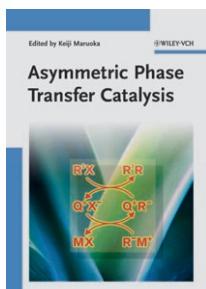


Asymmetric Phase Transfer Catalysis



Herausgegeben von Keiji Maruoka. Wiley-VCH, Weinheim 2008. 214 S., geb., 99.00 €.— ISBN 978-3-527-31842-1

Die Phasentransferkatalyse (PTC) ist eine weit verbreitete Methode in der organischen Synthese, die auch in industriellen Prozessen angewendet wird. Die zahlreichen praktischen Vorteile der PTC treten besonders bei großen Ansätzen zutage. Trotz der vielseitigen Anwendung der PTC in organischen Synthesen galt die asymmetrische Synthese unter Verwendung von chiralen Tetraalkylammoniumsalzen lange Zeit als problematisch. Als sich die PTC noch in den Anfängen befand, wurden viele Versuche unternommen, diese Strategie auch in asymmetrischen Synthesen anzuwenden. Die Ergebnisse waren wenig befriedigend, bis Chemiker bei Merck sowie O'Donnell und Mitarbeiter effektive Phasentransferkatalysatoren für die enantioselektive Alkylierung substituierter Indanone und des *tert*-Butylesters von Benzophenonimino-glycin vorstellten. Mit der erfolgreichen Anwendung dieser Tetraalkylammoniumsalze, die durch Benzylierung von Cinchonaalkaloiden erhalten wurden, nahmen die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der PTC enorm zu. Die asymmetrische PTC wurde zu einer wichtigen und häufig angewendeten Strategie in der organischen

Chemie, und die vorliegende Monographie ist daher sehr willkommen. Die Darstellung und Erörterung des Potenzials der PTC für enantioselektive Synthesen sind besonders für Organiker äußerst nützlich und interessant.

Asymmetric Phase Transfer Catalysis ist eine Sammlung unabhängiger, von renommierten Fachleuten auf dem Gebiet verfasster Beiträge. Das einführende Kapitel und zwei weitere Beiträge stammen vom Herausgeber. Die Einführung unter der Überschrift „The Basic Principle of Phase-Transfer Catalysis and Some Mechanistic Aspects“ ist meines Erachtens der schwächste Abschnitt des Buchs. Die grundlegenden Prinzipien und der Mechanismus der PTC werden nur oberflächlich erklärt. Die effiziente Anwendung der PTC in asymmetrischen Synthesen setzt jedoch fundierte Kenntnisse über den Prozess voraus. Insbesondere die Wirkungen chiraler Phasentransferkatalysatoren auf die Differenzierung der diastereomeren Übergangszustände bei der Bildung der Chiralitätszentren in den Produkten sollten bekannt sein. Ich hatte erwartet, dass diese Thematik die Einführung kennzeichnet. Doch dem ist nicht so, diese Erörterung, die gerade für Studierende und Neulinge auf dem Gebiet der stereoselektiven Synthese so wichtig wäre, um die Komplexität dieser Reaktionen aufzuzeigen und um Problemlösungen zu diskutieren, findet nicht statt.

In Kapitel 2 beschreibt T. Ooi Anwendungen von Cinchona-basierten Phasentransferkatalysatoren in Synthesen von Aminosäuren. Die asymmetrische Synthese von α -Aminosäuren durch phasentransferkatalysierte Alkylierung des Benzophenoniminoglycin-*tert*-butylesters ist zweifellos die am besten untersuchte einschlägige Reaktion. Sie dient als Testmodell in der Untersuchung chiraler Phasentransferkatalysatoren. Der Autor beschreibt die katalytische Aktivität zahlreicher quartärer benzylierter Cinchonin- und Cinchonidin-Verbindungen in der Alkylierung des oben erwähnten Glycinderivats und anderer geschützter Aminosäuren. Der Beitrag ist zwar umfassend, aber eine tiefgründige Analyse und ein Versuch, die Aktivität des Katalysators mit seinen modifizierten Benzylysubstituenten in Beziehung zu setzen, fehlen.

S. Arai beschäftigt sich in Kapitel 3, „Cinchona-Derived Chiral Phase-Transfer Catalysts for Other Asymmetric Synthesis“, mit der phasentransferkatalysierten asymmetrischen Synthese anderer Verbindungen. Der Aufbau dieses Artikels ähnelt dem von Kapitel 2. In Kapitel 4 stellen S. Jew und H. Park in erster Linie Anwendungen von Verbindungen mit zwei quartären Cinchonagruppierungen vor. Diese Bis-ammoniumsalze, die durch die Umsetzung von Cinchonaalkaloiden mit Bis(chlormethyl)arenen erhalten werden, sind ebenso gute, wenn nicht effizientere Phasentransferkatalysatoren wie die Monoverbindungen.

