

äußerster Sorgfalt recherchiert und festgehalten. Das Buch zeichnet sich durch einen schier unerschöpflichen Informationsreichtum aus, auf den der Leser immer wieder gern zurückgreifen wird. Es wundert einen denn auch nicht, daß der Autor ungefähr zehn Jahre gebraucht hat, um diese Fülle an Material zusammenzutragen. Das Buch liest sich ausgezeichnet; der Autor hat seine Aufgabe großartig gemeistert. Ich bin sicher, daß das Werk bald zu den einschlägigen Klassikern zählen und sich lange als wichtiges Nachschlagewerk über die frühe Entwicklung der Physikalischen Chemie bewähren wird. Wenn es überhaupt etwas auszusetzen gibt, so betrifft dies die Gliederung der ungeheuren Stoffmenge. Manche personenbezogene Information fand ich erst nach längerem Blättern; oft werden die Lebensumstände und die wissenschaftlichen Verdienste der Physikochemiker in mehreren verschiedenen Kapiteln behandelt. Es wäre zu begrüßen gewesen, wenn den Hauptakteuren wie Gilbert N. Lewis und Linus Pauling je ein abgeschlossenes Kapitel an prominenter Stelle gewidmet worden wäre. Ich möchte jedoch diesen geringfügigen Kritikpunkt nicht über Gebühr betonen, denn der Gesamteindruck, den das Buch hinterläßt, ist den Zeitaufwand beim Lesen allemal wert. Allen, die sich für die Geschichte der Physikalischen Chemie interessieren, sei dieses Buch empfohlen.

Dennis H. Rouvray  
Department of Chemistry  
University of Georgia  
Athens, GA (USA)

**Vitamin C: Its Chemistry and Biochemistry.** (Reihe: Royal Society of Chemistry Paperbacks.) Von *M.B. Davies, J. Austin und D.A. Partridge*. The Royal Society of Chemistry, London, 1991. X, 154 S., Broschur £ 13.50. – ISBN 0-85186-333-7

Eine aktuelle und kompakte Abhandlung über das wichtige Vitamin Ascorbinsäure ist sehr willkommen, besonders wegen der Diskrepanz zwischen seiner biologischen Bedeutung einerseits und den noch recht begrenzten gesicherten Kenntnissen andererseits. Der Buchumschlag verspricht das erste Buch, das in die Tiefe geht und eine interdisziplinäre Untersuchung über diese essentielle und faszinierende Verbindung liefert! Ganz wird diese Ankündigung nicht erfüllt: Die Geschichte des Skorbuts und der Entdeckung von Vitamin C mit Szent-György und Haworth im Rampenlicht sind recht gut zu lesen (Kapitel 2 und 3). Kapitel 4 bringt Synthese und Produktion – mit der Jahresproduktion von 40 000 Tonnen sicherlich auch quantitativ von Interesse; jedoch fragt sich der Leser schon in diesem Kapitel, welches eigentlich das Gesamtkonzept des Buches ist, denn gegen Ende dieses Kapitels findet man einen längeren Abschnitt über weitere chemische Reaktionen, die Ascorbat eingehen kann, ohne den geringsten größeren Zusammenhang. Kapitel 5 behandelt die Biochemie von Vitamin C mit der Schlußfolgerung, daß viele Reaktionen kontrovers diskutiert werden und daß letztendlich Konfusion auf diesem Gebiet herrscht. Dies wird etwa dadurch deutlich, daß Stoffwechselwege detailliert dargestellt werden, beispielsweise die mitochondriale Atmungskette mit ausgedehnten Reaktionsfolgen, aber ohne konkrete Aussage, wie nun die Ascorbinsäure beteiligt ist. AFR, vermutlich eine Abkürzung für das freie Radikal der Ascorbinsäure, wird erwähnt, jedoch nicht erklärt. Die wenigen Worte zu der Interaktion zwischen Tocopherol und Ascorbat entsprechen nicht dem gegenwärtigen Kenntnisstand. Ähnliches ist zu Kapitel 6 zu sagen, in dem medizinische Aspekte besprochen werden: Im allgemeinen

stimmt's zwar, aber bisweilen kommt man nicht auf den Punkt. Beispielsweise hatte ich Schwierigkeiten mit der Passage auf Seite 99 über „vegetarians being in rude health, ascorbatically speaking“ (vielleicht muß man hierfür ein geborener Engländer sein?). Wahrscheinlich war der Autor dieses Kapitels selbst kein Mediziner, wie aus der Art der Beschreibung einiger Krankheiten zu schließen ist. Kapitel 7 über anorganische und analytische Aspekte ist sachkundig verfaßt; hier ist aber unklar, warum vier volle Seiten über Vitamin B12 gebracht werden, denn die Beziehung zu Vitamin C wird gar nicht hergestellt.

