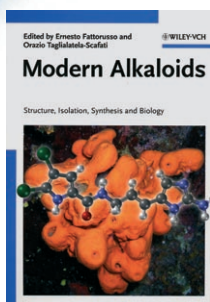




Modern Alkaloids



Structure, Isolation, Synthesis and Biology. Herausgegeben von **Ernesto Fattorusso** und **Orazio Tagliatella-Scafati**. Wiley-VCH, Weinheim 2008. 665 S., geb., 189.00 €.—ISBN 978-3-527-31521-5

Seit den Anfängen der Alkaloidchemie vor über 200 Jahren ist diese bedeutsame Naturstoffklasse das Ziel intensiver Forschungen, sodass heute schon allein die wichtigsten Vertreter der Alkaloide ganze Lehrbücher füllen. Wie der prägnante Buchtitel *Modern Alkaloids* andeutet, versucht das vorliegende Buch angesichts der überwältigenden Stofffülle aus der Not eine Tugend zu machen und beschränkt sich von vornherein darauf, in zwanzig voneinander unabhängigen Übersichtsartikeln verschiedener Autoren eine Auswahl neuerer Erkenntnisse und Entwicklungen der Alkaloidchemie vorzustellen.

Das Buch ist in drei Abschnitte gegliedert; im ersten Abschnitt werden in elf Kapiteln die Strukturen und die Wirkung ausgewählter Alkaloide sowohl aus pflanzlichen, besonders aber auch aus marinen Quellen besprochen, die in vielen älteren Büchern über Alkaloide zu kurz kommen, da sie erst in den letzten zwanzig Jahren intensiv untersucht wurden. Der zweite Abschnitt, der aus drei Kapiteln besteht, widmet sich neuen Methoden der Isolierung und der Strukturaufklärung von Alkaloiden, während der dritte Teil des Buchs in sechs Kapiteln die Synthese und die

Biosynthese ausgewählter Alkaloidklassen behandelt.

In einem gelungenen Einleitungskapitel wird die ökologische Bedeutung von Alkaloiden für die chemische Verteidigung von Pflanzen gegen Fraßfeinde herausgestellt und ihre Wirkung auf die neuronale Signaltransduktion erklärt. Auch die Kapitel über antitumoraktive Alkaloide, über den bitteren Geschmack vieler Alkaloide, über Glycosidase hemmende Alkaloide, über neurotoxische und über Angiogenese hemmende Alkaloide folgen dem Prinzip, die Alkaloide nach ihrer Wirkung und nicht wie sonst üblich nach Strukturklassen einzuteilen. Dadurch wird sowohl die chemisch-ökologische als auch die klinische Relevanz vieler Alkaloide besonders hervorgehoben. Allerdings wird dieses Ordnungsprinzip nicht durchgehalten, da die anderen Kapitel des ersten Teils ausgewählte Strukturklassen, nämlich Capsaicinoide, Lamellarine, Manzamine, Brompyrrole und Guanidinalkaloide, behandeln. Das führt zum Teil dazu, dass der Inhalt dieser Kapitel über die Beschreibung der jeweiligen Strukturen und deren Wirkung hinausgeht und Aspekte vorwegnimmt, die besser in den zweiten oder dritten Teil des Buchs gepasst hätten. So enthält das an und für sich informative Kapitel über die wichtige, aber erst seit zwanzig Jahren bekannte Strukturklasse der Manzamine nicht nur Informationen über deren Wirkung, sondern auch über deren Synthese. Angesichts der Fülle der heute bekannten Alkaloide ist es nicht verwunderlich, dass nur eine Auswahl davon in das Buch aufgenommen werden konnte und so beispielsweise Alkaloide aus Pilzen weitgehend fehlen.

Im zweiten Teil des Buchs werden am Beispiel der Tropaalkaloide neuere, für die Isolierung von Naturstoffen interessante Isolierungsverfahren wie die Extraktion mit überkritischen Flüssigkeiten oder die Festphasenmikroextraktion besprochen und Analysemethoden wie GC-MS, LC-MS und Kapillarelektrophorese vorgestellt. Allerdings ergibt sich dadurch eine Überschneidung mit dem nächsten Kapitel, das sich ganz der Analyse von Alkaloiden mit LC-MS und der Interpretation von MS/MS- und MS³-Spektren widmet. Diese Methode hat in der letzten Zeit auch in der Al-

kaloidanalytik die traditionell wichtige EI-MS teilweise verdrängt. Das letzte Kapitel über moderne Analysemethoden behandelt in ausführlicher Weise die ¹⁵N-NMR-Spektroskopie, eine Methode, die wegen der geringen Messempfindlichkeit und der geringen natürlichen Häufigkeit von ¹⁵N bisher nur selten in der Strukturaufklärung eingesetzt wurde. Durch die indirekte Detektion über die Messung von ¹H-¹⁵N-HMBCs ist die Bestimmung von ¹⁵N-NMR-Verschiebungen jedoch in den letzten Jahren entscheidend erleichtert worden. Gerade dieses und auch das vorangehende Kapitel bieten dem an der Analyse von Alkaloiden interessierten Leser eine gute Anleitung und Übersicht mit einer Vielzahl von Beispielen.

