

von Molekularstrahlen durch adiabatische Expansion in Kapitel 1 und 9 oder das mehrfache Erscheinen des Lennard-Jones-Potentials (immerhin bei Verwendung der gleichen Symbole) bei der zwischenmolekularen Wechselwirkung. Um dies zu vermeiden, hätte ein sehr aufwändiges Koordinationsverfahren des Herausgebers mit den einzelnen Autoren angewendet werden müssen. Aber manchmal kann die Darstellung eines bestimmten Sachverhaltes durch verschiedene Autoren ja auch sehr hilfreich sein.

Fazit: ein sehr ansprechender und interessanter Band über eine Reihe moderner Themen im Umfeld der physikalischen Chemie, von ausgewiesenen Fachleuten in zehn Kapiteln dargestellt. Eher als Handbuch oder (neudeutsch) Topic zu charakterisieren denn als Lehrbuch.

Eugen Illenberger

Institut für Chemie und Biochemie  
Physikalische und Theoretische Chemie  
Freie Universität Berlin

S. Torii hat über Jahrzehnte wichtige Elektrosynthesen entwickelt, und 1985 erschien seine bedeutende Monographie über Elektrosynthesen an der Anode. Dem folgt jetzt ein zweites Werk, das in zwei Bänden und 13 Kapiteln die Reaktionen an der Kathode umfassend beschreibt.

Das 1. Kapitel zeigt in allgemeiner Form die Möglichkeiten kathodischer Umwandlungen auf, die durch ausgewählte Beispiele illustriert werden. Der Einfluss von Lösungsmitteln und Leitsalz, Elektrodenmaterial und anderen Bedingungen auf die Produktselektivität wird diskutiert.

Das 2. Kapitel behandelt die wichtige Reduktion der Carbonylgruppe. Es beginnt mit einer umfassenden Tabelle über die Reduktion von Kohlendioxid zu Produkten von Formaldehyd bis Ethylen. Die Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen sowie inter- und intramolekulare Hydrodimerisierungen werden mit einer großen Zahl von Beispielen vorgestellt. Dem folgen Carboxylierungen sowie intramolekulare Cyclisierungen mit Alkenen, Nitrilen, Enonen, Alkinen und Allenen. Für Carbonsäuren, Ester, Amide und Anhydride werden kathodische Hydrierungen, Dimerisierungen und die Verknüpfung mit Elektrophilen beschrieben.

Das 3. Kapitel befasst sich mit der Reduktion von Olefinen und Alkinen. Doppel- und Dreifachbindungen lassen sich entweder durch direkte Elektronenübertragung oder katalytisch mit elektrochemisch erzeugtem Wasserstoff chemoselektiv und in vielen Fällen auch stereoselektiv hydrieren. Die anionischen Zwischenstufen können mit Elektrophilen (Kohlendioxid, Alkylhalogenide) in Substitutionen und Additionen umgesetzt werden. Eine Fülle von Beispielen für inter- und intramolekulare Kupplungen aktivierter Olefine mit elektronenziehenden Gruppen (Pyridin, Aryl, Carbonyl, Amid, Nitril, Sulfon, Nitro) belegen die Anwendungsbreite.

Die Elektroreduktion von Arenen wird im 4. Kapitel vorgestellt. Die elektrokatalytische Hydrierung substituierter Arene führt bei Normaldruck und Raumtemperatur zu teilweise oder vollständig hydrierten Produkten. Eine Fülle kathodischer Birch-Reduktionen

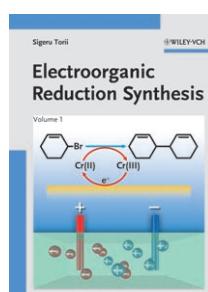
substituierter Arene, mehrkerniger Arene und aromatischer Steroide wird für Wasser, Tetrahydrofuran, Ammoniak und Methylamin als Lösungsmittel beschrieben.

Das 5. Kapitel behandelt die Reduktion stickstoffhaltiger Verbindungen. Abhängig von den Reaktionsbedingungen liefern aliphatische Nitroverbindungen selektiv Oxime, Hydroxylamine oder Amine. Die Anwendungsbreite der selektiven Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Nitrosoverbindungen, Hydroxylaminen und Aminen macht eine Tabelle mit 120 Einträgen deutlich. Eine weitere Tabelle (60 Einträge) fasst die Umwandlung substituierter Nitroarene zu Heterocyclen durch Redox-Umpolung zusammen.

