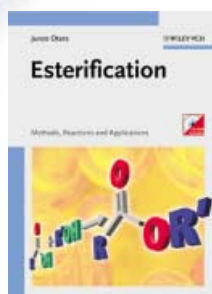




Esterification



Methods, Reactions and Applications. Von Junzo Otera. Wiley-VCH, Weinheim 2003. X + 302 S., geb., 139.00 €.—ISBN 3-527-30490-8

Die Veresterung gehört wohl zu den wichtigsten Reaktionen in der Organischen Chemie. Die meisten Chemiker stellt diese Reaktion in der Praxis normalerweise vor keine großen Schwierigkeiten, aber es gibt zahlreiche Beispiele von Veresterungen, die enttäuschend verlaufen oder gar fehlschlagen. Molekülspannung, sterische Hinderung, nachteiliges Gleichgewicht, Substratempfindlichkeit sind nur einige der Faktoren, die eine im Übrigen alltägliche Reaktion scheitern lassen können. Wohin soll man sich in einer solch misslichen Lage wenden? Oteras Monographie könnte die erste Adresse sein.

Das Buch ist in zwei Teile geordnet: Teil I mit vier Kapiteln ist der Methodik gewidmet, in Teil II werden Anwendungen in der Synthese beschrieben. Der erste Teil entspricht eher einem Handbuch, in dem sorgfältig geordnet Verfahren zur Herstellung bestimmter Verbindungen, in den meisten Fällen durch Schemata veranschaulicht, mit kurzen Kommentaren zusammengestellt sind. Die Schemata werden, wenn es angemessen erscheint, durch mechanistische Details ergänzt, wodurch das Buch für Studierende interessant wird. Der zweite Teil ist heterogener aufgebaut, da hier ein breites Themenspektrum abgedeckt wird.

Im ersten Kapitel „Reaction of Alcohols with Carboxylic Acids and their Derivatives“ (140 Seiten, 283 Schemata) werden Veresterungen von Alkoholen mit Carbonsäuren, Estern (Umesterung), Säureanhydriden, Säurehalogeniden und anderen Acylderivaten vorgestellt. Jede Reaktion wird sowohl in Abwesenheit von Aktivatoren als auch in Gegenwart von sauren und basischen Katalysatoren oder Enzymen beschrieben. In einem kurzen Kapitel, „Use of Tin and Other Metal Alkoxides“ (10 Seiten, 24 Schemata), wird hauptsächlich über die Aktivierung von Alkoholen durch Überführung in die entsprechenden Zinnalkoxide und von Diolen durch Umsetzung zu Stannylenderivaten berichtet. Die letztgenannte Aktivierung ist in der Kohlenhydratchemie eine nützliche Methode zur selektiven Veresterung. Leider wird auf die Ursache der Selektivität nicht näher eingegangen, obwohl hierzu vieles bekannt ist. In Kapitel 3, „Conversion of Carboxylic Acids into Esters without Use of Alcohols“ (16 Seiten, 32 Schemata), werden die Veresterung mit Diazoalkanen sowie die O-Alkylierung von Carbonsäuresalzen mit Alkylhalogeniden und anderen elektrophilen Alkylierungsreagentien wie Alkylsulfaten, Orthoestern und O-Alkylisoharnstoffen abgehandelt. Die Verwendung von Trialkyloxonium-Salzen wird nicht diskutiert, und obwohl in mehreren Reaktionen Cäsiumsalze eingesetzt werden, erfolgt keine Erörterung des „Cäsium-Effekts“. Die Phasentransferkatalyse taucht nur in einem einzigen Beispiel auf und wird mit einem dreizeiligen Kommentar abgetan. Allerdings wird das Thema im zweiten Teil des Buchs noch einmal kurz aufgegriffen. Die Verwendung von Silbersalzen wird zwar erwähnt (Seite 159), aber nicht an Beispielen veranschaulicht. Gänzlich unerwähnt bleibt der Palladium-katalysierte Allyltransfer. Das sehr kurze Kapitel 4, „Ester-Interchange Reactions“ (2 Seiten, 3 Schemata), schließt den ersten Teil ab.