In Kapitel 5 diskutiert K. Maruoka die Spirotetraalkylammoniumsalze, die zwei chirale Binaphthyl- oder Biphenyleinheiten besitzen, wobei er auch die Geschichte ihrer Entdeckung schildert. Der Einsatz dieses neuen Typs von Phasentransferkatalysator führte in den unterschiedlichsten Reaktionen zu hervorragenden Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen. Auf S. 75 berichtet der Autor über eine sehr bemerkenswerte Beobachtung: Ein binäres katalytisches System, bestehend aus einem extrem lipophilen chiralen Spirobinaphthyl-Katalysator und dem achiralen Cokatalysator [18]Krone-6, lieferte in phasentransferkatalysierten Alkylierungen exzellente Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse. Meiner Meinung nach steht dieses sehr interessante Phänomen im Widerspruch zum allgemein anerkannten Mechanismus der PTC.

In Kapitel 6 berichten M. Shibasaki und T. Oshima über chirale Bis(tetraalkylammonium)salze, die vorrangig Weinsäure oder Binol als chirale Gruppierung enthalten. Diese Katalysatoren sind leicht herzustellen und auch effizient. Sie bieten sich deshalb für den Einsatz in einer Reihe von phasentransferkatalysierten asymmetrischen Synthesen an. Chirale Tetraalkylammoniumsalze, die in den vorangehenden Kapiteln nicht besprochen wurden, werden in Kapitel 7 von H. Sasai und M. L. Patil beschrieben.

Eine wichtige Klasse der Phasentransferkatalysatoren sind Kronenether und andere Verbindungen, die mit anorganischen Kationen stabile Komplexe bilden können. Anwendungen derartiger Reagentien präsentierte M. North in

Kapitel 8. Dieser Beitrag ist interessant und anregend, da nicht nur Ergebnisse vorgestellt, sondern auch die Effektivität der Katalysatoren erörtert und Perspektiven aufgezeigt werden. Im abschließenden Kapitel 9 berichten S. Shirakawa, T. Ooi und K. Maruoka über die Verwendung von chiralen Tetraalkylammoniumfluoriden als Promotoren in asymmetrischen Synthesen.

Das Buch hat seine guten und weniger guten Seiten. Ein auffälliger Nachteil auch dieses Mehrautorenwerks sind die leidigen Wiederholungen. Die Einführungen in den Kapiteln 2, 3 und 4 gleichen sich sehr, und viele Literaturhinweise erscheinen mehrfach. Die Modellreaktion der PTC – die Alkylierung des Benzophenoniminoglycin-*tert*-butylesters – wird in fast jedem Kapitel erwähnt, aber einen Vergleich der jeweils angewendeten Katalysatorsysteme sucht man vergeblich. Dass in den meisten Kapiteln nur die veröffentlichten Arbeiten repertiert werden, ohne allgemeine Folgerungen zu ziehen oder Gründe der Stereodifferenzierung wie nitionische Bindung, sekundäre Wechselwirkungen usw. zu diskutieren, ist ein weiterer Schwachpunkt.

Trotz dieser Nachteile, die den didaktischen Wert etwas schmälern, ist das Buch eine wertvolle Informationsquelle über erfolgreiche Anwendungen chiraler Phasentransferkatalysatoren in enantioselektiven Synthesen. Die Kapitel sind sehr einheitlich aufgebaut, was einer einfachen Informationsfindung dient. Druckfehler oder Fehler in den Abbildungen sind nicht aufgefallen.

Asymmetric Phase Transfer Catalysis wird Chemikern, die sich an Hochschulen oder in der Industrie mit organischen Synthesen beschäftigen, von großem Nutzen sein. Die Lektüre wird die Leserinnen und Leser davon überzeugen, dass die PTC nicht nur eine wertvolle und allgemeine Methode für die effiziente Herstellung von organischen Verbindungen ist, sondern sich auch zu einer sehr nützlichen Technik in der stereokontrollierten organischen Synthese entwickelt hat.

