



Silicon-mediated Transformations of Functional Groups

Von Helmut Vorbrüggen. Wiley-VCH, Weinheim 2004. 364 S., geb., 129.00 €.—ISBN 3-527-30668-4

Dass die organische Chemie des Siliciums mehr ist als reine Schutzgruppenchemie, davon zeugen die zahlreichen Reaktionen der modernen Synthesechemie, die den dirigierenden und aktiverenden Einfluss von Trialkylsilylgruppen ausnutzen. Trialkylsilylgruppen verhalten sich in vieler Hinsicht wie räumlich anspruchsvolle, hydrophobe polarisierbare Wasserstoffatome, und dabei sind Organosilane ähnlich einfach zu handhaben wie gewöhnliche organische Verbindungen. Jedoch werden die Reaktivitäten und Selektivitäten funktioneller Gruppen gegenüber geeigneten Reaktionspartnern in einer Weise modifiziert, dass neue Möglichkeiten zur Umwandlung von funktionellen Gruppen und zur C-C-Bindungsknüpfung entstehen. Zudem lassen sich Trialkylsilylgruppen aus den organischen Zielmolekülen unter Reaktionsbedingungen wieder entfernen, die normale organische funktionelle Gruppen nicht beeinträchtigen.

Von diesem außerordentlichen Synthesepotenzial der Organosiliciumreaktien, die seit den siebziger Jahren zunehmend Eingang in die organische Synthesechemie gefunden haben, zeugt auch die vorliegende umfangreiche

Monographie von Helmut Vorbrüggen. Ausgangspunkt des Buches ist die Entdeckung der silylvermittelten Aminierung eines Uridins zu einem Cytidin in einer Eintopfreaktion im Arbeitskreis des Autors. Nach zwei kurzen einleitenden Kapiteln zu den Techniken der Silylierung und Desilylierung sowie zu Eigenschaften und Präparation der Silylierungsreaktien werden die Reaktionen verschiedenster XO-Systeme ($X = C, S, N, Se$ etc.) mit Silylierungsreaktien und deren Anwendungen in der Synthese kompakt vorgestellt. Auch Einzelaspekte der besprochenen Reaktionen werden im Detail behandelt, wobei man viele hilfreiche praktische Hinweise zum Ablauf der einzelnen Reaktionen findet – ein nicht zu unterschätzender Vorteil in einer Zeit, in der die experimentellen Details einer chemischen Synthese immer öfter in den Abgründen des Supplementary Materials verschwinden. Abgeschlossen wird jedes dieser detaillierten Einzelkapitel mit ausgewählten experimentellen Vorschriften zu den behandelten silylvermittelten Gruppentransformationen.

Die Monographie ist im Stile eines Übersichtsartikels verfasst, es handelt sich mithin um eine geordnete Zusammenstellung von verwandten chemischen Reaktionen. Eine didaktische Aufarbeitung der Chemie oder eine vergleichende Besprechung findet nicht oder nur ansatzweise statt. Für den erfahrenen Synthesechemiker ist dieses Buch eine Fundgrube, allerdings erschwert der sehr kompakte Stil und vor allem die sehr gedrängte Darstellung des Stoffes die Lektüre. Die Formelschemata sind überfrachtet und zum Teil sehr unübersichtlich. Man kann sich des Eindruckes nicht erwehren, dass die Platzersparnis Vorrang hatte vor einer klaren graphischen Darstellung der Chemie. Die Nummerierungen der Verbindungen sind zwar konsistent, aber sehr eigenwillig, so erscheinen z. B. im Text auf S. 20 die Verbindungen 201–203, 380 und 292, die in Formeln erst auf den Seiten 48, 82 bzw. 66 dargestellt sind. Der Index ist ausreichend und gestattet ein rasches Auffinden von Reaktionen und Silylierungsreaktien. Insgesamt ist zu bemerken, dass nur relativ wenige inhaltliche Fehler in diesem umfangreichen Text auffallen. So ist die experimentelle Vorschrift auf S. 37 nicht

im Einklang mit dem zugehörigen Formelschema; auf S. 218 wird auf ein falsches Schema verwiesen. Weiterhin sind dem Rezensenten einige unsaubere Formulierungen wie „tetravalentes“ statt „tetra-funktionalisiertes“ Silicium, „olefin“ statt „silaolefin“ (S. 249), „transition states“ statt „intermediate“ (S. 21) und die überholte Erklärung der Hyperkoordination in einigen Siliciumverbindungen über d-Orbitale (z. B. S. 20) aufgefallen.

Für Synthesechemiker birgt das Buch eine Vielzahl an wertvollen Informationen und Anregungen, die aufzeigen, wie Silylgruppen nicht nur als Schutzgruppen, sondern auch als aktivernde Gruppen in organisch-chemischen Transformationen gewinnbringend einzusetzen sind. Die Monographie ist dem Spezialisten sicher zu empfehlen, einem breiteren chemischen Publikum wird sich ihr Inhalt allerdings nur schwerlich erschließen.

