

Stereoselective Synthesis. Von R. S. Atkinson. John Wiley & Sons, Chichester, 1995. 529 S. Broschur 29.95 £. – ISBN 0-471-95250-8/0-471-95419-5

Das Thema stereoselektive Synthese hat in jüngster Zeit einige Autoren inspiriert. Das als Erstauflage im letzten Jahr herausgebrachte Buch *Stereoselective Synthesis* von R. S. Atkinson besitzt sogar mehrere Namensvettern – die den gleichen Titel tragenden Houben-Weyl Bände E 21 a–f und das ebenfalls gleichnamige Buch von M. Nógrádi.

Was den Inhalt des neuesten Sprößlings dieser Familie betrifft, so werden alle Themenbereiche abgedeckt, die man in einem Werk dieses Umfangs erwartet (siehe unten). Dabei werden für alle besprochenen Reaktionstypen zunächst die der Stereoselektion zugrundeliegenden Prinzipien auf der Basis von mechanistischen Vorstellungen und Übergangszustandsmodellen genauestens erläutert und anschließend anhand ausgewählter Beispiele im Detail diskutiert. Dem Leser soll ein grundlegendes Verständnis für die Ursachen der beobachteten Stereoselektion vermittelt werden.

Mehr Phantasie als bei der Auswahl des Titels hat der Autor beim Ordnen des Stoffs bewiesen. Ein Hauptanliegen des Buches ist der Versuch, ein neues Konzept zur Klassifizierung stereoselektiver Reaktionen zu etablieren. Dieses basiert auf der Zahl chiraler Zentren, die im Produkt gebildet werden und dem Vergleich mit der Zahl chiraler Zentren im Startmaterial. So wird zwischen Typ-0- bis Typ-IV-Reaktionen unterschieden. In Typ-0-Reaktionen werden keine neuen chiralen Zentren gebildet, bei Typ-I-Reaktionen wird eine Bindung an einem chiralen Zentrum gebrochen und stereoselektiv eine neue Bindung gebildet. Typ-II-Reaktionen sind solche, in denen zwei oder mehr chirale Zentren gleichzeitig aus nicht chiralen Reagentien gebildet werden (z.B. simple Diastereoselektion). Bei Typ-III-Reaktionen werden ein oder mehrere Stereozentren unter dem Einfluß eines bereits existierenden Stereozentrums gebildet, hierbei wird jedoch eine ganze Zahl von Untertypen unterschieden (Typ-III_{s.c.}, Typ-III_{s.c.}, Typ-III_{r.c.}, Typ-III_{s.c./r.c.} und Typ-III_{cat.enant.}). Typ-IV-Reaktionen sind Reaktionen, bei denen keine chiralen Zentren entstehen, aber Diastereomere gebildet werden können (z.B. diastereoselektive Enolatbildung). Zu guter Letzt wird dann die Typ-II/III-Reaktion eingeführt, was zeigt, daß die Klassifizierung problematisch ist. Die Schwäche dieses Systems zeigt sich unter anderem auch darin, daß es dem Autor

selbst nicht gelingt, seine Klassifizierung der Gliederung des Buches zugrunde zu legen! Anstatt jedem Typ ein Kapitel zu widmen, und dieses Kapitel, wenn nötig, weiter zu untergliedern, stehen sechzehn Kapitel gleichberechtigt nebeneinander. Einmal korrespondiert dann ein Typ und ein Kapitel, andererseits verteilt sich aber auch ein Typ über bis zu acht Kapitel!

Das erste Kapitel erläutert die im Text verwendeten Begriffe wie Chemo-, Regio-, Diastereo- und Enantioselektivität, Chiralität, Prochiralität, Homo-, Enantio- und Diastereotopie etc. Im zweiten Kapitel wird das vom Autor verwendete System zur Klassifikation kurz erläutert (siehe oben, vertiefende Einblicke werden in den späteren Kapiteln noch gewährt). Kapitel drei befaßt sich mit Typ-0-Reaktionen. Wichtigstes Element ist hier eine Tabelle mit leicht verfügbaren, enantiomerenreinen Substanzen. Es wird beschrieben, wie diese Verbindungen unter Erhalt der chiralen Zentren in andere enantiomerenreine Synthesebausteine überführt werden können. Thema des vierten Kapitels sind – noch folgerichtig – Typ-I-Reaktionen. Dies beginnt bei der Inversion durch S_N2-Reaktionen, dem Gleichsetzen von doppelter Inversion mit Retention, unter Inversion oder Retention verlaufende 1,2-Umlagerungen, und führt bis zu Stills Carbanionen mit stabiler Konfiguration. Hier erfolgt nun der erste Bruch mit dem Klassifizierungssystem. Das fünfte Kapitel behandelt nicht etwa Typ-II-Reaktionen, sondern spezielle Typ-III_{s.c.}-Reaktionen. Konkret werden 1,3-Chiralitätstransfer durch S_N2'-Reaktionen [2,3]Sigmatrope und [3,3]Sigmatrope Umlagerungen, und die En-Reaktion behandelt.