Die Reduktion von Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen ist Inhalt von Kapitel 6. Zweiwertige Schwefelverbindungen wie Thiole werden reduktiv alkyliert oder zu Michael-Donoren aktiviert. Die reduktive Spaltung von Disulfiden eröffnet bemerkenswerte präparative Anwendungen. In vierwertigen Schwefelverbindungen wie Sulfoniumsalzen und Sulfoxiden lässt sich die schwefeltragende Gruppe reduktiv entfernen. Phenylsulfonate von Alkoholen und Phenylsulfonamide von Aminen, Aminosäuren und Peptiden lassen sich potentialselektiv entschützen. Elementares Selen und Tellur kann reduktiv mit Alkylhalogeniden in Seleide bzw. Telluride überführt werden.

Das umfangreiche 7. Kapitel belegt die Bedeutung der Reduktion halogenierter Verbindungen. Alkylhalogenide lassen sich dimerisieren oder zu Alkanen und Alkenen enthalogenieren. Aus 1, *n*-Dibromiden werden Cyclopropane, Bicylobutane oder Cyclopentane erhalten. Vicinale Dihalogenide liefern Olefine und eröffnen einen leichten Zugang zu gespannten Doppelbindungen. Im Falle von Arylhalogeniden findet man viele Bedingungen, um Halogen gegen Wasserstoff zu ersetzen. Aryl-Aryl-Kupplungen werden in großer Breite und hoher Ausbeute mit kathodisch erzeugten Nickel(0)-Komplexen erzielt. Reduktiv gebildete Radikale lassen sich inter- und intramolekular an Doppelbindungen addieren. Weiterhin werden Elektrocarboxylierungen oder elektroinitiierte S<sub>N</sub>1-Reaktionen mit Nucleophilen beschrieben. Organometallver-

## Electroorganic Reduction Synthesis



2 Bde. Von Sigeru Torii. Wiley-VCH, Weinheim 2006.  
830 S., geb., 299.00 €.—ISBN 3-527-31539-X

Die organische Elektrosynthese macht ein breites Spektrum an C-C-Verknüpfungen und Funktionsgruppenumwandlungen zugänglich. Dies geschieht bei Raumtemperatur und Normaldruck mit einem billigen Reagens, das keine Endprodukte als Abfall erzeugt. Die Umwandlungen verlaufen potentialselektiv, sparen Reaktionsschritte durch „Redox-Umpolung“ und sind im Maßstab leicht zu vergrößern.

bindungen werden bei der Reduktion von Halogeniden an aktiven Metallkathoden erhalten.

Kapitel 8 befasst sich mit der Reduktion von Alkoholen, Ethern und Estern. Die kathodische Reduktion von Alkoholen an der C-OH-Bindung gelingt nur in Anwesenheit von stark elektronenziehenden Gruppen. Tosylate und Triflate werden durch C-O-Spaltung in Anionen überführt, die protoniert werden oder durch 1,3-Eliminierung zu Cyclopropanen führen. Die reduktive Spaltung von Fluorenyl-, Tritylon- und Phenyltetrazolylethern liefert eine Methode für die kathodische Freisetzung geschützter Alkohole.

Kapitel 9 behandelt organische Verbindungen mit Elementen der Gruppen IIIA, IVA, VA, IB und IIB. Kathodenreaktionen werden zu ihrer Synthese, zu ihrer Umwandlung in Radikale und Anionen, zur Nutzung als Reduktionsmittel und zu ihrer Derivatisierung angewendet. Aus Alkylhalogeniden, Arenen und Olefinen werden Siliciumverbindungen gewonnen. Unterschiedlich substituierte Phosphane werden durch kathodische Spaltung von Phosphoniumsalzen erhalten. Ylide für Wittig-Reaktionen werden mit elektrochemisch erzeugten Basen hergestellt oder Anionen von Alkylphosphonaten für Wittig-Horner-Reaktionen durch Reduktion der  $\alpha$ -halogenierten Verbindungen erhalten.

Kapitel 10 beschreibt die Synthese von Organometallverbindungen und deren Anwendungen. Kathodisch erzeugtes Nickel(0) katalysiert die intramolekulare Arylierung von Alkenen und Alkinen oder unterstützt die selektive Carboxylierung von Dreifachbindungen. Reduktiv hergestellte Cobalt(I)-Komplexe ermöglichen die Allylkupplung, die intramolekulare Allylierung und Arylierung. Elektrochemisch gebildete Palladium(0)-Komplexe spalten Allylacetate, katalysieren die Heck-Arylierung und unterstützen die kathodische Kupplung und Carboxylierung von Allylacetaten und Arylhalogeniden.

