



Classics in Stereo- selective Synthesis

Im jüngsten Mitglied der sehr erfolgreichen *Classics*-Familie widmen sich Erick Carreira und Lisbet Kvaerno einem der wichtigsten Gebiete der modernen Chemie: der stereoselektiven Synthese. Selektivitätsfragen sind überall in der organischen Chemie anzutreffen, und trotz der in letzter Zeit verstärkten Betonung auf Chemoselektivität (Stichwort: schutzgruppenfreie Synthese) gehört die stereoselektive Synthese immer noch zu den aktivsten und reizvollsten Forschungsgebieten. Daher war es höchste Zeit, die wichtigsten Errungenschaften dieses Gebiets und den aktuellen Forschungsstand in einem handlichen und gut lesbaren Buch zusammenzufassen.

Das Buch beginnt, etwas ungewöhnlich, mit einem Kapitel über Stereokontrolle in Makrocyclen, in dem man eine tiefergreifende Besprechung der in diesem Fall sehr wirksamen Rechenmethoden (MacroModel etc.) vermisst. Darauf folgen aber mehrere Kapitel, die sich mit wahren Klassikern der stereoselektiven Synthese befassen: Additionen an Carbonylverbindungen, α -Funktionalisierungen und schließlich Aldoladditionen. Diese Abschnitte enthalten gut verständliche Diskussionen des Felkin-Ahn-Modells, chelatkontrollierter Reaktionen und stereochemischer Fernwirkungen. Offene und geschlossene Übergangszustände sowie das zu Recht berühmte Zimmerman-Traxler-Modell, in allen seinen Abwandlungen, werden ebenfalls klar erklärt. Asymmetrische katalytische Synthesen werden an dieser Stelle erstmals erwähnt, und nichtlineare Effekte werden auf prägnante Weise abgehandelt. Als Gegenstück zu den Aldolreaktionen werden die Allyladditionen an C=O-Bindungen in einem separaten Kapitel besprochen.

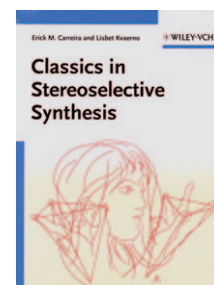
Der Text wendet sich dann chiralen Acetalen zu, zu denen auch die Glykoside und Spiroketale zählen. Auf dieses nützliche Intermezzo folgen drei Kapitel zu den Themen Hydrometallierungen (insbesondere Hydroborierungen), Reduktionen und Oxidationen von Olefinen, in denen nicht nur alle üblichen Klassiker vorkommen, sondern auch auf die neueste Literatur eingegangen wird. Wichtige Konzepte, z.B. die 1,3-Allylspannung, und Methoden wie asymmetrische katalytische Hydrierungen, Epoxidierungen und Dihydroxylierungen werden hier eingehend behandelt. Ein erfreuliches Unterkapitel betont die Nützlichkeit von Iodlactonisierungen und ähnlichen, von Elektrophilen induzierten, Reaktionen in der Naturstoffsynthese. Überhaupt werden die besprochenen Methoden im gesamten Buch mit Beispielen aus der Totalsynthese illustriert, in der stereoselektive

Reaktionen besonders elegante Anwendungen gefunden haben.

Ein kurzes Kapitel zur asymmetrischen Synthese von Aminosäuren bildet dann eine Überleitung zu den stereoselektiven Additionen an C=N-Bindungen. Darauf folgt ein umfassendes Kapitel über Additionen an elektrophile C=C-Bindungen, mit anderen Worten über stereoselektive konjugierte Additionen. In diesem Gebiet waren in letzter Zeit besonders viele Fortschritte zu verzeichnen. Auf ein weiteres Zwischenkapitel zum Thema chirale Anionen folgt dann ein Kapitel über metallkatalysierte Allylierungen, bei denen viele heute klassische Konzepte der stereoselektiven Synthese erstmals formuliert wurden. Das Buch wendet sich dann den Cycloadditionen zu, und zwar zuerst in einem Kapitel über stereoselektive Cyclopropanierungen. Die mechanistisch verwandten C-H-Insertionen von Carbenoiden werden auch an dieser Stelle behandelt. Die letzten drei Kapitel widmen sich schließlich den pericyclischen Reaktionen, die sich auf sigmatrope Reaktionen, En-Reaktionen, Elektrocyclisierungen, Diels-Alder-Reaktionen sowie konzertierte [2+2]- und [3+2]-Cycloadditionen erstrecken.

