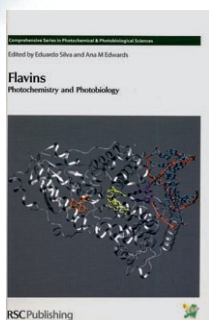




Flavins



Photochemistry and Photobiology. Herausgegeben von Eduardo Silva und Ana M. Edwards. Royal Society of Chemistry, Cambridge 2006. 328 S., geb., 169.95 £.—ISBN 978-0-85404-331-4

Die vorliegende Monographie widmet sich einem sehr dynamischen Forschungsgebiet, da in den letzten Jahren etliche biologische Photosensoren entwickelt wurden, die Flavine als Chromophore enthalten. Zwischen den bislang bekannten Photosensoren wie Phytochromen, Rhodopsinen und dem photoaktiven gelben Protein (PYP) und Flavin-basierten Photosensoren bestehen grundlegende Unterschiede: Flavin-Chromophore sind mit ihrem betreffenden Apoprotein nichtkovalent verknüpft und gehen bei Photoanregung auch keine *cis-trans*-Isomerisierung ein. Ebenfalls bemerkenswert ist die Tatsache, dass in einigen der neuen Photosensoren das angeregte Flavin im Triplett-Zustand vorliegt, wodurch erstmals Fälle beschrieben wurden, in denen ein Chromophor im Triplett-Zustand an einem biologischen Prozess beteiligt ist. Mehrere der Entdecker dieses Phänomens, die erheblich zur Aufklärung des Mechanismus der Photoreaktion mit diesen Photosensoren beigetragen haben, zählen zu den Autoren dieses Buchs. Ihre detaillierten und interessanten Berichte in den Kapiteln 8–11 liefern ein umfassendes Bild der Fortschritte, die in den letzten zehn

Jahren auf diesem Gebiet erzielt wurden.

In den Kapiteln 1–4 werden die spektroskopischen Eigenschaften und die Photochemie von Flavinen in Lösung beschrieben. Über die Verwendung von angeregtem Riboflavin als antiviralem und antibakteriellem Agens wird in Kapitel 5 berichtet. Nachdem in Kapitel 6 die Phototoxizität von Flavinen besprochen wurde, wird in Kapitel 7 die mögliche Beteiligung von Flavinen an der photoinduzierten Schädigung der Augenlinse erörtert.

Die einzelnen Texte unterscheiden sich recht deutlich in ihrer sprachlichen Qualität, und z.B. die Kapitel 1 und 2 hätten sorgfältiger überarbeitet werden sollen. In den Beiträgen über das chemische Verhalten von Flavinen in gebräuchlichen Lösungsmitteln werden zwar im Text den Atomen Nummern zugeordnet, aber der Bezug, eine abgebildete Struktur mit entsprechend bezifferten Atomen, fehlt leider. In den meisten Kapiteln werden Abkürzungen nicht erläutert. Ferner ist zu bemängeln, dass die IUPAC-Empfehlungen zur Nomenklatur nicht immer beachtet werden. So ist beispielsweise das Symbol k für die Geschwindigkeitskonstante in Tabelle 1 in Kapitel 4 nicht kursiv gedruckt, und in Kapitel 5 wird die optische Dichte anstelle der Absorbanz verwendet. Diese Fehler sind jedoch gering gegenüber dem Umstand, dass im Schema auf Seite 4 ein „Mesomerie-Pfeil“ anstelle des Doppelpfeils eines Gleichgewichts zu finden ist. Des Weiteren fällt auf, dass in Kapitel 3 nicht alle Symbole erklärt werden, die Überschrift der Tabelle 2 in Kapitel 7 unklar ist und die Maßeinheit Einstein (Anzahl der Photonen in Mol) mit großem Anfangsbuchstaben E geschrieben wurde. Außerdem ist leider festzustellen, dass nicht alle Beiträge eine abschließende Diskussionen des vorgestellten Stoffs enthalten.

In Anbetracht der komplexen spektroskopischen Eigenschaften von Flavinen ist zu bedauern, dass in Kapitel 2 nicht auf Spektren von Flavinen bei unterschiedlichen pH-Werten eingegangen wird. Außerdem wäre es von Vorteil gewesen, die Reaktionen der angeregten Flavine, die in diesem Kapitel einfach nur aufgelistet werden, kritisch zu kommentieren. Zum Beispiel

hätte man auf den Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der angeregten Flavine in ihren unterschiedlichen Protonierungsgraden und dem Redoxpotential des Substrats eingehen können.