Kapitel sechs greift nun die Typ-II-Reaktionen auf. Thema sind 1,2-Additionen an Olefine, elektrocyclische Reaktionen, Diels-Alder-Reaktionen und 1,3-Dipolare Cycloadditionen. Auch hier ist der Autor innovativ: Als bislang unübliche Begriffe werden hier die „inherent diastereoselectivity“ und die „occasional diastereoselectivity“ eingeführt. Das siebte Kapitel vertieft dann den Themenbereich „occasional diastereoselectivity“ am Beispiel von photochemischen [2 + 2]Cycloadditionen, photochemischen 1,3-Additionen von Arenen, 1,3-Diyl-Additionen, palladiumkatalysierten Trimethylenmethan-Additionen an Olefine und erneut [2,3]- bzw. [3,3]Sigmatropen Umlagerungen.

Die Aldoladdition und verwandte Reaktionen werden in Kapitel acht behandelt (immer noch Typ-II). Typ-III-Reaktionen finden sich dann unter anderem in Kapitel neun bis zwölf. Hier finden sich

wieder fast alle Reaktionen, bei denen asymmetrische Induktion bekannt ist. Der Bogen spannt sich von Epoxidation über Alkylierungsreaktionen bis hin zu Carbonyladditionsreaktionen. Erst an dieser Stelle werden die Begriffe A_{1,2}- und A_{1,3}-Spannung, auf die zuvor schon einige Male verwiesen wurde, erläutert. Das Hybrid aus Typ-II/III-Reaktionen findet sich in Kapitel dreizehn ebenso wie [4 + 2]Cycloadditionen, 1,3-Dipolare Cycloadditionen, Aldoladditionen und [3,3]Sigmatrope Umlagerungen.

Kapitel vierzehn springt zurück zu Typ-III-Reaktionen und liefert Beispiele für katalytische, enantioselektive Reaktionen (Typ-III_{cat.enant.}). Die Stichworte lauten hier Sharpless-Epoxidierung, CBS-Reduktion von Ketonen, homogenkatalytische Hydrierungen, chirale Lewis-Säuren für Diels-Alder- und En-Reaktionen, Sharpless-Dihydroxylierung, Cyclopropanierungen, Carbonyl- und Michaeladditionen. Typ-III_{s.c./r.c.}-Reaktionen finden sich in Kapitel fünfzehn. Hier geht es um die doppelte Stereodifferenzierung, und Begriffe wie „matched“ und „mismatched“ werden erläutert. Den Abschluß bildet das sechzehnte Kapitel, wiederum mit Typ-III-Reaktionen. Die Differenzierung zwischen enantio- und diastereotopen Atomen oder Gruppen ist hier das Thema. Dabei wird auch auf knapp 19 Seiten auf den Einsatz von Enzymen in der stereoselektiven Synthese eingegangen.

Am Ende jedes Kapitels findet sich eine kurze, etwa halbseitige Zusammenfassung, die die wichtigsten Punkte wiederholt. Das Register ist mit ca. 500 Einträgen ausreichend, alle wichtigen Stichworte sind aufgeführt. Ärgerlich ist nur, daß bei einigen Stichworten nicht alle Seitenzahlen aufgeführt sind. So fehlt z.B. bei der Diels-Alder-Reaktion die S. 477. Insgesamt sind über 700 Literaturzitate aufgenommen, die Literatur ist bis 1992 berücksichtigt.