Mieczyslaw Makosza
Institut für Organische Chemie, Polnische Akademie der Wissenschaften, Warschau (Polen)
DOI: 10.1002/ange.200885607

Objektivität



Von Lorraine Daston und Peter Galison. Suhrkamp, Frankfurt 2007. 530 S., geb., 34.80 €.— ISBN 978-3-51858-486-6

Lorraine Daston und Peter Galison, beides renommierte Wissenschaftshistoriker, legen eine Geschichte der „Objektivität“ vor. Das klingt zunächst etwas überraschend, da man ja unter Objektivität eine Eigenschaft versteht, die eigentlich jeder Wissenschaft eigen sein müsste, da wissenschaftliches Arbeiten bedeutet (so jedenfalls die gängige Ansicht), zu Aussagen zu kommen, die unabhängig vom eigenen Standpunkt – dem Subjektiven – Geltung beanspruchen können. Aber vielleicht irren wir uns ja in dieser groben Zuordnung, und die Dinge sind differenzierter. Dafür spricht, dass die neuere Wissenschaftsgeschichte und -theorie uns gezeigt hat, dass wissenschaftliche Erkenntnisse durchaus nicht rein „objektiven“ Zuschnitts sind, sondern auch eine subjektive Komponente haben, die nicht auf den „context of discovery“ zu beschränken ist, sondern auch zum „context of justification“ gehört, der nicht per se kontextunabhängig ist.

Die Hauptthese der Autoren besteht in der Behauptung, Objektivität sei nur ein Wert wissenschaftlicher Erkenntnis, der Mitte des 19. Jahrhunderts Priorität gewann (während vorher eine Art Naturwahrheit im Mittelpunkt stand) und schon im beginnenden 20. Jahrhundert wieder an Geltung verlor, weil jetzt die subjektiven Deutungsleistungen stärkeres Gewicht einnahmen. Belegt wird dies hauptsächlich anhand von Bildmaterial, das wissenschaftlichen Atlanten und Enzyklopädien verschiedenster Fächer entstammt. Die Phasierung anhand des umfangreichen Materials wirkt in der Tat sehr überzeugend, unübersehbar sind die Unterschiede zwischen den Zeichnungen Linnés, die nicht die wirkliche Erscheinung der

Pflanzen, sondern das Typisierende herausstellen (erste Phase), und den mechanischen Photographien und Reproduktionen späterer Zeit, aus denen alles Subjektive verschwinden und nur das Unverfälschte bestehen sollte (zweite Phase). Schließlich war Anfang des 20. Jahrhunderts in vielen Fächern nur der geschulte Blick in der Lage, etwa aus Röntgenaufnahmen das Entscheidende herauszulesen (dritte Phase). Diese Phasen sind nicht starr voneinander abgegrenzt, es kann im Einzelfall auch Konflikte zwischen den Werten der jeweiligen Phasen geben.

Auf der phänomenologischen Ebene ist das alles durchaus überzeugend, das Belegmaterial umfangreich, sorgfältig ausgewählt und systematisiert. Dies gilt auch für die den Phasen entsprechenden Wissenschaftlertypen: der Weise mit lebenslanger Erfahrung, der Arbeiter, der sich auf eine registrierende Maschine reduziert, schließlich der intuitive Experte, der schon unbewusst Wahrnehmungen zu Mustern zu ordnen vermag (die Autoren betonen auch, dass die realen Wissenschaftler diesen Idealtypen aber kaum entsprechen).

Die Hauptthese steht und fällt jedoch mit der Annahme, das untersuchte Material sei für die erkenntnistheoretische Dynamik tatsächlich repräsentativ. Atlasbilder – so die zentrale Ausgangsposition – sind „das visuelle Fundament, auf dem viele Beobachtungswissenschaften ruhen. Während Atlanten die Basis für eine Disziplin bilden, sind epistemische Tugenden fachübergreifend. Weder die Naturwahrheit noch die mechanische Objektivität, noch das geschulte Urteil haben die Wissenschaft insgesamt durchdrungen, aber trotzdem überschritten sie die Grenzen jedes Einzelfachs und sogar jeder Fachgruppe. Epistemische Tugenden hinterließen ihre Spuren in den biologischen wie in den physikalischen Wissenschaften, in der Feldforschung wie im Labor. Sie sind nicht überall zu finden, aber indem sie bestimmte Formen des wissenschaftlichen Blicks schulen, sind sie weitreichend und tiefgreifend.“ (S. 52).

An dieser Stelle tauchen viele Fragen auf. Sind diese epistemischen Tugenden, die die Verfasser bei ihrer empirischen Untersuchung des Materials herausdestillieren, tatsächlich kon-