

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 α -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 B₁₂, 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 α -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.

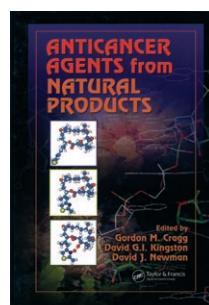
Der Inhalt der beiden Bände ist über ein Verzeichnis mit 1400 Stichworten

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

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-

sichtsartikeln, die sich umfassen mit den wichtigsten Gruppen von Naturstoffen auseinandersetzen, die sich als bedeutende Quelle für die Entdeckung und Entwicklung neuer Krebsmedikamente erwiesen haben. Eingeschlossen sind sowohl ältere Verbindungen wie Taxol, Doxorubicin und die Vincaalkaloide, die z.T. seit langem in der klinischen Behandlung von Krebserkrankungen etabliert sind, wie auch neuere Substanzen, die erst in jüngerer Zeit klinisch untersucht wurden oder sich gegenwärtig in der klinischen Entwicklung befinden, wie z.B. die Epothilone. Jedes Kapitel beginnt mit einer kurzen historischen Rückschau und beschäftigt sich dann ausführlich mit dem für die jeweilige Naturstoffklasse typischen molekularen Wirkungsmechanismus, mit der Chemie und Medizinalchemie der Verbindungen sowie mit ihrer Biochemie und Pharmakologie. Am Schluss jedes Kapitels findet sich eine kurze Zusammenfassung der bisherigen klinischen Untersuchungen mit spezifischen Vertretern der Substanzklasse, einschließlich solcher mit semisynthetischen Derivaten und vollsynthetischen Analoga.

Wie von einem Mehrautorenwerk nicht anders erwartet werden kann, sind die Beiträge nicht alle von gleicher Qualität, werden innerhalb jedes Kapitels unterschiedliche Schwerpunkte gesetzt und wird das entsprechende Gebiet nicht immer in der gleichen Breite abgedeckt. So wäre es z.B. wünschenswert, wenn im Kapitel über Bryostatin der medizinalchemische Aspekt etwas ausführlicher diskutiert

würde. Auch sind die Angaben zur klinischen Entwicklung einzelner Verbindungen z.T. nicht auf dem neusten Stand, was der nicht vermeidbaren Verzögerung zwischen dem Verfassen und Erscheinen eines Buches geschuldet ist. Diese Kritikpunkte sind aber angeichts der generell ausgezeichneten Qualität der Beiträge nur von untergeordneter Bedeutung.

Das Buch präsentiert sich als einzigartige Informationsquelle zur naturstoffbasierten Krebsmittelforschung, und zwar sowohl was die Qualität der wissenschaftlichen Information (einschließlich der zur Verfügung gestellten Literaturverweise) wie auch die Themenbreite anbelangt. Mir ist keine andere Einzelpublikation bekannt, die ein derartiges Spektrum an Themen und Substanzklassen in der gleichen Weise abdeckt.

Über die Beiträge zu einzelnen Naturstoffklassen hinaus enthält das Buch auch ein Kapitel zum Thema kombinatorische Biosynthese, womit der zunehmenden Bedeutung dieses Ansatzes zur Herstellung neuer Naturstoffanaloga, gerade auch im Bereich der Krebsmittelforschung, in adäquater Weise Rechnung getragen wird. Im sehr interessanten letzten Kapitel diskutieren zwei der drei Herausgeber außerdem ihre Sicht zu Entwicklungen und zukünftigen Trends in der naturstoffbasierten Arzneimittelforschung. Hierbei wird auch eine für die Naturstoffforschung im Allgemeinen sehr wichtige neue Entwicklung hervorgehoben, nämlich die Erkenntnis, dass in mehr

und mehr untersuchten Fällen der Organismus, aus dem ein Naturstoff (scheinbar) isoliert wird, nicht immer und nicht notwendigerweise der alleinige Produzent dieser Substanz sein muss. In vielen Fällen könnte nämlich ein großer Teil der Biosynthese tatsächlich von Mikroorganismen geleistet werden, die z.B. mit einer Pflanze oder einem marinen Makroorganismus symbiotisch zusammenleben. Wo immer das der Fall ist, ergeben sich für die fermentative Herstellung der gewünschten Substanzen völlig neue Perspektiven, insbesondere im Falle mariner Naturstoffe.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass dieses Buch mit einer Reihe von wissenschaftlich hochstehenden und umfassenden Abhandlungen die herausragende Rolle, die Naturstoffe bei der Suche nach neuen Krebsmedikamenten hatten, haben und auch in der Zukunft haben werden, in sehr eindrücklicher Art und Weise vermittelt und unterstreicht. Für jeden mit einem vielleicht auch nur entfernten wissenschaftlichen Interesse an der naturstoffbasierten Arzneimittelforschung, und das nicht nur im Bereich der Onkologie, sollte dieses Buch ein lohnende Anschaffung sein.

Karl-Heinz Altmann
Departement Chemie und Angewandte
Biowissenschaften
ETH Zürich

DOI: [10.1002/ange.200585390](https://doi.org/10.1002/ange.200585390)