Der zweite Teil beginnt mit dem Kapitel „Kinetic Resolution“ (19 Seiten, 14 Schemata), in dem die enzymatische und nichtenzymatische Racematspaltung sowie die dynamische und parallele kinetische Racematspaltung behandelt werden. Der Abschnitt über

die nichtenzymatische Racematspaltung enthält eine nützliche Liste mit enantiomerenreinen organischen Katalysatoren, wobei die Literatur bis September 2002 berücksichtigt wurde. Kapitel 6 (5 Seiten, 11 Schemata) ist eine Übersicht zur asymmetrischen Desymmetrisierung von *meso*-1,n-Diolen und *meso*-Anhydriden mithilfe von Enzymen und organischen Katalysatoren. Kapitel 7 (45 Seiten) enthält eine Sammlung von Themen, die von der selektiven Veresterung bis hin zu neuen Reaktionsmedien wie fluorigen Phasen oder ionischen Lösungsmitteln reichen. In einem Abschnitt über Anwendungen in Naturstoffsynthesen sind 300 Synthesen, meist aus den 90er Jahren, aufgelistet, bei denen die Veresterung ein Schlüsselschritt ist. Etwa 20 Beispiele veranschaulichen die Bedeutung der Yamaguchi- und Mitsunobu-Reaktion einschließlich Carbodiimid-basierter Veresterungsmethoden. Ein Bericht über industrielle Anwendungen der Veresterung folgt in Kapitel 8 (15 Seiten). An wen sich dieses Kapitel in erster Linie wendet, bleibt das Geheimnis des Verfassers, und in Anbetracht des thematisch begrenzten Rahmen des Buchs scheint es fehl am Platze.

Eine erfreuliche Besonderheit an Oteras Buch ist die Beilage einer CD-ROM, auf der eine Datenbank mit 5235 Reaktionen einschließlich der in dem Buch abgebildeten Schemata zu finden ist. Die Datenbank basiert auf dem Programm FileMaker und beinhaltet ein Reaktionsschema (nicht suchbar) und sieben suchbare Felder (Part I, Part II, Keyword, Others, Journal, Author, Year). Das Programm lief auf einem Macintosh G4 einwandfrei und schnell.

Die Felder Keyword und Others sind in den meisten Fällen leer und deshalb von geringem Wert. Die Suche nach lactonization, macrolactonization, oxonium, palladium, silver, desymmetrization und Mitsunobu blieb erfolglos. Auf die Eingabe von phase transfer wurden 18 Einträge angegeben, auf die von macrolide nur einer. Die Datenbank lässt sich am besten zur Suche von Selektivitäten (entsprechende Befehlszeilen sind auf Seite VII des Buchs aufgeführt), zusätzlichen Reaktionsbeispielen oder im Buch erwähnten

Verfahren verwenden. Die Einträge in den Feldern Part I und Part II beziehen sich auf die entsprechenden Abschnitte im Buch. Es ist schade, dass die Möglichkeiten hinsichtlich des Feldes Keyword nicht voll ausgeschöpft wurden. Beispielsweise wird die Desymmetrisierung von *meso*-Anhydriden in mindestens drei Abschnitten des Buchs behandelt. Auf S. 98 (Abschnitt 1.3.2.2) wird die Reaktion von *meso*-Anhydriden mit chiralen Diphenylborsäureestern dargestellt, ohne dass auf verwandte Reaktionen im Buch verwiesen wird. Auf S. 113 (Abschnitt 1.3.3.2) wird die Methanolyse von *meso*-Anhydriden mit Cinchona-Alkaloiden als chiralen Basen vorgestellt, wiederum ohne Querverweise. Nur im Kapitel über die asymmetrische Desymmetrisierung, in dem auch die Methanolyse von *meso*-Anhydriden auf S. 200 kurz behandelt wird, sind Querverweise auf die Abschnitte 1.3.2.2 und 1.3.3.2 vorhanden. In der Datenbank findet man einen Eintrag zur Desymmetrisierung von 3-substituierten Glutarsäureanhydriden. Der Eintrag ist verknüpft mit dem Abschnitt 1.3.3.2 in Teil I und dem Kapitel über die asymmetrische Desymmetrisierung in Teil II, obwohl keine Cinchona-Alkaloide verwendet worden sind. Keine Verknüpfung wurde dagegen mit Kapitel 7 hergestellt, in dem in Tabelle 7.4 auf die Synthese von Compactin verwiesen wird. Wären in der Datenbank die richtigen Links gesetzt, wäre es nicht zu diesem Durcheinander gekommen.

