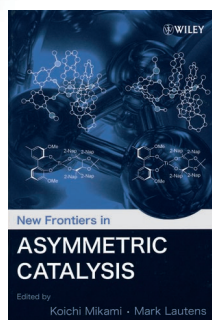




New Frontiers in Asymmetric Catalysis



Herausgegeben
von Koichi Mikami
und Mark Lautens.
John Wiley & Sons,
Hoboken 2007.
418 S., geb.,
96.90 €.—ISBN
978-0-471-68026-0

Studien in den 70er und 80er Jahren zur katalytischen Hydrierung von Dehydroaminosäuren und zur asymmetrischen Epoxidierung allylischer Alkohole hatten ungeahnte Folgen für die organische Synthesechemie. Seit diesen Experimenten hat sich die asymmetrische Synthese schrittweise von der auxiliarbasierten diastereoselektiven Synthese enantiomerenreiner Verbindungen zur katalytischen und enantioselektiven Synthese weiterentwickelt. Katalytische asymmetrische Synthesen standen in den letzten drei Jahrzehnten im Brennpunkt der Forschungen und sind heute ein zentrales Gebiet der Chemie. Neue Konzepte und sogar neue Bereiche werden erforscht, wie die aktuellen Entwicklungen bei organischen Katalysatoren zeigen. Obgleich ausgezeichnete Bücher zum Thema bereits vorhanden sind, ist die vorliegende Monographie von Mikami und Lautens eine willkommene Bereicherung.

Der Titel deutet an, dass hier eher eine Beschreibung aktueller Entwicklungen als eine umfassende Abhandlung des Gebiets vorliegt, zumal selbiges in einem einzelnen Band nicht zu bewältigen wäre. Das Buch enthält 13 eigenständige Kapitel, die von renommierten

Forschern des jeweiligen Gebiets geschrieben wurden. Die meisten Kapitel bieten einen umfassenden, ausgewogenen Überblick über das gegebene Thema, es ist aber auch festzustellen, dass sich einige Autoren zu sehr auf ihre eigenen Arbeiten konzentrieren. Die meisten der 1500 Literaturstellen verweisen auf Arbeiten nach 2000, in einigen Fällen sogar bis Anfang 2006. Dass seit dem Erscheinen des Buchs neue Konzepte aufgekommen sind, z. B. die Strategie chiraler Gegenionen, beweist die außerordentliche Aktivität in diesem Forschungsgebiet.

In den Kapiteln 1–3 steht die gezielte Entwicklung von Liganden für katalytische asymmetrische Reduktionen, Oxidationen und C-C-Kupplungen im Mittelpunkt. Diese Beiträge stellen die Bedeutung des rationalen Katalysatordesigns in der Entwicklung neuer enantioselektiver Reaktionen heraus. Man kann wohl sagen, dass die meisten katalytischen Prozesse durch Ausprobieren entdeckt worden sind, dennoch wird hier aufgezeigt, wie eine systematische Untersuchung des Katalysemechanismus zur Entdeckung neuer asymmetrischer Transformationen führen kann. T. Ohkuma, M. Kitamura und R. Noyori beschreiben in Kapitel 1 enantioselektive Reduktionen von Olefinen (Enamiden und Verbindungen mit einfachen nichtfunktionalisierten Doppelbindungen), Ketonen und Iminen mithilfe katalytischer Systeme aus Übergangsmetallen wie Rhodium, Ruthenium oder Iridium und Phosphorliganden. Der oft vorhersagbare, stereoselektive Reaktionsverlauf wird anhand eines stereochemischen Modells eines Katalysators mit Binap-Liganden veranschaulicht. Neben der Hydrierung und der Wasserstoffübertragung werden auch die Hydroborierung von Ketonen durch chirales Oxazaborolidin (Corey-Bakshi-Shibata-Reduktion) und die Reduktion von Iminen unter Verwendung eines chiralen Brintzinger-Titanocens behandelt.

