

-speicherung, Cytochrome, Cytochrom-Peroxidasen, Cytochrom P-450 und Oxioreduktasen behandelt. Nichthäm-Proteine werden in Kapiteln über Eisen-Schwefel-Cluster, einkernige und (im zweiten Band) zweikernige Proteine sowie über Eisenspeicherung und -transport vorgestellt. Der zweite Band enthält Beschreibungen von Nickel-, Mangan-, Cobalt- und Molybdän/Wolframproteinen. Kupferproteine werden unterteilt nach Typ 1 (blaue Cu-Proteine), Typ 2 und Typ 3 (zweikernig) präsentiert; es folgen Kapitel über Cu_A-Zentren, Multikupferproteine sowie über Kupferspeicherung und -transport.

Die Präsentation jedes Metalloproteins erfolgt in einem einheitlichen Stil: Zunächst wird die 3D-Struktur abgebildet, und es finden sich Abschnitte über die funktionale Klasse, Vorkommen und die biologische Funktion. Bei der Beschreibung der Aminosäuresequenz werden auch Verweise auf Datenbanken aufgeführt. Es folgen Abschnitte über Proteinisolierung, -reinigung, molekulare Charakterisierung, Metallgehalt und Cofaktoren sowie über Aktivitätstests. An eine Darstellung der spektroskopischen Eigenschaften schließen sich Diskussionen über strukturelle und funktionale Aspekte an. Hier sind detaillierte Besprechungen der Kristallstrukturen mit Hinweisen zur Kristallisation, zur Gesamtstruktur des Proteins sowie zur Struktur des aktiven Zentrums zu finden. Dies schließt eine Abbildung der Metallkoordination des aktiven Zentrums und die Angabe von Metall-Ligand-Bindungslängen ein. Die funktionalen Aspekte beinhalten Betrachtungen der Rolle der Proteinkomponenten, der Redoxeigenschaften, Enzymkinetik und Mechanismen. Je nach Protein werden schließlich funktionale Derivate (reduzierte, oxidierte, metallfreie oder metallsubstituierte, Inhibitor-gebundene Formen) sowie Mutanten vorgestellt und spezielle Intermediate beschrieben. Teilweise wird dem katalytischen Mechanismus ein separater Abschnitt gewidmet. Für alle vorgestellten Strukturen werden PDB-Codes angegeben; eine Zusammenstellung dieser Codes ist am Ende des zweiten Bandes zu finden.

Als Zielgruppe des Buches werden Wissenschaftler, die auf diesem Gebiet arbeiten, und Studierende genannt. Für diesen Personenkreis stellt das Werk in

der Tat eine aktuelle, zuverlässige und detaillierte Informationsquelle dar. Alle Artikel wurden von renommierten Forschern geschrieben, die maßgebliche Veröffentlichungen zu den vorgestellten Proteinen geliefert haben. Das durchdachte Konzept und die standardisierte Darstellung des Inhalts garantieren, dass die Information übersichtlich und leicht zugänglich ist. Natürlich offenbart jedes Kapitel auch die besonderen Interessen der jeweiligen Autoren. So wird beispielsweise die Spektroskopie auf deutlich unterschiedlichem Niveau präsentiert. Der Schwerpunkt dieses Handbuchs liegt aber ohnehin auf einer Behandlung der Metalloproteine unter strukturellen Aspekten, und bereits als Nachschlagewerk hierzu ist es von unschätzbarem Wert. Darüber hinaus macht es einfach Spaß, in dem ansprechend und sorgfältig gestalteten Buch zu lesen und sich von der Schönheit und Faszination dieses Gebiets mitreißen zu lassen. Die Anschaffung dieses Handbuchs kann wärmstens empfohlen werden.

Felix Tuczek

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Kiel

Handbook of Nucleoside Synthesis.
Herausgegeben von *Helmut Vorbrüggen* und *Carmen Ruh-Pohlentz*.
John Wiley & Sons, Inc., New York
2001. 631 S., Broschur 79.95 \$.—
ISBN 0-471-09383-1

Die Vorbrüggen-Glycosylierung gehört zu den wenigen Namenreaktionen in der Nucleosidchemie. Der Grund für diese Ehrung wird in dem *Handbook of Nucleoside Synthesis* klar ersichtlich. Die Weiterentwicklung der klassischen Hilbert-Johnson-Reaktion durch die Verwendung silylierter Heterocyklen, von Lewis-Säuren wie SnCl₄ und Trimethylsilyltriflat als Katalysatoren in der Synthese von *N*-Glycosiden hat den Zugang zu modifizierten Nucleosiden kolossal erleichtert. Die Reaktion ist viel einfacher durchzuführen und zuverlässiger als die Reaktion in der Schmelze, das Metallsalz- oder das klassische Hilbert-Johnson-Verfahren.