In Kapitel 9 liefert Winslow Briggs einen wunderbaren Bericht über die Geschichte und die Klassifizierung der Photosensoren mit Flavin-Chromophoren. In diesem Kapitel ist keine einzige Abbildung zu finden. Abbildungen bekannter Strukturen oder Schemata mit Mechanismen hätten die Ausführungen sinnvoll ergänzen und einem unerfahrenen Leser anschaulicher machen können.

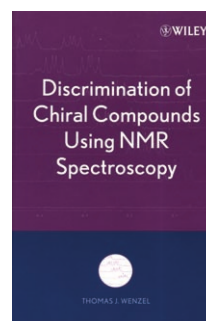
Trotz der angesprochenen Mängel ist dieses Buch Studierenden, die sich mit dem faszinierenden Forschungsgebiet beschäftigen wollen, sehr zu empfehlen. Aber auch erfahrene Wissenschaftler werden diese Zusammenstellung von Beiträgen über aktuelle Forschungsergebnisse mit umfassenden, kompletten Bibliographien zu schätzen wissen. *Flavins – Photochemistry and Photobiology* sollte in jeder wissenschaftlichen Bibliothek zu finden sein.

Silvia E. Braslavsky

Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie

Mülheim an der Ruhr

Discrimination of Chiral Compounds Using NMR Spectroscopy



Von Thomas J. Wenzel. John Wiley & Sons, Hoboken 2007. 576 S., geb., 97.90 €.—ISBN 978-0-471-76352-9

Schon seit einigen Jahrzehnten steht die stereoselektive Synthese im Mittelpunkt der modernen organischen, pharma-

zeutischen und medizinischen Chemie. Eine stattliche Zahl von Nobelpreisträgern hat sich auf diesem Gebiet betätigt oder tut es noch heute. Wenn das Arbeiten auf diesem Gebiet erfolgreich und effizient sein soll, erfordert es jedoch auch analytische Techniken, die in der Lage sind, schnell und einfach Enantiomerenüberschüsse und gegebenenfalls auch Absolutkonfigurationen zu bestimmen.

Die geeignetsten Methoden dafür sind die Chromatographie an chiralen stationären Phasen sowie die Spektroskopie. Bei letzterer ist jedoch nur der Circular dichroismus im Bereich der Ultraviolett- (CD) und der Infrarot-Strahlung (VCD) intrinsisch chiral und damit zur direkten chiralen Erkennung befähigt. Dennoch ist die NMR-Spektroskopie, obwohl sie eine „achirale“ Methode ist und die Anwesenheit einer zusätzlichen chiralen Referenz erfordert, weit populärer – nicht zuletzt, weil sie in den allermeisten Laboratorien weltweit verfügbar ist.

Über viele Jahre hinweg wurde eine große Zahl von chiralen Hilfsverbindungen – so genannten Auxiliaren – in die Literatur eingeführt. Ihre Wirkung beruht auf der Bildung diastereomerer Wechselwirkungen zwischen den enantiomerenreinen Auxiliaren und den chiralen Substraten, was dazu führt, dass sich NMR-Signale verdoppeln. Dies kann dann für eine Bestimmung von Enantiomerenreinheiten und Absolutkonfigurationen herangezogen werden.

Die Einführung NMR-spektroskopischer Methoden zur chiralen Diskriminierung reicht mehrere Jahrzehnte zurück, beginnend mit den bahnbrechenden Arbeiten von Raban und Mislow (1965). Im Jahr 1973 stellten Mosher und Dale die so genannte Mosher-Säure (MTPA) vor, ein chirales Derivatisierungsreagens (chiral derivatizing agent, CDA), das chirale Alkohole und Amine in diastereomere Ester bzw. Amide überführt. Der andere innovative Ansatz waren die chiralen Alkohole und Amine als Lösungsmittelzusätze, die Pirkle erstmals in den späten 60er Jahren beschrieb. Sie bilden diastereomere Addukte mit den chiralen Substratmolekülen, ohne dass es zu neuen kovalenten Bindungen kommt. Solche Auxiliare werden chirale Solvationsreagentien (chiral solvating

agent, CSA) genannt. In den 70er Jahren wurde diese Methode dann durch die Anwendung chiraler Lanthanoid-Verschiebungsreagentien (chiral lanthanide shift reagents, CLSR) weitgehend abgelöst.

