

Radical and Radical Ion Reactivity in Nucleic Acid Chemistry
Reactive Intermediates in Chemistry and Biology Series. Herausgegeben von Marc Greenberg. John Wiley & Sons, Hoboken 2009. 458 S., geb., 99,90 €.— ISBN 978-0470255582

Radical and Radical Ion Reactivity in Nucleic Acid Chemistry

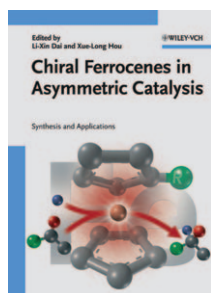
Das von Marc Greenberg herausgegebene Buch gibt einen sehr guten Einblick in das während der letzten Jahre erworbene Wissen über die Chemie von DNA-Radikalen und Radikalkationen. Diese reaktiven Zwischenstufen treten in unserem Organismus auf (oxidativer Stress, Enzymreaktionen) und können schädigende Wirkungen zur Folge haben (Mutationen, DNA-Strangbruch). Deswegen ist die Kenntnis über die Bildung, die Stabilität und die Reaktionen dieser Spezies von großer Bedeutung.

In 14 Kapiteln, geschrieben von Wissenschaftlern, die auf diesen Gebieten arbeiten, wird der aktuelle Stand zusammengefasst. Die Literatur reicht bis 2008, wobei viele Zitate aus diesem Jahr stammen. Als Bildungsreaktionen für die Radikale und Radikationen werden beschrieben: 1) ionisierende Strahlung, 2) Elektroneneinfang, 3) Elektrochemie, 4) Einsatz von modifizierten Nucleinsäuren (Modifikation an der Base oder an der Desoxyribose) und 5) Einfügen von DNA-fremden π -Systemen, die photochemisch angeregt werden. Welche Reaktionen die Radikale und Radikationen an den Basen/der Desoxyribose ausüben, wird ausführlich diskutiert. Einen breiten Rahmen nimmt auch der Elektronen- und Lochtransfer durch die DNA ein.

Im Mittelpunkt des Buches stehen Experimente, dagegen werden theoretische Rechnungen recht knapp besprochen. Die Liste der Autoren ist beeindruckend. So schrieben über ihre Forschungsgebiete z.B. M. Sevilla, W. Bernhard, J. Cadet, C. Chatgililoglu, M. Greenberg, H. Sugiyama, K. Kawai und T. Majima, A. Wagenknecht, L. Sanche, P. Wardman, V. Shafirovich und N. Geacintov, H. Thorp, S. Kerwin sowie R. Mander-ville. Der Text und die Bilder sind sehr leserfreundlich, wobei die farbigen Abbildungen für die Artikel 6 und 7 in der Mitte des Bandes gebündelt wurden.

Forschern, die Lebenswissenschaften auf molekularer Ebene verstehen wollen, muss dieser Band für mindestens die nächsten 10 Jahre zugänglich sein.

Bernd Giese
Departement Chemie
Universität Basel (Schweiz)



Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis
Synthesis and Applications. Herausgegeben von Li-Xin Dai und Xue-Long Hou. Wiley-VCH, Weinheim 2009. 414 S., geb., 149,00 €.— ISBN 978-3527322800

Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis

Nach *Ferrocenes* aus dem Jahr 1995, herausgegeben von Togni und Hayashi bei der VCH-Verlagsgesellschaft, und dem vor drei Jahren erschienenen *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules* (Hrsg.: P. Štěpnička, John Wiley&Sons), die sich mit Anwendungen von Ferrocenen in sehr verschiedenen Bereichen der Chemie beschäftigen, ist die Neuerscheinung von Dai und Hou auf den Einsatz von chiralen Ferrocenen in der asymmetrischen Katalyse fokussiert. Diese Spezialisierung erscheint auch sinnvoll in Anbetracht der außerordentlichen Fülle an erfolgreichen Anwendungen von Ferrocenyl-Liganden in den letzten Jahren, die zusammen mit den axial-chiralen Binaphthalinen die wohl nützlichsten chiralen Liganden überhaupt darstellen. Durch seinen geschickten Aufbau bringt das vorliegende Kompendium Ordnung in eine kaum noch überschaubare Vielfalt an Entwicklungen. Die Gliederung des Stoffs geschieht in erster Linie über den allgemeinen Strukturtyp der Liganden.

Nach einer Einleitung durch die Herausgeber über die strukturellen, chemischen und physikalischen Besonderheiten des Ferrocens, die die Basis bilden für die Effizienz seiner Derivate in der Katalyse, erhält der Leser im anschließenden Kapitel von Deng, Snieckus und Metallinos einen guten Überblick, über welche Strategien die Liganden zugänglich sind. Im Fokus stehen hier vor allem Arbeiten zur stereoselektiven *ortho*-Lithierung.