Zusammenfassend: Das Büchlein von etwa 150 Seiten ist anfangs ansprechend, aber wie das Autorenteam selbst sagt, ist das Gebiet in mancherlei Hinsicht noch im Dunkel. Die Bibliographie hätte einige neuere Eintragungen vertragen, z.B. das Buch für Laien von Linus Pauling, „How to Live Longer and Feel Better“, und das „Handbook of Vitamins“ von Machlin. Außerdem war die letzte Konferenz der New York Academy of Sciences über Vitamin C kaum eine „Third World Conference“, wie im Buch mehrfach gesagt wird.

Helmut Sies  
Institut für Physiologische Chemie  
der Universität Düsseldorf

**Nucleoside Synthesis. Organosilicon Methods.** (Reihe: Ellis Horwood Series in Organic Chemistry.) Von *E. Lukevics und A. Zablocka*. Ellis Horwood, London, 1991. 496 S., geb. \$ 221.95. – ISBN 0-13-812652-6

Ein zur Zeit stark expandierendes Forschungsgebiet ist die Chemie der Nucleoside, Nucleotide und Nucleinsäuren. Aus Studien zur Struktur und zur biologischen Funktion derartiger natürlicher Verbindungen hat man schnell auf das enorme biologische Potential von synthetisch modifizierten Spezies geschlossen. Analoga natürlicher Nucleoside, Nucleotide und Nucleinsäuren werden heute als Antimetaboliten in der Biochemie und in der Medizin eingesetzt. Stellvertretend seien hier Nucleosidanaloga wie 3'-Azidothymidin (AZT, anti-HIV-Aktivität) und Acyclovir (anti-Herpes-simplex-Aktivität) als Virustatica, 5-Fluoruridin als Antitumor-Agens sowie „Antisense-RNA“ und „-DNA“ als Genblocker erwähnt. Aufgrund der breiten Anwendung von biologisch aktiven Nucleosidanaloga ist ihre chemische Synthese eine Herausforderung.

Eine Möglichkeit besteht in der chemischen Modifizierung, ausgehend von einem natürlichen Nucleosid als Vorläufer. Die Modifikationsmöglichkeiten bei dieser Methode sind jedoch durch die Labilität der bereits vorhandenen  $\beta$ -glycosidischen Bindung relativ beschränkt. Bei einer weiteren Methode wird der aromatische Heterocyclen aus einem *N*-glycosylierten Vorläufer synthetisiert – allerdings kommt dieses Verfahren aufgrund des hohen synthetischen Aufwandes nur in Sonderfällen in Betracht. Die wichtigste Methode und zugleich diejenige mit dem größten Spielraum für Modifikationen ist die Glycosylierung des Aglyconeils mit einem entsprechenden Kohlenhydrat-Derivat. Eine spezielle Variante dieser letzten Methode liegt in der Glycosylierung mit silylierten Heterocyclen, der Silyl-Methode. Diese Variante ist das Thema des vorliegenden Buches. Im ersten Teil des Buches werden intensiv synthetische Aspekte diskutiert, der zweite Teil umfaßt eine tabellarische Übersicht über bisher durchgeführte Glycosylierungen mit silyliertem Heterocyclen (insgesamt 2549(!) Beispiele). Abgeschlossen wird das Buch durch ein Verzeichnis der behandelten Heterocyclen

und der Kohlenhydrat-Derivate sowie ein Literaturverzeichnis mit insgesamt 1056 Referenzen.