In den 70er und 80er Jahren erschienen zahlreiche Übersichtsartikel und Monographiebände, die das Anwendungspotenzial dieser Methoden weithin bekannt machten. Auch heute noch, nach mehr als 30 Jahren, werden die oben genannten Auxiliare oft zur chiralen Erkennung eingesetzt. Dennoch zeigte es sich schon bald, dass sie zwar bei Alkoholen, Aminen, Carbonylverbindungen, Carbonsäuren und einigen anderen Verbindungstypen gut funktionierten, aber was war mit anderen, z.B. Kohlenwasserstoffen, Ethern, Schwefelverbindungen und vielen mehr? In all den Jahren suchten Wissenschaftler immer wieder nach neuen Auxiliaren für immer neue Anwendungen, um die verbleibenden Lücken aufzufüllen. Und sie tun das bis heute. Besonders wichtig für den routinemäßigen Gebrauch chiraler Auxiliare ist die dabei zu Tage getretene Erkenntnis, dass ihre Anwendung auch heute noch ein weitgehend empirisches Experiment ist, dessen Ausgang keineswegs immer vorhersehbar ist. Zudem gibt es keinen „Alleskönner“ unter ihnen. Vielmehr gibt es zahlreiche Substrattypen, die spezialisierte Reagentien erfordern, um ein optimales Resultat bei der Unterscheidung von Enantiomeren zu erzielen. So ist die Literatur voll von Originalpublikationen, die eine große Zahl von Verbindungsklassen, funktionellen Gruppen und experimentellen Techniken beschreiben.

Heute ist die chirale Diskriminierung mithilfe von NMR-Auxiliaren ein gut erforschtes Gebiet, das aber immer noch und immer wieder neue Aspekte und Überraschungen bietet, und dies wird sich wohl auch in näherer Zukunft nicht ändern. Deshalb gibt es eine zunehmende Nachfrage nach einer kompetenten Zusammenfassung all dieser Publikationen aus mehr als 20 Jahren intensiver weltweiter Forschungsarbeit, der Wenzels Buch nun endlich nachkommt. Indem er einen umfassenden Überblick über das Reich der CDAs und CSAs gibt, füllt es eine große Lücke in der Sekundärliteratur.

Eine Übersicht über die Vielzahl von Originalarbeiten zu strukturieren, ist keine leichte Aufgabe. Wenzel hat sich entschieden, die Kapiteleinteilung seines Buchs anhand der wesentlichen Funktionalitäten und Strukturbesonderheiten der Auxiliare, nicht der Substrate, zu organisieren. Dies ist ein klarer, leicht nachvollziehbarer Ansatz, der im Interesse der Nutzer des Buches ist. Das ist sicher besser, als wenn er sich an den Strukturen der Substrate orientiert hätte, die ja des Öfteren multifunktionell und damit nicht einfach zu klassifizieren sind. Sucht der Leser einen bestimmten Substrattyp und ein dafür geeignetes chirales Auxiliar, so steht ihm dazu ein umfangreicher Index am Ende des Buches zur Verfügung.

In einem kurzen, einführenden Kapitel 1 „Introduction“ erklärt der Autor die verschiedenen Klassen von Auxiliaren – CDAs, CSAs und andere –, stellt die diversen Strategien für ihren Einsatz dar und endet mit einem optimistischen Ausblick in zukünftige Entwicklungen. Der Hauptteil des Buchs besteht aus den Abschnitten, in denen die Anwendungen der diversen Auxiliare im Detail aufgeführt werden. Es sind „Aryl-Containing Carboxylic Acids“ (Kapitel 2), „Other Carboxylic Acid-based Reagents“ (Kapitel 3), „Hydroxyl- and Thiol-Containing Reagents“ (Kapitel 4), „Amine-based Reagents“ (Kapitel 5) und „Miscellaneous Organic-based Chiral Derivatizing and Solvating Agents“ (Kapitel 6). Wie vorteilhaft die NMR-Messung einiger Hauptgruppenelemente sein kann, weist Wenzel im Kapitel 7 „Reagents Incorporating Phosphorus, Selenium, Boron, and Silicon Atoms“ nach. Die abschließenden Kapitel 8 „Host Compounds as Chiral NMR Discriminating Agents“, Kapitel 9 „Chiral Discrimination with Metal-based Reagents“ und Kapitel 10 „Chiral NMR Discrimination with Highly Ordered Systems“ befassen sich mit Anwendungen außerhalb der klassischen organischen Chemie, die aber nichtsdestoweniger höchst aktuell sind.