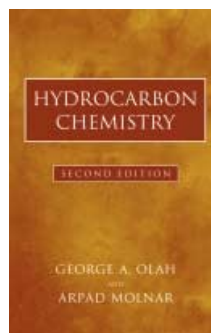
Insgesamt gesehen ist das Buch für Chemiker auf dem Gebiet der organischen Synthese sehr nützlich. Die CD-ROM ist ein willkommenes Hilfsmittel, das eine riesige Menge an zusätzlichen Informationen bereitstellt. Es wäre sogar vorteilhafter gewesen, die experimentellen Protokolle, die in Teil I sehr viel Platz einnehmen, auf der CD-ROM unterzubringen. Einige Auslassungen schmälern allerdings den Wert des Buches zu einem gewissen Grad. Beispielsweise fehlt eine detaillierte Beschreibung der Makrolactonisierung (das Wort taucht nicht einmal im Sachregister auf), obwohl diese Reaktion im Zusammenhang mit Makrolid-Synthesen eine große Bedeutung hat. Ebenfalls bedauerlich ist das Fehlen von Verweisen auf andere Monographien und

Übersichtsartikel über Ester, Veresterungen, Esterschutzgruppen oder Bio-transformationen.

Philip J. Kocienski
School of Chemistry
University of Leeds (Großbritannien)

DOI: 10.1002/ange.200385067

Hydrocarbon Chemistry



Von George A. Olah
und Árpád Molnár.
Wiley-Interscience,
Hoboken 2003.
871 S., geb.,
165,00 €.—ISBN
0-471-41782-3

Die in ihrer zweiten Auflage vorliegende Monographie zur Chemie der Kohlenwasserstoffe von George Olah und Árpád Molnár erweitert die aus dem Jahr 1995 stammende Erstauflage um einige zusätzliche Kapitel und neuere Literatur bis einschließlich Ende 2001. Die Idee zu diesem Buch geht ursprünglich auf einzelne, in unterschiedlichen Organen publizierte Kapitel zurück, die bereits seit den späten 70er Jahren erschienen sind. Die Chemie der Kohlenwasserstoffe in einem einzelnen Werk zusammenzufassen, scheint schier unmöglich, sodass die Autoren berechtigterweise nicht umhin konnten, eine Auswahl zu treffen, bei der natürlich auch ihre persönlichen Erfahrungen und Präferenzen eingeflossen sind. Damit ist das vorliegende Werk weniger ein Lehrbuch als eine Zusammenfassung des Lebenswerks von Olah und Mitarbeitern zur Chemie der Kohlenwasserstoffe mit vielen nützlichen Literaturstellen. Die Chemie der Kohlenwasserstoffe ist sowohl aus akademischer als auch aus industrieller Sicht nach wie vor hochaktuell; das Problem der selektiven Oxidation von Methan zu Methanol, das eine zentrale

Rolle in der Nutzung neuer Energieformen spielt, ist nur ein Beispiel. Damit deckt die Monographie ein breites Spektrum der Organischen Chemie ab, die in Einzelkapiteln zwar auch anderswo zusammengefasst ist, wohl aber nicht wie in der vorliegenden Weise auch praktische industrielle Anwendungen hervorhebt.

Das Buch umfasst 14 Kapitel, die nach einer allgemeinen Einführung, einem Abschnitt über die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Petroleum und Erdgas und einer äußerst interessanten Zusammenfassung der C_1 -Chemie (CO , CO_2 , CH_4) spezielle Verfahren zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen behandeln. Die Autoren widmen sich zunächst den industriell wichtigen Cracking-, Reforming- und Isomerisierungsprozessen und behandeln anschließend die selektive Einführung funktioneller Gruppen in Kohlenwasserstoffgerüste. Neuere Methoden werden in den letzten drei Kapiteln zusammengefasst.

Der größte Wert des Buches liegt in der Kompaktheit der einzelnen Kapitel und in der Vielzahl der zitierten Originalliteratur, die es dem interessierten Leser leicht ermöglicht, sich tiefer in ein Thema einzuarbeiten. Das dafür notwendige Inhaltsverzeichnis ist ausreichend gut, wobei einige offensichtliche Lücken der ersten Ausgabe auch in der zweiten nicht vollständig ausgeglichen wurden. So sucht man im Inhaltsverzeichnis vergeblich nach der Iodierung von Alkanen, obwohl diese im Text an mehreren Stellen erwähnt wird. Zwar findet man den Eintrag „Iodination“, dieser bezieht sich aber vornehmlich auf die Addition von Iod an ungesättigte Systeme.

Als Lehrbuch ist das Werk weniger geeignet. Dafür sind die zugrundeliegenden mechanistischen Konzepte zu einfach dargestellt. So gibt es trotz einer ungeheuren Vielzahl von Arbeiten nur sporadisch Bezüge zur theoretischen Aufklärung der Reaktionsmechanismen vieler Reaktionen von Kohlenwasserstoffen; das so wichtige „two-state reactivity“-Modell fehlt völlig. Der Einelektronentransfer als mechanistische Alternative bei der direkten Funktionalisierung von Alkanen wird nur peripher und entsprechend unvollständig dargestellt, die σ -Bin-