Der erste Teil ist in sechs Kapitel gegliedert. Im ersten werden die klassischen Methoden der Nucleosidsynthese kurz zusammengefaßt. Erwähnung finden die Hilbert-Johnson-Methode, die Fischer-Helferich-Methode sowie die Fusions- und Nitromethan-Verfahren. Ebenfalls wird kurz auf Transglycosylierungen eingegangen. Etwas verwunderlich ist allerdings, daß eine moderne Methode nicht erwähnt wird, bei der die glycosidische Bindung in einer Phasentransfer-Reaktion in Gegenwart von Base aus dem aromatischen Heterocyclus und dem Kohlenhydratteil hergestellt wird, obwohl sie eine der wenigen Methoden ist, die ohne Metallhalogenide als Katalysatoren auskommt. Dies ist insbesondere für Analoga, die in biologischen Systemen eingesetzt werden sollen, von entscheidendem Vorteil. Die Ausbeuten sind nicht schlechter als bei der Silyl-Methode. Am Ende des ersten Kapitels finden sich Beispiele zur Synthese von Nucleosiden durch Aufbau des Heterocyclus aus *N*-glykosylierten Kohlenhydraten. In Kapitel 2 wird die Glycosylierung von silylierten heterocyclischen Arenen eingeführt. Zunächst werden die Reagentien zur Silylierung des Heterocyclus beschrieben, und anschließend wird ausführlich auf die möglichen Mechanismen der Reaktion eingegangen. Es wird dabei schnell ersichtlich, daß es sich um ein der Hilbert-Johnson-Methode eng verwandtes Verfahren handelt. Die Mechanismen werden auch in bezug auf Kohlenhydrat-Derivate (Halogenose, S. 32, 1-*O*-Acyloxy- und 1-*O*-Alkyloxy-Zucker, S. 39) diskutiert. Außerdem werden Einflüsse von Lösungsmittel und Katalysator (S. 41, z.B. Aluminiumtrichlorid, Titantrichlorid, Zinntrichlorid, Trimethylsilyltriflat) sowie Substituenteneffekte am Heterocyclus in bezug auf das  $\alpha/\beta$ -Anomerenverhältnis der glycosidischen Bindung und auf die Ausbeuten berücksichtigt; darüber hinaus werden die Vorteile der Silyl-Methode im Vergleich zu den klassischen Glycosylierungsmethoden herausgearbeitet. Kapitel 3 behandelt eine Vielzahl von Synthesen sowie die sie beeinflussenden Faktoren, die zu modifizierten Pyrimidin-Nucleosiden sowie ihren Aza- und Deaza-Analoga führen, wohingegen Kapitel 4 entsprechende Daten für Nucleoside liefert, die bicyclische Arene enthalten. In diesem Kapitel sind auch die Purin-Nucleoside und ihre *N*-isomeren Vertreter zu finden. Kapitel 5 beschreibt detailliert Nucleoside „derived from other heterocyclic bases“. In allen drei Kapiteln werden immer wieder an ausgewählten Beispielen alle Faktoren diskutiert, die Einfluß auf den Reaktionsverlauf nehmen. So ist z.B. auf den Seiten 58, 59 die Reaktion eines  $\beta$ -D-Glucopyranosylbromids mit 2,4-Bis(trimethylsilyl)thymine unter neun verschiedenen Reaktionsbedingungen im Text und tabellarisch zusammengefaßt. Auch Vergleiche von Reaktionen nach der Silyl-Methode mit den klassischen Verfahren werden häufig aufgeführt (siehe z.B. S. 59). Bei der Glycosylierung von bicyclischen *N*-Heteroarenen (Kapitel 4 und 5) ist neben der Kontrolle der anomeren Konfiguration die Kontrolle der Regio-selektivität bezüglich der *N*-Atome im Heterocyclus von Interesse. Ansätze dazu werden an vielen Beispielen erläutert (siehe z.B. S. 174). Im sechsten Kapitel werden noch kurz Synthesen für Nucleotide aufgeführt.

Zur besseren Übersicht hätte man nach meinem Empfinden die Unterteilung klarer durchführen sollen. Eine klare Abgrenzung reiner Pyrimidin-Nucleoside von reinen Purin-Nucleosiden sowie ein Kapitel, das Aza-, Deaza- und *N*-isomere Analoga von Pyrimidin- und Purin-Nucleosiden (siehe Abschnitte 3.8, 3.9 bzw. 4.2 bis 4.8) zusammen mit Nucleosidanaloga „derived from other heterocyclic bases“ abhandelt, wäre wünschenswert gewesen.