In Kapitel 2 befasst sich T. Yamada mit Oxidationen. Nach einer kurzen Abhandlung der Katsuki-Sharpless-Epoxidierung allylischer Alkohole und der Sharpless-Dihydroxylierung von Alkenen folgt eine detaillierte Diskussion der enantioselektiven Epoxidierung nichtfunktionalisierter Olefine mithilfe

von Mangan(III)-Salenkomplexen. Des Weiteren werden aktuelle Entwicklungen bei der enantioselektiven Baeyer-Villiger-Oxidation und der katalytischen oxidativen kinetischen Racematspaltung von sekundären Alkoholen unter Verwendung von molekularem Sauerstoff vorgestellt. Ein eigener Abschnitt widmet sich der Synthese von optisch aktivem 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (Binol), einem wichtigen Liganden für die asymmetrische Synthese, durch katalytische enantioselektive oxidative Kupplung von 2-Naphtholen.

Anhand ausgewählter asymmetrischer 1,4-Additionen und asymmetrischer Kreuzkupplungen stellen R. Shintani und T. Hayashi in Kapitel 3 aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet katalytischer C-C-Kupplungen vor. Auch kupferkatalysierte enantioselektive konjugierte Additionen von Dialkylzink und Grignard-Reagentien an cyclische und acyclische Enone, Nitroalkene, Lactone und Lactame sowie rhodiumkatalysierte 1,4-Additionen von Boronsäuren und Organylsiloxanen werden beschrieben. Am Ende des Kapitels wird mit der nickelkatalysierten enantioselektiven Kumada-Kreuzkupplung und der palladiumkatalysierten Suzuki-Miyaura-Reaktion ein noch in den Anfängen befindliches Forschungsgebiet vorgestellt.

Kapitel 4 von K. Nozaki widmet sich asymmetrischen Prozessen mit Beteiligung kleiner Moleküle wie CO, CO₂, HCN und RNC. Zunächst werden die metallkatalysierte enantioselektive Hydroformylierung, Hydrocarboxylierung und Hydrocyanierung von Olefinen vorgestellt, wobei auch auf die Mechanismen und Anwendungen in Naturstoffsynthesen eingegangen wird. Ebenfalls beschrieben werden die Copolymerisation von Olefinen mit CO, die zu chiralen Helices führende Polymerisation von Isocyaniden, die asymmetrische Strecker-Reaktion, die enantioselektive Addition von Isocyaniden an Aldehyde (Passerini-Reaktion) und die kinetische Racematspaltung von Propylenoxiden durch Copolymerisation mit CO₂.

In Kapitel 5 berichtet C.-J. Li über Fortschritte bei der Aktivierung von C-H- und C-C-Bindungen für die enantioselektive Knüpfung von C-C-, C-O- und C-N-Bindungen. Nach einer Be-

schreibung der kupferkatalysierten enantioselektiven Addition von Alkinen mit terminalen Dreifachbindungen an polarisierte Doppelbindungen folgen Berichte über die übergangsmetallkatalysierte Aktivierung der C-H-Bindung in Aromaten und über neue Reaktionen von 1,3-Dicarbonylverbindungen in rutheniumkatalysierten konjugierten Additionen. Die asymmetrische Hydroxylierung von Alkanen, die der Knüpfung von C-O- und C-N-Bindungen dient, wird sehr detailliert abgehandelt. Der letzte Abschnitt gilt der enantioselektiven Lewis-Säure-katalysierten Strecker-Reaktion mit Acetylcyanid als CN-Donor. Das Interesse an diesem Gebiet wird sicherlich noch zunehmen, und es ist zu erwarten, dass aufbauend auf diesem Konzept sehr effiziente asymmetrische Synthesen entwickelt werden.

