

jenigen, die von nanochemischen Technologien handeln.

Mario Pagliaro

Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati
CNR, Palermo (Italien)



Superbases for Organic Synthesis

Der vom Herausgeber und den Kapitelautoren verwendete Ausdruck „Superbasen“ besagt, dass diese Verbindungen eine vergleichbare oder größere Basizität aufweisen als der zweizähnige Chelatligand 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (DMAN), der auch als „Protonenschwamm“ bezeichnet wird. Außer durch die ungewöhnlich große, auf den freien Elektronenpaaren beruhende Lewis-Basizität sind organische Superbasen im Allgemeinen durch eine außergewöhnliche kinetische Aktivität in Protonenaustauschprozessen und durch die Fähigkeit ihrer protonierten Formen, die positive Ladung aufgrund von Konjugation über zwei oder mehr Bindungen zu delokalisieren und somit die konjugierte Säure zu stabilisieren, ausgezeichnet. Zu diesen Superbasen zählen Stickstoffverbindungen wie Amidine und Guanidine sowie Phosphorverbindungen wie Phosphazene, Guanidinophosphazene und Proazaphosphatrane. Die Chemie der Superbasen rückte in den letzten zwanzig Jahren immer mehr in den Fokus von Theoretikern und Synthesechemikern. Ein Beleg für diese Behauptung ist, dass ca. 57 % der Arbeiten, auf die in den 11 Kapiteln hingewiesen wird, im Jahr 2000 oder später publiziert wurden.

Das Buch bietet einen geordneten und umfassenden Überblick über die Eigenschaften von Superbasen und ihre breite Verwendung in der organischen Synthese. In den ersten beiden Kapiteln werden allgemeine Eigenschaften der genannten Stickstoff- und Phosphor-Superbasen beschrieben. Über ihre katalytischen Eigenschaften und spezielle Anwendungen in organischen Synthesen wird in den folgenden vier Kapiteln berichtet. Es folgen zwei Kapitel, in denen Anwendungen des organischen Katalysators DMAN und von Harnstoffderivaten vorgestellt werden. Im vorletzten Kapitel stehen Naturstoffe und Pharmazeutika im Mittelpunkt, deren Strukturen Amidin- und Guanidin-Einheiten aufweisen. Im abschließenden Kapitel finden sich zum Nachdenken anregende Beschreibungen von Säure-Base-Systemen für die asymmetrische Synthese oder für die molekulare Erkennung von Substraten unter Bildung mehrerer intermolekularer Wasserstoffbrücken.

Aufgrund der schwachen Nucleophilie, starken Basizität und guten Regioselektivität werden in stöchiometrischen und katalytischen Umsetzungen zunehmend nichtionische Basen anstelle von ionischen Basen verwendet, denn letztere liefern in vielen Fällen wegen nucleophiler Konkurrenzreaktionen geringere Ausbeuten. Dass sie keine Metallverbindungen sind, prädestiniert Superbasen für den Einsatz als umweltfreundliche organische Katalysatoren und Reagentien.

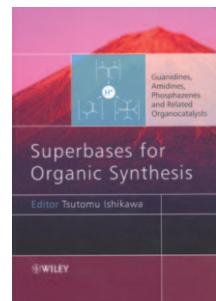
Die Möglichkeiten, neue Superbasen für verschiedene organische Reaktionen zu synthetisieren, sind auf diesem relativ jungen Forschungsgebiet natürlich noch lange nicht erschöpft. Die Entwicklung neuer Superbasen als Reagenzien oder Katalysatoren für homogenkatalysierte Reaktionen und als polymergebundene Analoga für heterogenkatalysierte Umsetzungen ist sehr wichtig. Das Design zukünftiger polymergebundener Systeme sollte jedoch nicht nur auf Effizienz, sondern auch auf Wiederwendbarkeit ausgerichtet sein. Denn der schnelle Aufbau chemischer Bibliotheken, wirtschaftliche industrielle Produktionen oder Totalsynthesen von (biologisch aktiven) Verbindungen in großem Maßstab erfordern effiziente und wiederverwendbare Katalysatoren. Mit neuen chiralen Superbasen könnten hohe Enantiomerenüberschüsse erhalten werden. Bisher unbekannte Aktivierungen von Nichtmetall- und Metallatomen könnten künftig durch Superbasen gelingen.

Das Englisch der einzelnen Autoren ist, wie zu erwarten, von unterschiedlicher Qualität. Dennoch wird man nur selten ernsthafte Schwierigkeiten haben, den Text zu verstehen. Eine beträchtliche Zahl an Rechtschreibfehlern wurde beim Redigieren leider übersehen. Dessen ungeachtet ist dieses Buch eine wertvolle Informationsquelle für Organiker, und es liefert viele Anregungen für die Synthese neuer Superbasen, die in alten und neuen Anwendungsgebieten nützlich sein können.

John Verkade

Department of Chemistry
Iowa State University (USA)

DOI: 10.1002/ange.200904554



Superbases for Organic Synthesis
Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts. Herausgegeben von Tsutomu Ishikawa. John Wiley & Sons, Hoboken 2009. 336 S., geb., 119,00 €.—ISBN 978-0470518007