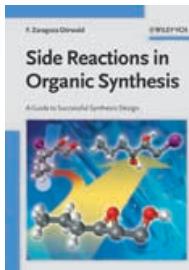


Side Reactions in Organic Synthesis



A Guide to Successful Synthesis Design.
Von Florencio Zaragoza Dörwald. Wiley-VCH, Weinheim 2004. 374 S., Broschur, 89.00 €.—
ISBN 3-527-31021-5

Wir sehen uns derzeit inmitten einer teils heftig geführten Debatte über die Zukunft der Chemie, speziell über die Notwendigkeit, die Methoden der organischen Synthese weiter zu verfeinern. Der Meinung, die organische Chemie sei eine reife Wissenschaft und nicht länger für Überraschungen gut, hatte Seebach schon vor 15 Jahren in einem Aufsatz in der *Angewandten Chemie* vehement widersprochen (*Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1363). Auf der anderen Seite findet sich vielfach die Auffassung, dass die Suche nach neuen, effizienteren und umweltfreundlicheren Synthesen unvermindert fortgesetzt werden sollte, da sich unsere derzeitigen Methoden nicht selten als unzureichend erweisen. Nimmt man diese beiden gegensätzlichen Standpunkte, addiert noch den beunruhigenden, aber beständigen Trend hinzu, die Chemie als Vehikel der Biologie, Materialwissenschaften etc. zu betrachten, so haben wir eine glänzende Ausgangsbasis für jede Art von Kontroverse.

Dass wir uns schwierigen Zeiten gegenübersehen, mag auf ein gerütteltes Maß an Überheblichkeit zurückgehen, die wir Organiker über Jahrzehnte in unsere Lehrbücher transportiert haben. Das klassische Lehrbuch der organi-

schen Synthese beschreibt serienweise Reaktionen und Synthesemethoden, die ausnahmslos das gewünschte Produkt ergeben. Studierende und Nichteingeweihte mögen daraus den falschen Schluss ziehen, dass organische Synthesen stets leicht von der Hand gehen und Moleküle nach Wunsch zu ordnen sind. Vertraut sind uns die bestürzten Gesichter fachfremder Kollegen, die uns fragen, wie lange wir denn nun bräuchten, um ihnen einige Milligramm dieser oder jener „einfachen“ organischen Verbindung zu synthetisieren, und denen wir zur Antwort „bestenfalls einige Monate“ oder „das geht nicht“ entgegnen müssen. Oft ist dann einiges an Erläuterung und Konversation vonnöten, um zu vermitteln, dass organische Chemie keineswegs leicht ist, und dass die einfachen Reaktionen und Methoden, von denen in den Vorlesungen zur organischen Chemie erzählt wurde, nur ein Teil der Wahrheit sind.

Side Reactions in Organic Synthesis lässt uns zwei Lektionen lernen, die jedem Synthesechemiker wohlvertraut sind, viele einschlägige Lehrbücher der organischen Synthese und organischen Chemie aber vergessen: Erstens gibt es nur wenige Reaktionen, die als allgemein anwendbar gelten können, und zweitens entsteht bei den meisten Synthesen mehr als ein Produkt.

Das Buch ist nach bewährtem Muster aufgebaut, das mich an den geschätzten Klassiker *Some Modern Methods of Organic Synthesis* von Carruthers erinnert. In Kapitel 1 werden anhand ausgewählter Synthesen die Grundlagen erläutert, wobei einige praktische Aspekte von Retrosynthese-strategien behandelt werden, ohne tiefer in die Thematik einzutauchen, was auch nicht der Intention des Buchs entspricht. Warum an dieser Stelle das Konzept der harten und weichen Säuren und Basen beschrieben wird, scheint unklar. Eine gute Idee ist hingegen die Erörterung des Curtin-Hammett-Prinzips, da der Text sich später intensiv mit Konkurrenzreaktionen in der organischen Synthese beschäftigt.

Das 2. Kapitel behandelt stereoelektronische Effekte und ihren Einfluss auf die Reaktivität, das 3. Kapitel beleuchtet Struktur und Reaktivität unter thermodynamischen Aspekten. Die Kapitel mögen für manchen Leser nützlich

sein, ein Verweis auf ein bewährtes Lehrbuch über Mechanismen in der organischen Chemie hätte es jedoch auch getan, zumal die Ausführungen für sich genommen sehr gestrafft sind. Die Hinweise auf aktuelle und weiterführende Literatur zu den einzelnen Reaktionen sind dafür umfangreich und sorgfältig ausgewählt.