Verblüffend war für mich die Verwendung des offenbar aus dem Deutschen übernommenen Wortes *echt* – „... the design of *echt* Type-III_{r.c.} reactions...“ (S. 361). Neben den üblichen kleinen Unstimmigkeiten, die sich in jede erste Auflage einschleichen, habe ich nur drei größere Fehler entdeckt. So werden Allylmetall-Verbindungen durchgehend als Alkenylmetall-Verbindungen bezeichnet (S. 217, 233 etc.) und in Schema 14 b auf S. 372 das falsche Olefin dargestellt. Ebenfalls inkorrekt ist die Verwendung der Präfixe *cis/trans* anstelle des von Masamune geprägten *syn/anti*-Begriffs.

Bei der Diskussion stereochemischer Probleme ist die Qualität der grafischen

Darstellung von besonderer Bedeutung. Die perspektivischen Formelzeichnungen für die Übergangszustände sind anschaulich, nur die „pilzartig“ anmutende Schreibweise der am Ende von nach hinten stehenden Bindungen befindlichen Sauerstoffatome ist gewöhnungsbedürftig (siehe z.B. S. 27). Von geradezu rührender Eindringlichkeit sind die hin und wieder verwendeten „Lassos“ um Bindungen, die durch Pfeile verschoben werden (siehe z.B. S. 81).

Das Prinzip, nicht wie andere Bücher, die stereoselektive Synthese einer bestimmten Substanzklasse oder die stereochemischen Aspekte einzelner Reaktionen (z.B. Diels-Alder-Reaktion) als Ordnungskriterium zu verwenden, hat Nachteile. So fällt z.B. auf, daß die verschiedenen stereochemischen Aspekte der Diels-Alder-Reaktion häppchenweise in insgesamt sieben Kapiteln besprochen werden. Dadurch wird auch die Vielzahl von Querverweisen auf andere Kapitel notwendig. Die hier benutzte Gliederung orientiert sich an gemeinsamen, die Stereoselektion betreffenden, Prinzipien unterschiedlicher Reaktionen. Dies hat den Vorteil, dem Leser eine interessante neue Perspektive aufzuzeigen, bzw. ihm zu helfen, neue Zusammenhänge zu entdecken. So werden beispielsweise auf S. 148 ff. die Gemeinsamkeiten von Epoxidation, Aziridinierung und Cyclopropanierung von Alkenen herausgearbeitet und die Reaktivität dieser Verbindungen dann mit der von Zwischenstufen der Halogenierung von Alkenen bzw. von in Dreiringen eingebundenen Sulfonium- und Seleniumionen korreliert. Da jedoch, wie oben diskutiert, diese interessante Gliederung nicht ursächlich mit der neu konzipierten Klassifizierung zusammenhängt, stellt sich die Frage nach dem Sinn der letzteren.

Zusammenfassend bedeutet dies, daß das Buch für den Neuling auf dem Gebiet der stereoselektiven Synthese wenig geeignet ist, aber jemandem, der bereits über Grundkenntnisse auf diesem Sektor verfügt, neue Denkanstöße liefert. Ob der Versuch einer neuen Klassifizierung stereoselektiver Reaktionen Beachtung findet, wird die Zukunft zeigen.

A. Stephen K. Hashmi
Institut für Organische Chemie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt/Main

Organische Chemie. Von F. A. Carey und R. J. Sundberg. Herausgegeben von H. J. Schäfer, D. Hoppe und G. Erker. VCH, Weinheim, 1995. 1635 S., geb. 138.00 DM. – ISBN 3-527-29217-9

Der „Carey/Sundberg“ ist eines der etablierten Lehrbücher der organischen Chemie für Fortgeschrittene im angelsächsischen Sprachraum. Das Werk zeichnet sich besonders dadurch aus, daß es in didaktisch ausgezeichneter Weise den fortgeschrittenen Studenten einerseits die Prinzipien der etablierten Chemie, aber auch neue Fragestellungen erläutert, die in diesem Studienabschnitt angesprochen werden, und diese andererseits anhand von Beispielen aus der aktuellen Literatur vertieft. Der „Carey/Sundberg“ führt die Studenten damit quasi „unter einem Dach“ von den Grundlagen an die aktuelle Forschung heran. Die besonderen Stärken dieses Lehrbuches kennend, haben viele Professoren die amerikanische Ausgabe zur Grundlage ihrer Lehrveranstaltungen gemacht und auch die Resonanz seitens der Hauptadressaten, der Studenten, war sehr positiv. Es ist daher nur allzu verständlich, daß der Wunsch nach einer Übersetzung dieses Lehrbuches ins Deutsche breit und intensiv war. Anlässlich der 25. GdCh-Hauptversammlung in Münster im September 1995 wurde nun die einbändige deutsche Ausgabe präsentiert, die eine bearbeitete Übersetzung der zweibändigen dritten Auflage des amerikanischen Originals darstellt. Die Wahl von Ort und Zeitpunkt der Präsentation ermöglichte den zahlreich vertretenen Fachkollegen des Münsteraner (!) Herausgeber-Teams einen ersten Blick auf das neue Buch, so daß der „Carey/Sundberg“ mit einem Umfang von 1650 Seiten und einem Preis von 138,- DM den Studierenden pünktlich zu Beginn des Wintersemesters 95/96 schwer in der Tasche oder auf dem Schreibtisch liegen konnte.