Kapitel 11 behandelt die wichtige indirekte Elektroreduktion mit Metallkomplexen und organischen Verbindungen als Elektrokatalysatoren. Nickel(0)-Katalysatoren liefern Aryldimere und substituierte Benzoesäuren

aus Arylhalogeniden oder *p*-Polyphe-nylen aus 1,4-Dihalogenbenzolen. Cobalt(I)-Spezies aus Vitamin B<sub>12</sub>, Cobaloxim oder Aquacobalamin ermöglichen die Herstellung von Alkyradikalen aus Alkylhalogeniden und ihre Anwendung in der Synthese. Kathodisch erzeugte Palladium(0)-Komplexe ermöglichen die Cyanierung von Arylhalogeniden, die Allylierung von CH-Säuren, die Kupplung von Arylhalogeniden zu Biarylen oder die Carboxylierung zu Benzoesäurederivaten. Weitere Umwandlungen werden beschrieben für Eisen, Mangan (Epoxidierung), Chrom, Samarium (Allylkupplung, Pinakolisierung), Titan (Reduktion der Nitrogruppe), Zinn, Blei, Zink (Allylierung von Carbonylverbindungen und Iminen). Mit Methylviologen/NADH als Mediator können Carbonylgruppen stereoselektiv zu Alkoholen reduziert werden.

Umwandlungen mit elektrogene-rierten Basen (EGBs) werden in Kapitel 12 beschrieben. Eine sehr nützliche Tabelle fasst Anwendungen von 17 EGBs zusammen. Basen, die aus Chinonmethiden, Azoverbindungen, Amiden und Sauerstoff erzeugt werden, finden Anwendung in der Wittig- und Wittig-Horner-Olefinition, in basenkatalysierten Reaktionen und in der Alkylierung oder Carbonyladdition CH-acider Verbindungen. Carbanionen in  $\alpha$ -Stellung zu Halogensubstituenten können durch kathodische C-Halogen-Spaltung und/oder Deprotonierung durch eine EGB erzeugt und an Carbonylverbindungen addiert werden.

Kapitel 13 zur Elektropolymerisation behandelt die Synthese leitfähiger Polymere, elektrochemisch ausgelöste Polymerisationen und die elektrochemische Umwandlung von Polymeren. Die Synthese, Dotierung, Herstellung von Kompositmaterialen und mögliche Anwendungen werden unter anderem vorgestellt für Polypyrrol, Polythiophen, Poly(*p*-phenylen), Polyazulen, Polycarbazol, Polyacetylen und Polyanilin. Elektropolymerisationen können anodisch (Arylolefine, Phenole, Hydrochinon) und kathodisch (Isopren, Acrolein, Acrylnitril, Acrylamid) initiiert werden. Weiterhin wird die Umwandlung elektroaktiver Substituenten in Polymeren beschrieben.

Der Inhalt der beiden Bände ist über ein Verzeichnis mit 1400 Stichworten

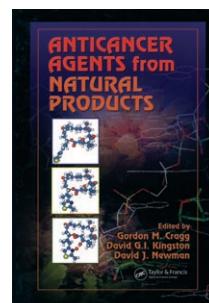
gut zugänglich. Besonders wertvoll ist ein sehr detaillierter Anhang mit einer Liste von 900 Umwandlungen. Diese sind nach Ausgangsverbindungen geordnet, die selektiv zu unterschiedlichen Produkten führen; dazu werden die Bedingungen, das Kapitel und die Literaturstelle genannt.

Die umfassende Sammlung kathodischer Umwandlungen konzentriert sich auf Literatur aus den Jahren 1965 bis 2000. Die große Menge an Information ist klar gegliedert, wird in 1600 Schemata und 107 Tabellen übersichtlich präsentiert und führt mit 3400 Zitaten zu den Originalarbeiten. Die Zahl der Fehler ist vergleichsweise gering. Die Stärke des Buches liegt in der umfassenden Beschreibung von Reaktionen und ihrer Anwendungsbreite, weniger in mechanistischen Diskussionen. Eine weitere Stärke ist die ausführliche Behandlung japanischer und chinesischer Literatur, die einen erheblichen Beitrag zum Thema liefert und häufig nicht leicht zugänglich ist. Das Buch kann jedem Wissenschaftler an der Universität oder in der Industrie empfohlen werden, der reduktive Methoden in der Synthese anwenden und bewerten möchte und dabei die Vorteile der Elektrolyse nutzen will.

Hans J. Schäfer  
Organisch-Chemisches Institut  
Universität Münster

DOI: 10.1002/ange.200685405

## Anticancer Agents from Natural Products



Herausgegeben von Gordon M. Cragg, David G. I. Kingston und David J. Newman. CRC/Taylor & Francis 2005. 577 S., geb., 179.95 \$.— ISBN 0-8493-1863-7

Die vorliegende Monographie besteht aus mehreren unabhängigen Über-