

## Comprehensive Enantioselective Organocatalysis

Herausgegeben von Peter I. Dalko. 3 Bände. Wiley-VCH, Weinheim, 2013. 1160 S., geb., 449.00 €.—ISBN 978-3527332366



Aufgrund intensiver Forschungsaktivitäten sind auf dem Gebiet der Organokatalyse viele interessante Tendenzen zu beobachten. Nahezu täglich werden neue und/oder effektivere Katalysatoren und Reaktionen entwickelt, und die beeindruckendsten Entwicklungen werden in hochrangigen Journals veröffentlicht. In Anbetracht der Fülle von Publikationen können sogar Fachleute leicht die Übersicht verlieren, und die, die sich nicht mit dem Thema beschäftigen, werden auch nach intensivster Literaturrecherche vermutlich kein umfassendes Bild von der modernen Organokatalyse erhalten.

Das von Peter Dalko herausgegebene dreibändige Handbuch, für das Benjamin List das Vorwort verfasst hat, bietet sowohl Neulingen auf dem Gebiet als auch erfahrenen Forschern einen einfachen Zugang zu umfassenden Informationen über die Organokatalyse. In 44, von insgesamt über 90 Experten verfassten Kapiteln werden die wichtigsten Fortschritte zusammengefasst. Dem Herausgeber und den Autoren ist es ausgezeichnet gelungen, dieses weit verzweigte, komplexe Forschungsgebiet klar, gut strukturiert und übersichtlich zu präsentieren. Katalysatoren, Aktivierungsmechanismen, Reaktionen und Anwendungen in Synthesen werden in drei Bänden detailliert abgehandelt.

In Band 1 wird ein breites Spektrum von Organokatalysatoren beschrieben: modifizierte und nichtmodifizierte Aminosäuren, spezielle Oligopeptide und durch Selbstorganisation erhaltene supramolekulare Verbindungen. In Band 2 wird auf die Aktivierung verschiedener Organokatalysatoren eingegangen. Außerdem werden Methoden zur Kontrolle der katalytischen Reaktivität und Selektivität vorgestellt. Basierend auf den Wechselwirkungen zwischen den Katalysatoren und den Substraten ist dieser Teil in kovalente und nicht-kovalente Katalyse gegliedert. Veränderungen der Reaktionsbedingungen, wie die Anwendung von Druck, die Anwesenheit nanoskaliger Käfige in porösen Strukturen oder Wasser als Reaktionsmedium, werden ebenfalls erörtert. Reaktionen und Anwendungen von Organokatalysatoren in Synthesen, auch Totalsynthesen, stehen in Band 3 im Mittelpunkt. Über Alkylierungen, nucleophile Additionen an C-C- und C-Heteroatom-Doppelbindungen, Cyclisierungen, Kaskadenkatalysen und Mehrfachkatalysen, Radikalreaktionen, Umlagerungen und kinetische Racematspaltungen wird berichtet.

Infolge der Komplexität und Breite des Themas kommen natürlich Wiederholungen in verschiede-

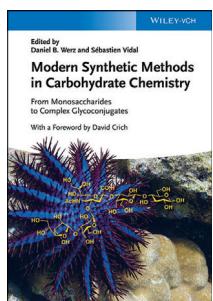
nen Kapiteln vor, aber dem Herausgeber ist deswegen kein Vorwurf zu machen, er hat den bestmöglichen Weg gefunden, das äußerst anspruchsvolle Forschungsgebiet in einem Werk zusammenzufassen.

Was meines Erachtens fehlt sind ein Beitrag, in dem die verschiedenen Reaktionstypen der Organokatalyse zusammengefasst und bestehende Gemeinsamkeiten diskutiert werden, ein oder zwei Kapitel, in denen die künftigen Herausforderungen in der Organokatalyse erörtert werden, sowie ein oder zwei Beiträge, in denen Wissenschaftler, die nicht auf dem Gebiet Organokatalyse forschen, konstruktive Kritik üben. Ich vermute, dass es ziemlich schwierig sein wird, Autoren zu finden, die solche Kapitel für eine künftige Ausgabe verfassen.

Fazit: Dieses Werk ist sehr nützlich für alle, die umfassende Informationen über die Organokatalyse erhalten oder selbst ihre Forschungen auf diesem Gebiet beginnen wollen.