Die Herausgeber betonen im Vorwort ausdrücklich, daß sie gegenüber der amerikanischen Ausgabe „keine gravierenden Änderungen“ vorgenommen, sondern sich „auf das behutsame Hinzufügen einiger Ergänzungen beschränkt“ und so den „typischen Charakter des Carey/Sundberg“ auch in der deutschen Übersetzung erhalten haben. Die „behutsamen Ergänzungen“ umfassen dabei im wesentlichen das Hinzufügen von Beispielen und die Erweiterung der Literaturzusammenstellung, so daß die von den Herausgebern mit Recht als einseitig empfundene USA-Lastigkeit des Lehrbuches zugunsten von Arbeiten aus dem „Rest der Welt“ ausbalanciert wurde. Nach unserem Eindruck

waren die Herausgeber gut beraten, diese Vorgehensweise zu wählen. In Anlehnung an das Motto „Never change a winning team“ wäre es unklug gewesen, den durch die hohe Qualität des Originals geprägten Erwartungen der kaufwilligen Interessenten nicht zu entsprechen und ein bereits als sehr gut empfundenes Werk ohne Not grundlegend zu verändern. Die Ergänzungen der durch die amerikanische Brille ausgewählten Zitate und Beispiele tut dem Lehrbuch sehr gut und macht es für die Studenten umso wertvoller, weil ausgewogener.

Die deutsche Ausgabe des „Carey/Sundberg“ gliedert sich in zwei Teile, die im amerikanischen Original durch die Trennung in zwei Bände ihr Pendant finden. In Teil A werden die Grundlagen zum Verständnis von Struktur, Reaktivität und den Reaktionen organischer Verbindungen gelegt, die dann in Teil B an konkreten Reaktionen im Detail betrachtet und jeweils mit vielen Beispielen belegt werden. An jedes der je dreizehn Kapitel von Teil A und B schließen sich ein Überblick über allgemeine Literatur zum jeweiligen Thema und eine Reihe von Aufgaben an, die die Möglichkeit zur Vertiefung des Erlernten geben. Das 27. Kapitel stellt Literaturverweise zu diesen Aufgaben bereit. Ihm folgen ein Personenregister (48 Seiten) und ein Sachregister (45 Seiten).

Im ersten Kapitel wird der Leser in die Grundlagen von „Chemischer Bindung und Struktur“, angefangen mit der Valence-Bond-Theorie, über Strukturen und Energien, bis zur Anwendung der Molekülorbitaltheorie, eingeführt. Der Schwerpunkt liegt auf der Vermittlung der Werkzeuge, die zum späteren Verständnis von Strukturen und Reaktionen benötigt werden. Dazu werden die Orbitale und deren Wechselwirkungen miteinander für die wichtigsten Systeme besprochen, auf die später in den Argumentationen zu Reaktivität und Selektivität immer wieder zurückgegriffen wird. In die „Grundlagen der Stereochemie“ führt das zweite Kapitel ein, das einen breiten Überblick über die Grundbegriffe der statischen und dynamischen Stereochemie gibt. Leider erfolgt nur für das stereogene Kohlenstoffatom eine detaillierte Betrachtung, andere Chiralitätselemente werden nur aufgezählt und dann auf die Literatur verwiesen. Das dritte Kapitel über „Konformation, sterische und stereoelektronische Effekte“ baut direkt auf dem ersten auf und erläutert die nun im Vordergrund stehenden Begriffe an einer Vielzahl von Beispielen aus den unterschiedlichen Strukturklassen. Die Auswirkungen auf die Reaktivität werden ausführlich disku-