Thomas Müller, Norbert Auner
Institut für Anorganische und Analytische
Chemie
Goethe-Universität Frankfurt

Charge Transfer in DNA



From Mechanism to Application.
Herausgegeben von Hans-Achim Wagenknecht. Wiley-VCH, Weinheim 2005. 229 S., geb., 99.00 €.—ISBN 3-527-31085-1

Das Buch *Charge Transfer in DNA* bietet einen Überblick über den aktuellen Stand der experimentellen Forschung auf diesem Gebiet. Erschienen ist es ein gutes Jahr nach dem zweibändigen Werk *Long-Range Charge Transfer in DNA* (Hrsg.: G. B. Schuster) aus der Reihe „Topics in Current Chemistry“, und da sich die Mehrzahl der Autoren in beiden Ausgaben wiederfindet, stellt sich die Frage, ob sich durch den

geringeren Umfang wesentliche Lücken auftun und – gerade weil das Thema so aktuell und dynamisch ist – ob der Leser mit vorliegender Monographie an Aktualität gewinnt.

Den fachspezifischen Kapiteln ist eine einleitende Übersicht des Herausgebers vorangestellt. Auch wenn die grundlegenden Untersuchungen von B. Giese und theoretische Aspekte nur oberflächlich gestreift werden, erhält man einen guten Überblick über die Vielzahl der bisher untersuchten Donor-Acceptor-Systeme, die, inklusive ihrer Redoxpotentiale, tabellarisch gegenübergestellt werden.

Entsprechend den aktuellen Forschungstrends werden in fast allen Beiträgen Experimente mit Elektroneninjektion („excess electron transfer“) beschrieben. Im längsten Kapitel des Buches berichten M. A. O’Neill und J. K. Barton über sequenzabhängige DNA-Dynamik nach Injektion positiver und negativer Ladungsträger anhand zeitaufgelöster optischer, elektrochemischer und biochemischer Untersuchungen nach Basenersatz und Interkalation von Farbstoffen, die als FRET-Komponenten (resonanter Förster-Energie-transfer) oder Redoxkomponenten aktiv sind. T. Carell und M. von Meltzer berichten phänomenologisch über die Wirkung von Überschusselektronen auf DNA und simulieren in Flavin-haltigen Haarnadelstrukturen die lichtinduzierte Spaltung von Thymin-Dimeren und die enzymatische Reparatur von UV-Schä-

den durch DNA-Photolyase. Der Schwerpunkt des Beitrags von F. D. Lewis und M. R. Wasielewski liegt auf der Dynamik der Ladungsträgerinjektion und des Ladungsträgertransports. Neu behandelt werden DNA-Duplexe, die an ihren Enden mit Elektronendonoren und -acceptoren markiert sind, und Elektronentransferprozesse in direktem Kontakt mit der ladungsinjizierenden Spezies. K. Kawai und T. Majima präsentieren spektroskopische Untersuchungen zum Transport positiver Ladung über Adenin-Sequenzen auf der μ -Zeitskala. Neben einem deutlich aktualisierten Literaturverzeichnis werden Untersuchungen über DNA-Schäden in Gegenwart von Photosensibilisatoren neu dargestellt. In Ergänzung ihrer früheren Beiträge diskutieren S. E. Rokita und T. Ito Überschusselektronentransferprozesse über sekundäre chemische Spaltungsreaktionen. Im Mittelpunkt des Beitrags von C. Dohno und I. Saito stehen oxidative Elektronentransferprozesse und die Rolle natürlicher und künstlicher Basen. V. Shafirovich und N. E. Geacintov beschreiben die Injektion positiver Ladungsträger im Duplex durch lichtgetriebene Reduktion von 2-Aminopurin-Radikalionen nach Ionisation durch Zweiphotonenanregung. Abschließend, und zum ersten Mal, schildern H. Wagenknecht und T. Fiebig Femtosekundenuntersuchungen an Pyren-modifizierten DNA-Systemen für reduktive Elektronentransferprozesse sowie an Ethidium-modifizierten Sys-

ten sowohl für reduktive als auch für oxidative Elektronentransferprozesse zu künstlichen Basen.

Diese Monographie legt ihren Schwerpunkt zweifellos auf die experimentelle Forschung und bietet hier eine umfassende Darstellung, wenn auch z. B. die sehr wichtigen Arbeiten von B. Giese nicht zusammenhängend dargestellt sind. Theoretische Arbeiten und Simulationen werden explizit nicht behandelt. Für Leser, die sich speziell für die biochemische Diagnostik des Ladungstransfers in DNA und die theoretische Behandlung solcher Prozesse interessieren, ist eine Kombination mit einem oder beiden der eingangs erwähnten Bände *Long-Range Charge Transfer in DNA* empfehlenswert.

Augenfällig wurde viel Wert auf eine übersichtliche Darstellung und einheitliche Präsentation gelegt. Das Buch ist nicht zuletzt wegen der bis ins Jahr 2005 reichenden Literaturverweise und des guten Index auch für Leser geeignet, die sich in das Thema einarbeiten möchten. In gleichem Maße bietet es aber auch die Möglichkeit, aktuelle Entwicklungen nachzuvollziehen, wie sie durchgängig in allen Beiträgen dargestellt werden.

Till von Feilitzsch
Physikalische Chemie
Department Chemie
Technische Universität München

DOI: 10.1002/ange.200585325