Die folgenden Kapitel beginnen jeweils mit einer Einführung, dann folgt eine allgemeine Diskussion des betreffenden Mechanismus und schließlich eine Beschreibung von Anwendungen der Reaktion in der organischen Synthese. Die ausgewählten Beispiele sind in der Regel einstufige Synthesen, und Totalsynthesen werden außer im 1. Kapitel kaum erwähnt.

Kapitel 4 beschäftigt sich ausgiebig mit aliphatischen nucleophilen Substitutionen. Zu Beginn ist das Kapitel nach Abgangsgruppen geordnet, später nach der Struktur der Elektrophile. Es werden jeweils die Unzulänglichkeiten einer Reaktion genannt und alternative Reaktionen aufgezeigt. Die Darstellung in diesem Kapitel ist stark mechanistisch geprägt und entspricht weniger einem Lehrbuch der organischen Synthese. Das 5. Kapitel widmet sich, eingeteilt nach Typen, den Carbanionen, der Regiochemie ihrer Bildung und ihrer Reaktivität in Alkylierungen. Einige der späteren Abschnitte besprechen Konkurrenzreaktionen wie α - und β -Eliminierungen, Cyclisierungen und Umlagerungen sowie Techniken, um diese zu verhindern. In diesen Passagen kommt das Buch seiner Zielsetzung am nächsten.

Alkylierung und Acylierung von Heteroatomen sind die Themen der Kapitel 6 und 7. Geordnet nach Heteroatomen werden zunächst Alkylierungen ausführlich besprochen, bevor dann problematische Acylierungsreagentien und ebensolche nucleophile Gruppen – einschließlich der Lösungsstrategien – vorgestellt werden. Kapitel 8 beschäftigt sich mit Pd-katalysierten C-C-Kupplungen, deren Möglichkeiten und Grenzen klar umrissen werden. In Kapitel 9 wird über Cyclisierungen berichtet, wobei ein Schwerpunkt auf der problematischen Herstellung kleiner Ringe liegt. In diesem Kapitel ist – wie auch in Kapitel 10 über die selektive Funktionalisierung bifunktioneller Substrate –

kaum eine systematische Darstellung des Stoffs zu erkennen.

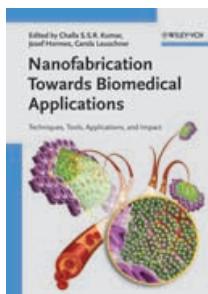
Zwei schwerwiegende Kritikpunkte sind anzubringen: Pericyclische Reaktionen und vor allem die Stereochemie bleiben völlig außen vor. Ein Buch, das sich in erster Linie an Studierende richtet, muss diese zentralen Themen behandeln, denn die Kontrolle der Stereochemie ist mit die größte Herausforderung in der organischen Synthese.

Zu loben ist der didaktische Ansatz, Anwendungsbreite und auch Grenzen von Reaktionen aufzuzeigen. Aufgrund der überwiegend systematischen Darstellung und der Stoffdichte ist das Buch für Chemiestudierende als Begleittext für Kurse in organischer Chemie zu empfehlen. Gerade die Fallstricke sind es, die die organische Synthese zu einer faszinierenden Wissenschaft machen. Wer mit der Annahme lebt, organische Synthesen gingen stets leicht von der Hand, sollte dieses Buch gelesen haben. Und wer selbst dann noch glaubt, die organische Chemie sei eine ausgereifte Wissenschaft, der möge sich ins Labor begeben und es selbst einmal versuchen.

Miguel A. Sierra
Departamento de Química Orgánica
Universidad Complutense
Madrid (Spanien)

DOI: 10.1002/ange.200285276

Nanofabrication Towards Biomedical Applications



Techniques, Tools, Applications, and Impact. Herausgegeben von Challa S. S. R. Kumar, Josef Hornek und Carola Leuschner. Wiley-VCH, Weinheim 2005. 420 S., geb., 130.00 €.— ISBN 3-527-31115-7