Die Autoren beschränken sich nicht darauf, nur eigene Arbeiten zu beschreiben. Sie geben einen Überblick über alle

gängigen Synthesemethoden für Nucleoside, die auf der aus der Zuckerchemie bekannten Kondensationsreaktion basieren. Der erste Teil des Buchs (100 Seiten) kann als Lehrbuch über die Nucleosidsynthese angesehen werden, das sowohl den erfahrenen Nucleosid-Chemiker als auch den Neuling auf diesem Gebiet anspricht. Der zweite Teil ist mit 500 Seiten ein ausgezeichnetes Nachschlagewerk mit tabellarischen Übersichten über Glycosylierungen. Hier werden dem Leser mehr Informationen geboten, als mit Datenbankrecherchen zurzeit zu erhalten sind. Zudem können Reaktionsbedingungen und Ausbeuten (scheinbar) ähnlicher Reaktionen miteinander verglichen werden.

Im ersten Teil werden hauptsächlich Synthesen von Nucleosiden mit *D*-Ribofuranose- oder *D*-Glucopyranoseresesten beschrieben. Auf die Verwendung von Trimethylsilyltriflat in Nucleosidsynthesen wird sehr ausführlich eingegangen; überhaupt ist festzustellen, dass die Informationen äußerst detailliert sind. Beispielsweise werden auch die Probleme ausgiebig erörtert, die bei der Kupplung von modifizierten Basen und sehr schwach basischen Systemen mit Zuckern auftreten können. Die Autoren versuchen sogar zu erklären, warum eine Reaktion gescheitert ist. Wenn alternative Synthesemethoden vorhanden sind, geben sie sehr hilfreiche Hinweise auf Vor- und Nachteile der jeweiligen Methode aus ihrer eigenen Erfahrung.

Wie bereits erwähnt, hat das Buch sowohl Lehrbuch- als auch Handbuchcharakter. Der Mechanismus der Nucleosidbildung in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren wird im Detail beschrieben. Dieser Mechanismus ist relativ einfach, wenn Pyrimidinbasen reagieren, aber komplexer im Fall von Purinbasen wie *N*⁶-Benzoyladenin, da hier *N*³-, *N*⁹- und *N*⁷-Nucleoside entstehen können. Für die Reaktionsbedingungen und die Ausbeute sind die Eigenschaften der heterocyclischen Base, des Katalysators, des Kohlenhydratdonors und des Lösungsmittels von großer Bedeutung. Sehr eingehend beschäftigen sich die Autoren mit der reversiblen Komplexbildung zwischen den silylierten Basen und dem Friedel-Crafts-Katalysator, die die Regioselektivität der Reaktion deutlich beeinflusst. Um das gewünschte Isomer zu erhalten, müssen

die Reaktionsbedingungen sorgfältig erarbeitet werden.

Im Folgenden werden einige ausgewählte Themen wie die chemische Transglycosylierung behandelt. Diese Reaktion ist eine sehr effiziente, aber leider wenig erforschte Methode zur Herstellung von Nucleosiden, die noch erheblich verbessert werden kann (da die Modifizierung des Kohlenhydrats von den Eigenschaften des Basenrests abhängig ist). Weiterhin wird auf die Synthese von 2'-Desoxynucleosiden und Arabinofuranosylnucleosiden, die in der Biologie eine wichtige Rolle spielen, näher eingegangen. Die Bedingungen der Kondensation zwischen Zucker und Base wurden so modifiziert, dass ein optimales α/β -Verhältnis erreicht wurde. Da eine 100-prozentige Stereoselektivität schwer zu erreichen ist, werden einige Synthesen dieser Nucleosidanaloga ausgehend von Ribonucleosiden beschrieben. Eine wichtige und glückliche Entscheidung war, ein Kapitel über enzymatische Transglycosylierungen in das Buch aufzunehmen. Wegen ihres „Grüne Chemie“-Charakters gewinnen chemoenzymatische Synthesen immer mehr an Bedeutung. In der Nucleosidchemie haben sie den zusätzlichen Vorteil, dass auf einfache Weise eine Reihe von basenmodifizierten Nucleosiden produziert werden kann, die den gleichen Zuckerrest aufweisen. Abschließend werden der Vollständigkeit halber noch alternative, aber kaum verwendete Glycosylierungsverfahren vorgestellt, die zeigen, dass auf diesem Gebiet immer noch intensiv geforscht wird, besonders mit Blick auf die Stereokontrolle der Kupplungsreaktion mit Zuckern, die keine Ribosen sind.

Die vielen experimentellen Detailinformationen und die ausgearbeiteten Vorschriften machen zum großen Teil den Wert des Buchs aus. Diese Vorschriften sind keine bloßen Literaturdaten, sondern basieren auf der großen Erfahrung der Autoren auf diesem Gebiet. In den tabellarischen Übersichten sind die Glycosylierungen, nach den verwendeten Reagentien, den Kohlenhydratdonoren und den heterocyclischen Acceptoren gegliedert, übersichtlich aufgelistet, wobei die Ausbeuten und die Reaktionsbedingungen ebenfalls angegeben sind. Auf 1400 Originalarbeiten wird verwiesen.

