbuch wird dazu beitragen, viele Studenten für die Organische Chemie zu begeistern.

Michael Meske

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Aachen