Die nächsten zehn Kapitel befassen sich mit Anwendungen in der asymmetrischen Katalyse. Xia, Jamison und You besprechen den Einsatz von einzähnigen Liganden, die in den letzten Jahren besonders durch die Arbeiten zu Nickel-katalysierten reduktiven Kupplungen eine neue Bedeutung erlangt haben. Blaser und Lotz beleuchten im Anschluss die großen Erfolge von zweizähnigen 1,2-P,P-Liganden, mit einem Focus auf asymmetrischen Hydrierungen und industriellen Anwendungen. Zhou und Hou beschreiben die große Anwendungsbreite von 1,2-P,N-Liganden, basierend auf den bahnbrechenden Arbeiten von Kumada und Hayashi, die mit PPFA den ersten skalensicheren planar-chiralen Ferrocenyl-Liganden überhaupt herstellten; diese Arbeiten stellen auch die Grundlage für die Synthese der im Kapitel zuvor beschriebenen Josiphos-Liganden dar.

Bolm und Mitarbeiter fassen in ihrem Kapitel die Arbeiten mit N,O-Liganden zusammen, vor allem 1,2-Additionen an Aldehyde unter Einsatz von Zink- oder Bornukleophilen. In Kapitel 7 (Zhang und Liu) und 8 (You) werden symmetrische bzw. unsymmetrische 1,1'-zweizählige Liganden

vorgestellt. Mit den diversen Kombinationen an Donoren oder weiteren Substituenten an den 2,2'-Positionen sind hier vielfältige Anwendungen ermöglicht worden. Schnell entwickelt hat sich in den letzten Jahren das Gebiet der Liganden mit Schwefeldonoren (z.B. Fesulphos), das Carretero und Mitarbeiter zusammenfassen. Durch Koordination der S-Donoren an ein Metall entsteht ein Schwefel-Stereozentrum, das direkt mit dem katalytisch wirksamen Zentrum verbunden ist.

Biferrocene, deren bekannteste Vertreter der *trans*-koordinierenden TRAP-Familie entstammen, zeigen aufgrund ihres Koordinationsverhaltens besondere Anwendungsmöglichkeiten, die durch Kuwano erläutert werden. Eine ausgesprochen rasante Entwicklung haben in den letzten Jahren zudem Aza- und Phosphaferrocene in der asymmetrischen Katalyse insbesondere durch die Arbeiten von Fu et al. erfahren, die in ihrem Kapitel neben den chemischen Charakteristika die Vorzüge in der Lewis- oder Brønsted-Base-Katalyse sowie verschiedene Anwendungen in der Übergangsmetallkatalyse aufzeigen.

Den Abschluss bildet das Kapitel von Richards über metallacyclische Ferrocene. Spezielles Augenmerk wird hier zunächst auf die Herstellung gelegt, bei der – etwa durch C-H-Aktivierung – eine Kohlenstoff-Metall-Bindung geknüpft werden muss. Nach der Besprechung von Anwendungen außerhalb der Katalyse werden die noch relativ jungen asymmetrischen Katalysen vorgestellt, mit einem Fokus auf Umlagerungen von Allylimidaten.

Eine nützliche Hilfe stellt der knapp 30-seitige Anhang des Buchs dar, in dem die erfolgreichsten Katalysatorsysteme geordnet nach Reaktionstypen graphisch zusammengefasst werden, was dem Leser die Vernetzung zwischen den Kapiteln erleichtert, denn strukturell verschiedene Katalysa-

torklassen waren oft für die gleichen Reaktionen erfolgreich, sodass man einen sehr guten Gesamtüberblick erhält. Allerdings sollte sich der Leser auch bewusst sein, dass ein Buch zu einem sehr forschungsintensiven Gebiet den aktuellen Stand naturgemäß nicht ganz einfangen kann, da die jüngsten Literaturzitate auch schon beinahe zwei Jahre alt sind.

Ein Kritikpunkt besteht in meinen Augen darin, dass zwar zahlreiche Anwendungen mit hoher Stereoselektivität aufgezeigt werden, dass aber nur in sehr wenigen Fällen der Versuch unternommen wird, eine mechanistische Erklärung für den stereochemischen Verlauf zu geben. Ein Paradebeispiel stellen asymmetrische Hydrierungen dar, bei denen die wirksamsten Liganden – auch für industrielle Anwendungen – immer noch über ausgedehnte Screenings im „Trial-and-error“-Verfahren gefunden werden, nicht aber über ein rationales Katalysatordesign. Gerade dadurch sollte in den nächsten Jahren aber ein noch rascherer Fortschritt möglich sein.

Dies soll aber den hohen Wert des Buchs von Dai und Hou nicht ernstlich trüben, in dem alle Autoren ihre Begeisterung für die Ferrocene auf die Kapitel übertragen haben. Besonders charakteristisch ist der letzte Satz der Einleitung von Dai und Hou: „*We may be proud to say that ferrocene has played and will play a vital role in both the academic world and in the industrial world serving mankind.*“

René Peters
Institut für Organische Chemie
Universität Stuttgart

DOI: 10.1002/ange.201001671