Das Ziel der Autoren, eine Übersicht über eine spezielle Methode der klassischen Glycosylierung zu geben, die auf-

grund ihrer leichten Ausführbarkeit inzwischen große Beliebtheit erlangt hat, wurde erreicht. Das leicht lesbare und gut bebilderte Buch ist für alle, die sich mit der Synthese von Nucleosidanaloga beschäftigen, eine lohnende Anschaffung, da es eine ausgezeichnete, insbesondere aber außergewöhnlich umfangreiche Datensammlung über die Silyl-Methode zur Synthese von Nucleosidanaloga enthält. Immerhin wurden für den zweiten Teil des Buches 2549 Reaktionsbeispiele auf 299 Seiten gesammelt. Der astronomisch hohe Preis allerdings wird dafür sorgen, daß der Kreis der Käufer doch beschränkt bleiben wird.

Chris Meier

Institut für Organische Chemie  
der Universität Frankfurt am Main

**Microscale Techniques for the Organic Laboratory.** Von D. W. Mayo, R. M. Pike, S. S. Butcher und P. K. Trumper. Wiley, Chichester, 1991. XVIII, 285 S., Broschur £ 19.20. – ISBN 0-471-62192-7.

Ein wesentliches Problem bei der Ausbildung der Chemiestudenten ist der Übergang von den mit relativ großen Substanzmengen erlernten Arbeitstechniken zu den für Umsetzungen im Halbmikro- und Mikromaßstab erforderlichen Methoden. Die dabei häufig auftretenden Fehlschläge wären weniger gravierend, würde man die Studenten bereits im Grund- oder Fortgeschrittenenpraktikum mit den Regeln für ein erfolgreiches Arbeiten mit kleinen Substanzmengen vertraut machen. Diesem Anliegen haben sich die Autoren des vorliegenden Buches verschrieben. Die unter dem Motto „Smaller is Better“ in dieses Buch eingeflossenen Erfahrungen stammen aus ca. zehn Jahre laufenden Programmen an den Colleges der Autoren. „Microscale“ bedeutet hier Mengen im mmol-Bereich, d. h. bis zu 200 mg; die Verwendung derartig geringer Substanzmengen hat neben einer Erziehung der Studenten zu besonderer Sorgfalt weitere Vorteile: geringere Kosten für Chemikalien, größere Sicherheit, bessere Luftqualität in den Labors und (von immer größerer Bedeutung) weniger Probleme bei der Abfallbeseitigung.

Das Buch gliedert sich in sieben Abschnitte. Nach einer kurzen Einleitung und einigen Bemerkungen über Sicherheit im Labor folgt eine Einführung in die bei Reaktionen im Mikromaßstab benötigten Geräte und grundlegenden Arbeitstechniken. Daran schließt sich ein kurzer Abschnitt über Methoden zur Bestimmung physikalischer Eigenschaften an. Auch Techniken zur Isolierung und Reinigung organischer Verbindungen, die gerade beim Arbeiten mit kleinen Substanzmengen häufig über Erfolg oder Mißerfolg entscheiden, werden in der notwendigen Breite behandelt; alle wichtigen Methoden (Extraktion, Destillation, Kristallisation, Dünnschicht-, Säulen-, Gas- und Hochdruckflüssigkeitschromatographie) sind berücksichtigt. Techniken und theoretische Grundlagen, die zur spektroskopischen Charakterisierung der so (hoffentlich) gewonnenen Verbindungen nötig sind, werden in den letzten beiden Kapiteln behandelt, wobei der Abschnitt über IR-Spektroskopie sehr ausführlich ist, wohingegen die NMR-Spektroskopie von den Autoren eher stiefmütterlich behandelt wird. Diese in der Ausbildung der Studenten traditionelle Bevorzugung der IR-Spektroskopie beruht wohl weniger darauf, daß diese Methode den größten Informationsgehalt zur Identifizierung organischer Verbindungen bietet (die diesbezügliche Bemerkung der Autoren kann wohl nicht ganz ernst gemeint sein); vielmehr ist die Aufnahme eines IR-Spektrums billig, mit geringem Zeitaufwand verbunden und vom Studenten leicht erlernbar.