Das Buch enthält beinahe 1200 Strukturformeln und 1668 Literaturzitate, die den Zeitraum ab 1965 abdecken; unter ihnen sind auch ganz aktuelle Publikationen aus dem Jahr 2006. Ich habe nichts gefunden, was gefehlt hätte.

Wenn man überhaupt eine Kritik an diesem Buch vorbringen wollte, dann die, dass es nicht immer ganz einfach ist, diejenigen Arbeiten aus jüngerer Zeit herauszufiltern, die sich mit der Bestimmung von Absolutkonfigurationen durch NMR-Spektroskopie beschäftigen. Der Bedarf an solchen Methoden ist hoch und wird aus dem potenziellen Leserkreis dieses Buches immer wieder nachgefragt. Dieses Thema ist jedoch wegen der eingangs erwähnten Problematik – NMR ist eine „achirale“ Methode – schwierig und auch heute noch ein intensiv bearbeitetes und keineswegs abgeschlossenes Feld. Es gibt zwar einen Übersichtsartikel; dieser ist aber schon 25 Jahre alt. Und deshalb hätte man sich in Wenzels Buch einen entsprechenden Indexeintrag oder viel-

leicht sogar ein eigenes Kapitel gewünscht.

Tom Wenzel ist in der weltweiten „Chiralitäts-Gemeinde“ sehr bekannt. Er arbeitet seit langer Zeit intensiv auf dem Gebiet der chiralen Erkennung und hat im Jahr 2003 dazu einen Übersichtsartikel (*Chirality* **2003**, 15, 256–270) veröffentlicht. Deshalb war er für ein solch schwieriges und umfangreiches, ja geradezu enzyklopädisches Projekt prädestiniert. Das Buch ist kein Lehrbuch, das man von vorn bis hinten lesen kann, und es bietet sich auch nicht als Grundlage für Dozenten an, ihre Vorlesungen und Seminare kapitelweise darauf aufzubauen. Vielmehr ist es ein umfassendes Nachschlagewerk für all diejenigen, die Experimente zur Chiralitätserkennung ihrer eigenen Substanzen optimal gestalten wollen. In diesem


Sinne kann man Wenzels Buch eher mit Eliels Opus magnum über organische Stereochemie vergleichen.

Das Buch sollte in keiner Büchersammlung wissenschaftlicher Einrichtungen fehlen, die sich mit asymmetrischer Synthese, der Chemie von Natur- und Wirkstoffen und der Stereochemie im Allgemeinen beschäftigen und in denen die NMR-Spektroskopie eine aktive Rolle in der Forschung spielt. Es sollte für jeden Wissenschaftler, der auf einem dieser Gebiete tätig ist, am Arbeitsplatz ohne großen Aufwand in Reichweite sein.

Helmut Duddeck

Institut für Organische Chemie
Leibniz-Universität Hannover

DOI: 10.1002/ange.200785526



WILEY
InterScience®
DISCOVER SOMETHING GREAT

Access some of the finest full text journals, reference works, books, and databases from around the globe. It's just what you need to make some important discoveries of your own.

[ABOUT US](#)
[VIEW DEMO](#)
[CONTACT US](#)
[HELP](#)

Manage your saved titles, articles, queries and alerts in My Profile.

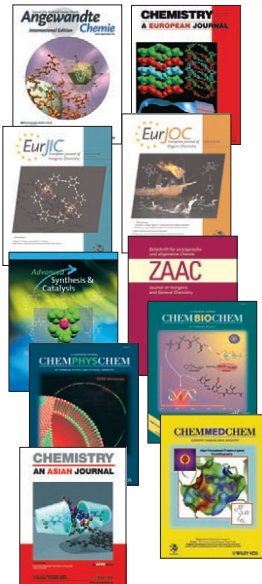
USER NAME:
 PASSWORD:

☐ Remember Me

[Register Now](#) | [Athens Link](#)
[Forgot My Password](#)

Manage your access easily with “MY PROFILE”

Simply register. Registration is fast and free to all internet users.




Easy Access

- Save Titles, Articles & Queries for quick access
- Set up roaming access to access content outside of your institutions network
- Get free online sample copies
- Get free online trial subscriptions
- View a complete list of your subscriptions and accessible products

Enhanced Tools

- Receive E-Mail Alerts when new content is available
- Purchase Article Select Tokens online
- Purchase individual articles online with Pay-Per-View

www.interscience.wiley.com



WILEY
InterScience®
DISCOVER SOMETHING GREAT