Im längsten Kapitel des Buchs liefert M. Mori eine systematische, klare und sorgfältig recherchierte Übersicht über das breitgefächerte Gebiet der Metathese-Reaktionen, wobei die Katalysatorentwicklung, der Reaktionsmechanismus und Anwendungen in organischen Synthesen im Mittelpunkt stehen. Auf eine kurze Einleitung folgen drei Abschnitte, in denen Olefin-Metathesen, Enin-Metathesen und Alkin-Metathesen behandelt werden. In jeder Kategorie werden die wichtigsten Reaktionstypen wie Ringschlussreaktionen, Kreuzreaktionen und – soweit bekannt – ihre katalytischen enantioselektiven Varianten besprochen.

In Kapitel 7 beschäftigt sich H. Kagan mit nichtlinearen Effekten in der asymmetrischen Katalyse. Der Autor, der dieses Phänomen in den 80er Jahren entdeckt hat, erläutert die physikalischen und chemischen Eigenschaften nichtracemischer Mischungen von Enantiomeren und diskutiert mathematische Modelle, die den Ursprung nichtlinearer Effekte ermitteln sollen. In einer Tabelle werden Reaktionen mit metallorganischen und organischen Katalysatoren zusammengefasst, bei denen nichtlineare Effekte beobachtet wurden. Abschließend wird die Bedeutung des Asymmetrieprinzips in der Katalyseentwicklung und in der chemischen Evolution herausgestellt.

In Kapitel 8 folgt ein umfassender Bericht von K. Mikami und K. Aikawa

über die asymmetrische Aktivierung und Desaktivierung racemischer Katalysatoren. Das Konzept besteht in der Aktivierung oder Desaktivierung eines der Enantiomere eines racemischen Katalysators durch eine chirale, leicht zugängliche und preiswerte Verbindung, wodurch in situ ein wirksamer Katalysator erzeugt wird, der in isolierter Form sehr teuer wäre. Die Wirksamkeit dieser Strategie wird an zahlreichen Beispielen veranschaulicht. Im gegenwärtigen Stadium der Forschungen ist eine stöchiometrische Menge an chiraalem Aktivator/Desaktivator erforderlich, um eine maximale Enantioselektivität in der jeweiligen Reaktion zu erreichen, weshalb eine vorrangige Aufgabe zurzeit darin besteht, das aktive Enantiomer mithilfe einer katalytischen Menge an chiraalem Aktivator/Desaktivator zu erzeugen.

K. Soai und T. Kawasaki stellen in Kapitel 9 Überlegungen über die asymmetrische Autokatalyse, Chiralitätsverstärkung und den Ursprung der Homochiralität von Biomolekülen an. Ein Ziel dieser Forschungen ist die „perfekte“ asymmetrische Autokatalyse, bei der mit fortschreitender Reaktion kein Rückgang des Enantiomerenüberschusses stattfindet. Eine solche Reaktion ist die in der Arbeitsgruppe der Autoren entdeckte Addition von Diisopropylzink an 2-Alkynylpyrimidin-5-carbaldehyd, anhand derer die induzierende Wirkung von zirkular polarisiertem Licht, chiralen anorganischen Verbindungen und von aus achiralen Verbindungen synthetisierten chiralen organischen Verbindungen demonstriert wird. Das Kapitel endet mit einer Beschreibung einer spontan ablaufenden absoluten asymmetrischen Synthese.

Eine eingehende Behandlung von katalytischen asymmetrischen Desymmetrierungsreaktionen folgt im Kapitel 10 von T. Rovis. Im Mittelpunkt stehen Methoden wie die übergangsmetallkatalysierte Allylierung, die Ringöffnung überbrückter Systeme, Kreuzkupplungen, die Lewis-Säure-katalysierte Ringöffnung von Epoxiden, Azirinen und cyclischen Anhydriden, die Olefin-Metathese, Acylierungen, Deprotonierungen, Oxidationen, Reduktionen und C-H-Insertionen.