Der dritte Teil des Buchs soll die Synthese und die Biosynthese ausgewählter Alkaloide umfassen. So wird darauf eingegangen, wie man über eine metallvermittelte oxidative Cyclisierung Carbazole aufbauen kann. Ein weiteres Kapitel stellt verschiedene Totalsynthesen für Camptothecin zusammen, während ein Kapitel über die kombinatorische Biosynthese von Bibliotheken alkaloidartiger Verbindungen über die Naturstoffsynthese hinausgeht. Leider scheint gerade die Auswahl der Kapitel über Synthesemethoden recht willkürlich. Angesichts der Vielzahl an unterschiedlichen Strukturen kann es nicht gelingen, allgemeingültigere moderne Synthesemethoden für Alkaloide zu behandeln, sodass dieser Abschnitt Stückwerk bleibt, obwohl die Einzelkapitel an sich durchaus von guter Qualität sind. Ähnliches trifft auf die letzten drei Kapitel zu, deren Schwerpunkt auf der Biosynthese von Alkaloiden liegt. Die Kapitel über Daphniphyllumalkaloide und halogenierte Alkaloide gehen allerdings nicht nur auf deren Biosynthese, sondern in beträchtlichem Umfang auch auf Strukturen und Wirkungen ein, wohl weil für viele Alkaloide, besonders aber für halogenierte Alkaloide marinen Ursprungs, noch keine durch Experimente abgesicherten Untersuchungen zur Biosynthese vorliegen. Das Schlusskapitel macht dagegen am Beispiel der Indolcarbazolalkaloide deutlich, welche neuen Möglichkeiten zur biotechnologischen Produktion neuer „nichtnatürlicher“ Naturstoffe sich

durch die Aufklärung der an der Biosynthese beteiligten Gene in Zukunft ergeben könnten.

Leider weist das Buch einige Tippfehler, Fehler in Formeln und manche Inkonsistenzen auf, z. B. sind die Strukturformeln der Madangamine fehlerhaft. Außerdem ist es unpraktisch, dass die Strukturformeln in einigen Kapiteln keine Nummern tragen.

Da *Modern Alkaloids* keine Grundlagen über wichtige Alkaloide vermittelt, sondern sich auf neue Aspekte der Alkaloidchemie konzentriert, ist es weniger für Studenten als für in der Naturstoffchemie Forschende gedacht und füllt dort eine Lücke. Die Kritik an der fehlenden einheitlichen Organisation der Abschnitte wird durch die inhaltliche Dichte und die durchwegs hohe Qualität der einzelnen Kapitel aufgewogen, die das Buch für Naturstoffchemiker, aber auch für Pharmazeuten, Biochemiker und Biologen zu einer wertvollen Fundgrube für neue Entwicklungen in der Alkaloidchemie machen. Ich kann daher *Modern Alkaloids* allen an der Naturstoffchemie Interessierten zur Lektüre empfehlen.

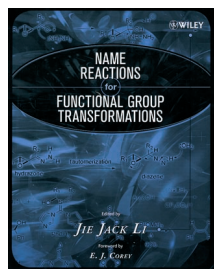
Peter Spiteller

Institut für Organische Chemie und
Biochemie II

Technische Universität München

DOI: 10.1002/ange.200885573

Name Reactions for Functional Group Transformations



Herausgegeben
von Jie Jack Li, John
Wiley & Sons,
Hoboken 2007.
754 S., geb.,
109.00 €.—ISBN
978-0-471-74868-7

Das Konzept der funktionellen Gruppe hat sich in der organischen Chemie als für die Syntheseplanung sehr nützlich erwiesen. Allerdings ist es in diesem riesigen und sich schnell verändernden Gebiet nicht leicht, den Überblick zu

behalten. Das vorliegende Buch empfiehlt E. J. Corey in seinem Vorwort als hilfreiches Nachschlagewerk hierfür. Insgesamt 19 Autoren aus der Industrie und von Universitäten um Herausgeber Li haben auf knapp 700 Seiten ausführliche Informationen über 47 Klassen von Transformationen funktioneller Gruppen zusammengetragen. Das Spektrum reicht von sehr einfachen Reaktionen wie der Fischer-Speier-Veresterung und der Saytzev-Eliminierung bis zu komplexen Reaktionen wie der Buchwald-Hartwig-Aminierung oder der asymmetrischen Dihydroxylierung nach Sharpless.