Mir sind nur wenige Fehler aufgefallen. So ist z. B. auf Seite 61 anstelle der Strukturen der Verbindungen 312–314 noch einmal das bereits auf Seite 7 abgebildete Schema zu finden. Dass die Strukturen der Purinbasen nicht einheitlich in der gleichen mesomeren Form wiedergegeben werden, stört etwas. Mehr als störend ist allerdings die Tatsache, dass in einem 2001 publizierten Werk die Originalliteratur nur bis 1994 berücksichtigt wird. Der Wert des Buchs hätte um einiges gesteigert werden können, wenn neuere Arbeiten mehr beachtet worden wären (obwohl die wichtigste Entwicklung auf diesem Gebiet vor 1994 stattgefunden hat). Als einziges vermisste ich ein Kapitel über spektroskopische Methoden zur Konfigurationsbestimmung, zumal die Stereokontrolle der Nucleosidbildung ein wichtiges Thema in diesem Buch ist.

Das *Handbook of Nucleoside Synthesis* ist jedem wärmstens zu empfehlen, der sich mit der Nucleosidchemie beschäftigt, sei er/sie präparativ tätig oder an den Reaktionsmechanismen interessiert. Es ist zu erwarten, dass dieses Werk zu dem wird, was die Vorbrückenreaktion bereits ist, nämlich ein Klassiker der Nucleosidchemie.

Piet Herdewijn

Laboratory for Medicinal Chemistry
Rega Institut, Leuven (Belgien)

Polyisoprenoids. Band 2 der Serie Biopolymers. Herausgegeben von *Tanetoshi Koyama* und *Alexander Steinbüchel*. Wiley-VCH, Weinheim 2001. 425 S., geb. 259.00 €.—ISBN 3-527-30221-2

Der vorliegende Band beschäftigt sich mit der Biosynthese und der Anwendung von Naturstoffen, die als Polyisoprenoide bezeichnet werden und polymere Kondensationsprodukte des C5-Bausteins Isopentenylidiphosphat sind. Schwerpunktthema ist der Naturkautschuk, das am weitesten verbreitete und am häufigsten verwendete Polyisoprenoid: Jedes Jahr werden ungefähr 7 Millionen Tonnen dieses Biopolymers aus dem Gummibaum *Hevea brasiliensis* gewonnen. Aber auch Terpenoide, Steroide, Carotinoide, Dolichole und Pre-

nylchinone gehören zu den Polyisoprenoiden. Einige Verbindungen dieser Naturstoffklassen werden ebenfalls behandelt.

Im ersten Kapitel erhält der Leser einen Überblick über die Strukturen verschiedener, aus Pflanzen gewonnener Kautschuke, wobei vor allem der Latex und Kautschuk aus *Hevea brasiliensis*, *trans*-Polyisoprene aus Chicle, dem Milchsaft des Sapotillbaums, sowie Gut-tapercha und *cis*-Polyisoprene aus dem Guayule-Strauch und anderen höheren Pflanzen im Mittelpunkt stehen. Im zweiten Kapitel werden die Strukturen und die Herstellung synthetischer Polyisoprenoide einschließlich von Hybridpolyisoprenoiden (Aroisoprenoide) behandelt. Michel Rohmer et al. beschreiben in Kapitel 3 die biosynthetische Bildung der aktiven C5-Einheit Isopentenylidiphosphat (IPP) und des isomeren 3,3-Dimethylallyldiphosphats (DMAPP), die als Ausgangsverbindungen und Bausteine unter Kopf-Schwanz-Vernüpfung (oder in manchen Fällen unter Schwanz-Schwanz-Verknüpfung) in Pflanzen, aber auch in Pilzen und Bakterien zu primären und sekundären Polyisoprenoiden kondensieren. Der kürzlich entdeckte Desoxyxylulosephosphat/Methylerythrolphosphat-Weg (DOXP/MEP-Weg) in der Biosynthese von Carotinoiden, Phytol, Diterpenoiden und anderen Chloroplasten-Isoprenoiden in höheren Pflanzen und anderen zur Photosynthese fähigen Organismen wird unter Berücksichtigung der zurzeit bekannten enzymatischen Reaktionen detailliert erläutert. Auch der Inhibitor Fosmidomycin wird erwähnt. Pflanzen produzieren ihre Sterine und die meisten Sesquiterpenoide über den klassischen, cytoplasmatischen Acetat/Mevalonat-Weg, während die photosynthetischen Isoprenoide und Diterpenoide über den DOXP/MEP-Weg entstehen. Kapitel 4, „Biosynthesis of natural rubber and other natural polyisoprenoids“, geht auch auf die Enzyme und Elongationsfaktoren, die in den späten Stufen der Kautschuk-Biosynthese eine wichtige Rolle spielen, schützende Proteine und die Perspektiven von transgenen Pflanzen näher ein. Leider wird die wichtige Frage, ob die C5-Einheiten der Kautschuk-Biosynthese einzig und allein über den klassischen Acetat/Mevalonat-Weg oder auch zumindest teilweise über den