Das Kapitel 11 von G. Lelais und D. W. C. MacMillan widmet sich der Geschichte und den Perspektiven chi-

raler organischer Katalysatoren. Die organische Katalyse hat sich in den letzten Jahren derart rasch entwickelt, dass sie schon heute neben der Enzymkatalyse und der metallorganischen Katalyse der dritte Grundpfeiler der asymmetrischen Katalyse ist. Nach einem informativen historischen Überblick über die organische Katalyse folgt eine Bestandsaufnahme der wichtigsten Teilbereiche dieses Gebiets: Iminium-, Enamin-, Brønsted-Säure- und Phasentransfer-Katalyse. Maßgebende Konzepte und ausgewählte Beispiele enantioselektiver Reaktionen werden vorgestellt. Der Beitrag, der 514 Literaturverweise enthält, endet mit einem interessanten Ausblick.

In Kapitel 12 befassen sich K. Ishihara und H. Yamamoto mit chiralen Brønsted- und Lewis-Säure-Katalysatoren. Einige Überschneidungen mit dem Beitrag von Lelais und MacMillan sind wohl unvermeidbar, da der Stoff aber aus unterschiedlichen Blickwinkeln erörtert wird, ist dies durchaus nützlich. Im Abschnitt über Lewis-Säure-Katalyse werden vor allem enantioselektive Reaktionen vorgestellt, die durch Bor-, Aluminium- und Titan(IV)-Verbindungen katalysiert werden. Abschließend wird das Konzept der Lewis-Säure-unterstützten Brønsted-Säure-Katalyse besprochen.

Das Buch schließt mit einem Beitrag von M. Shibasaki und M. Kanai über enantioselektive Reaktionen mit chiralen Basen als Katalysatoren. Die Autoren definieren die Katalyse mit chiralen Basen als eine enantioselektive Reaktion unter Verwendung eines Nucleophils, das durch einen asymmetrischen Katalysator in ein chirales Agens überführt wurde. Fünf Typen der Katalyse mit chiralen Basen werden beschrieben: Reaktionen mit Brønsted-Basen, mit den Kombinationen Brønsted-Base/Lewis-Säure, Brønsted-Base/Brønsted-Säure, Lewis-Base/Lewis-Säure sowie mit Lewis-Basen. Reine organisch-bifunktionelle Katalysatoren werden nicht erwähnt.


Das Buch ist keine umfassende Abhandlung der asymmetrischen Katalyse, sondern hat vielmehr die Absicht, die aktuelle Forschung auf einem sich rasch entwickelnden Gebiet und die Perspektiven für die zukünftige Entwicklung aufzuzeigen. Insgesamt ist es eindeutig

eine Bereicherung der einschlägigen Literatur und sollte in jeder Fachbibliothek einer akademischen Einrichtung und industriellen Forschungsabtei-

lung zu finden sein. Es ist eine nützliche Lektüre für jeden Chemiker, der sich mit organischen Synthesen beschäftigt.

Jieping Zhu
Institut de Chimie des Substraces
Naturelles, CNRS
Gif-sur-Yvette (Frankreich)

DOI: 10.1002/ange.200785522


WILEY InterScience®
DISCOVER SOMETHING GREAT
 Access some of the finest full text journals, reference works, books, and databases from around the globe. It's just what you need to make some important discoveries of your own.

[ABOUT US](#)
[VIEW DEMO](#)
[CONTACT US](#)
[HELP](#)

Manage your saved titles, articles, queries and alerts in My Profile.
 USER NAME: PASSWORD:
☐ Remember Me
[Register Now](#) | [Athens Login](#) | [Forgot My Password](#)












Easy Access

- Save Titles, Articles & Queries for quick access
- Set up roaming access to access content outside of your institutions network
- Get free online sample copies
- Get free online trial subscriptions
- View a complete list of your subscriptions and accessible products

Enhanced Tools

- Receive E-Mail Alerts when new content is available
- Purchase Article Select Tokens online
- Purchase individual articles online with Pay-Per-View


WILEY InterScience®
 DISCOVER SOMETHING GREAT