Obwohl das *Classics*-Format den Autoren erlaubt hatte, eine eingeschränkte und persönliche Auswahl zu treffen, ist ihr Buch ziemlich umfassend geworden, da es fast alle wichtigen Konzepte und Trends des Gebiets behandelt. Es liest sich beinahe wie ein Lehrbuch der modernen organischen Synthese. Bemerkenswert ist auch, wie es Carreira und Kvaerno gelungen ist, das doch recht heterogene Material unter dem Gesichtspunkt der stereoselektiven Synthese schlüssig anzuordnen und logisch zu verbinden.

Leider fehlt den *Classics in Stereoselective Synthesis* eine eingehende Diskussion von stereoselektiven Olefinierungen, d.h. von Methoden zur stereoselektiven Synthese von C=C-Bindungen. Das gilt auch für die stereoselektive Bildung von Enolaten (Stichwort: Ireland-Modell), die einfach zur Diskussion des Zimmerman-Traxler-Übergangszustands gehört. Der stereoselektive Angriff von Nucleophilen auf cyclische Ketone, ein wichtiges Thema, das intensiv beforscht wurde, wird auch vernachlässigt, und elektrocyclische Reaktionen, wo sich die Vorhersagekraft der Woodward-Hoffmann-Regeln auf eleganteste Art zeigt, werden etwas stiefmütterlich behandelt. Vielleicht könnte man in künftigen Auflagen dem Text ein einführendes Kapitel voranstellen (oder einen Anhang anfügen), in dem stereoselektive Reaktionen systematisch diskutiert und klassifiziert werden. Obwohl sie im Text gelegentlich erwähnt werden, sollten grundlegende Konzepte, wie einfache, induzierte und doppelte Stereoselektion, substrat- und reagenskontrollierte Reaktion usw., deutlicher hervorgehoben und an einer Stelle zu-



Classics in Stereoselective Synthesis
Von Erick M. Carreira und Lisbet Kvaerno. Wiley-VCH, Weinheim 2008. 632 S., Broschur, 69,00 €. — ISBN 978-3527299669

sammengefasst werden. Allerdings könnten diese Zusätze den Rahmen des mit über 600 Seiten schon recht umfangreichen Buchs sprengen.

Insgesamt haben Carreira und Kvaerno ein schönes Buch geschrieben, das sich für Studenten, Lehrende und praktizierende Chemiker an der Universität oder in der Industrie als gleichermaßen nützlich erweisen wird. Darin wird der Kanon der stereoselektiven Synthese festgelegt, gleichzeitig werden aber auch wichtige neue Trends aufgezeigt. Ob einige der präsentierten Methoden dem Zahn der Zeit widerstehen und sich als echte Klassiker erweisen werden, sei dahingestellt. Viele sind der

neuesten Literatur entnommen, was ein Gefühl für die Lebendigkeit und Bedeutung des Forschungsgebiets vermittelt. Auf jeden Fall ist dieses hochwillkommene Buch eine hervorragende Sammlung von Lehrmaterial, ein nützliches Handbuch zur stereoselektiven Synthese und eine angenehme Bettlektüre für synthetisch arbeitende Chemiker.

Dirk Trauner

Ludwig-Maximilians-Universität München

DOI: 10.1002/ange.200902514



SciTec Career

...the ultimate global JobMachine
for scientists and engineers.

www.scitec-career.com

Online vacancies worldwide
in physics, chemistry, chemical engineering,
construction engineering,
materials science and life sciences.

WILEY-VCH