Einer der aktuellsten Trends in der modernen Forschung ist die Verschmelzung

von Biotechnologie und Nanotechnologie. Ziel ist die Entwicklung hybrider Nanomaterialien, die die hoch selektiven katalytischen und Erkennungseigenschaften von Biomolekülen wie Proteinen, Enzymen und DNA mit den einzigartigen elektronischen, photonischen und katalytischen Merkmale von Nanopartikeln in sich vereinen. Der Aufbau von Aggregaten aus Nanopartikeln (oder anderen Nanomaterialien wie Nanodrähten und Kohlenstoffnanoröhren) und Biomolekülen ebnet den Weg in die Nanobiotechnologie. Die natürliche Evolution hat faszinierende makromolekulare Strukturen mit außergewöhnlichen Erkennungs-, Transport- und Katalysatoreigenschaften hervorgebracht. Durch Verknüpfen von Nanopartikeln mit Biomolekülen kann es gelingen, biologische Phänomene elektronisch oder optisch zu übertragen und auf diese Weise einen Biosensor zu erhalten. Vor allem im medizinischen Bereich lässt sich ein enormes Anwendungspotenzial für solche funktionalisierten Nanopartikel ausmachen.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Bücher und Übersichtsartikel zum Thema Nanobiotechnologie erschienen, die angesichts der Themenbreite des Gebiets und der zahlreichen Subdisziplinen oft sehr unterschiedliche Schwerpunkte gesetzt haben. Das vorliegende Buch unternimmt den Versuch, einen umfassenderen Überblick über dieses breit gefächerte Forschungsgebiet zu geben, indem es sowohl Grundlagen als auch praktische Anwendungen beschreibt. Von dem recht speziell gehaltenen Buchtitel sollte man sich nicht irritieren lassen, denn es wird weitaus mehr präsentiert als biomedizinische Anwendungen. Das Themenspektrum reicht von der Fertigung hybrider Bionomaterialien über ihre Charakterisierung und Eigenschaften bis hin zu Anwendungen in der Bioelektronik, Biosensorik und speziell in der Medizin. Das Buch richtet sich nicht nur an „Nanomediziner“, sondern zielt auf eine breite Leserschaft. Den Herausgebern ist es gelungen, Beiträge weit verstreuter Subdisziplinen zu einem stimmigen Werk zusammenzuführen, das Leser aller Colour anspricht.

Der erste Abschnitt des Buchs widmet sich der Fertigung und Reinigung von Metallnanopartikeln und Koh-

lenstoffnanoröhren und ihrer Funktionalisierung durch Biomoleküle zu hybriden Nanomaterialien. Eingehend beschrieben wird die Synthese hybrider Nanoobjekte mit zwei- und dreidimensionalen Strukturen, die als Nanoschaltkreise und elektronische Nanobauteile fungieren können, durch Protein- und DNA-vermittelte Selbstorganisation oder durch Biomaterialtemplate. Ebenfalls diskutiert werden biochemische Methoden, wie Biomineralisierung und die Anwendung biomimetischer Tempalte, zur Herstellung hierarchischer Bionomaterialien mit speziellen Anwendungen etwa in der Gewebemodellierung. Vermisst wurde ein Kapitel über Halbleiter-Quantenpunkte, die sehr oft zur Kombination mit Biomaterialien verwendet werden.

Der zweite Abschnitt behandelt Methoden der Charakterisierung und Visualisierung hybrider Nanoobjekte, wie Elektronenmikroskopietechniken und röntgenographische Methoden. Besonders Anwendern, die wenig Erfahrung mit physikalischen Nachweistechniken mitbringen, dürfte dieser Teil des Buches bei der Auswahl einer geeigneten Charakterisierungsmethode und der Dateninterpretation eine gute Hilfestellung leisten. Die Detektion einzelner Biomoleküle oder die Visualisierung von Molekülen und Zellen mithilfe der Nanotechnologie ist noch wissenschaftliches Neuland, eindrucksvolle Anwendungen in der Biosensorik und Nanomedizin wurden aber bereits entdeckt. Eine lesenswerte Zusammenfassung dieser vielversprechenden Forschungen leitet zum dritten Abschnitt des Buchs über Anwendungen der Nanotechnologie und hybrider Nanomaterialien in der Medizin über.

Trotz seines begrenzten Umfangs bietet der dritte Buchteil hervorragende und umfassende Informationen insbesondere für medizinorientierte Biologen. Das Thema wird klar und prägnant dargestellt, sodass auch Chemiker und Physiker diesen Teil als Einführungstext zu medizinischen Anwendungen der Nanotechnologie lesen können. Erörtert werden unter anderem die gezielte Freisetzung von Wirkstoffen und Genen sowie diagnostische und therapeutische Methoden auf der Basis biofunktionalisierter hybrider Nanoobjekte. Ein interessanter Beitrag widmet