Das Buch ist der zweite Band der Reihe „Comprehensive Name Reactions“. Der erste Band, *Name Reactions in Heterocyclic Chemistry*, ist 2005 erschienen, weitere drei Bände werden folgen [... *Chain Extension* (2009), ... *Ring Formation* (2011), ... *Heterocyclic Chemistry 2* (2013)]. Das komplette Inhaltsverzeichnis aller Bände ist im Anhang enthalten.

Die große Flut an Informationen wird durch ein übersichtliches Inhaltsverzeichnis und ein 45 Seiten umfassendes Register gut gebündelt. Man findet die Themenbereiche asymmetrische Synthese (5 Reaktionen), Reduktion (6), Oxidation (13), Olefinbildung (8), Aminsynthese (3), Synthese von Carbonsäurederivaten (6) und ein Kapitel mit verschiedenen anderen Namensreaktionen (10). In der Zuordnung der Reaktionen zu den einzelnen Kapiteln ist das Buch allerdings nicht ohne Fehler. Beispielsweise sind Dehydratisierungen keine Oxidationen, würden aber vorzüglich in das Kapitel über Olefinbildungen passen. Andere Reaktionen wiederum sind C-C-verknüpfend und sollten deshalb bei ähnlichen Reaktionen im dritten Band der Reihe abgehandelt werden. Auf der anderen Seite sind Reaktionen wie die Sandmeyer- und Mitsunobu-Reaktion, die eindeutig nur funktionelle Gruppen ineinander umwandeln, fälschlicherweise im dritten Band gelandet.

Immer wieder finden sich auch hilfreiche Querverweise zu anderen Namensreaktionen. Allerdings scheint den Autoren entgangen zu sein, dass die in getrennten Kapiteln abgehandelten Oxidationen nach Corey-Kim und nach Swern sich im Wesentlichen nur durch

die Reagentien unterscheiden, mit denen die reaktive Spezies („aktiviertes DMSO“) erzeugt wird. Teilweise werden sogar dieselben Literaturstellen zitiert. Ein gemeinsames Kapitel oder wenigstens Querverweise wären sicher sinnvoll gewesen.

Wie schon im ersten Band der Reihe ist jedes Kapitel zu einer Namensreaktion einheitlich in die gleichen sieben Unterkapitel gegliedert, was für eine gute Übersicht sorgt. Zuerst werden anhand einer allgemeinen Reaktionsgleichung die Charakteristika der Reaktion vorgestellt und kurz erläutert. Es folgt jeweils ein historischer Rückblick zu Entdeckung und Weiterentwicklung der Reaktion. Die sich anschließenden mechanistischen Erläuterungen zur eigentlichen Titelreaktion sind meistens sehr ausführlich und teilweise von großer Raffinesse. Im Dunkeln bleibt dagegen immer wieder der Ablauf von anderen Reaktionen, die im weiteren Verlauf des Kapitels im Zusammenhang mit der Titelreaktion auftreten.

Als nächstes werden Variationen von Reagentien oder Reaktionsbedingungen aufgeführt, die beispielsweise zu besseren Ausbeuten oder Selektivitäten führen, andere Substrate oder Transformationen ermöglichen oder einfach nur die Durchführung erleichtern. Viele Autoren erwähnen auch Einschränkungen und Nebenprodukte. Besonders gelungen ist dies – nämlich in Form eines eigenen Unterkapitels – bei der Fukuyama-Aminsynthese. Leider nur gelegentlich werden auch die Vor- und Nachteile der besprochenen Reaktion im Vergleich zu anderen Methoden für die gleiche Transformation herausgestellt.

Im meist umfangreichsten Unterkapitel „Synthetic Utility“ erwarten den Leser repräsentative Anwendungen der Titelreaktion, sinnvollerweise manchmal auch in einen größeren synthetischen Kontext eingebettet. Vielen Autoren gelingt dies bemerkenswert kompakt und übersichtlich. Speziell in den Kapiteln zur Perkow-, Yamada- und Regitz-Reaktion gibt es jedoch viel zu viele gleichartige Reaktionsbeispiele (Yamada-Reaktion: 78 Amidsynthesen auf 37 Seiten!), die meist keine neuen Aspekte aufzeigen, dafür aber den Blick auf einige wenige interessante Variationen verstellen. Als nicht nachvollzieh-