Yonggui Robin Chi

Nanyang Technological University (Singapur)  
und Guizhou University (China)



Modern Synthetic Methods in Carbohydrate Chemistry  
From Monosaccharides to Complex Glycoconjugates  
Herausgegeben von Daniel B. Werz und Sébastien Vidal.  
Wiley-VCH, Weinheim, 2013.  
406 S., geb., 139.00 €.—  
ISBN 978-3527332847

## Modern Synthetic Methods in Carbohydrate Chemistry

Kohlenhydrate sind die am weitesten verbreiteten und am vielfältigsten funktionalisierten organischen Verbindungen auf unserem Planeten. Ihre unterschiedlichen Strukturen basieren auf unzähligen, mehr oder weniger funktionalisierten Monosacchariden, die sehr komplex miteinander verbunden sein können. Die chemischen Reaktionen der Kohlenhydrate werden zum größten Teil durch ihre funktionellen Gruppen und die Chiralität bestimmt, besonders hinsichtlich der Regio- und Stereoselektivität. Jeder Typ eines Monosaccharids und jede glycosidische Bindung wird in der Regel als eigenständiges Thema behandelt. Die Synthesechemie der Kohlenhydrate ist ein sehr komplexes Teilgebiet in der Organischen Synthese. *Modern Synthetic Methods in Carbohydrate Chemistry* ist eine vorzügliche Sammlung höchst aktueller Themen, die, wie David Crich im Vorwort feststellt, „depend very heavily on the power and ingenuity of contemporary synthetic organic methodology“.

Das Buch enthält 12, von namhaften Experten verfasste Kapitel. In Kapitel 1 beschreibt die Forschungsgruppe von George A. O’Doherty *De-novo-Syntheseansätze für chirale Kohlenhydrate*.

Eigentlich ist es kaum verständlich, in einer Synthese von Kohlenhydraten, insbesondere Polysacchariden, achirale Ausgangsstoffe statt reichlich verfügbarer Monosaccharide, die bereits das gewünschte stereogene Zentrum aufweisen, zu verwenden. Dennoch zeigen die Autoren anhand von Beispielen nicht nur die Durchführbarkeit, sondern auch die Vorteile der neuen Ansätze, besonders in Synthesen von Kohlenhydraten mit Desoxygruppen oder ungewöhnlichen Zuckereinheiten. In Kapitel 2 stehen Synthesen von Aldoheptosen und Aldoheptosen enthaltende Polysaccharide im Mittelpunkt. Eine Fülle von Reaktionen, in denen gewöhnliche Pentosen und Hexosen als Ausgangsstoffe dienen, werden analysiert. Mit Blick auf die Lipopolysaccharide (LPS) pathogener Bakterien bieten die Aldoheptosen enthaltenden Polysaccharide eine Basis für die Herstellung antimikrobieller Wirkstoffe oder Impfstoffe.

In Kapitel 3 werden Methoden zur Herstellung von in der Natur nicht vorkommenden Glycosylhydraziden und N-Glycosyloxyaminen vorgestellt. Mithilfe dieser höchst chemoselektiven Kondensationen können Glykonjugate ohne den oft lästigen Umweg über Schutzgruppen synthetisiert werden.

Im Unterschied zur 1,2-*trans*-Glycosidbindung, die ja zuverlässig unter Beteiligung von Nachbargruppen geknüpft werden kann, werden der 1,2-*cis*-Glycosidbindung gleich zwei Kapitel gewidmet. In Kapitel 4 werden Methoden zur Kontrolle der 1,2-*cis*-Glycosylierung in komplexen Polysaccharidsynthesen beschrieben. Insbesondere wird auf die stereoelektronischen Effekte eingegangen, die der Bildung von Intermediaten in Glycosylierungen zugrundeliegen. In Kapitel 5 werden Effekte der Abspaltung von Schutzgruppen erörtert. Experimentelle Daten aus vielen Publikationen wurden hier zusammengetragen. Obwohl die Stereoselektivität in zahlreichen Glycosylierungen mit einer Abgangsgruppe verbunden ist, gibt es diesbezüglich keine direkten experimentellen Beweise.

Kapitel 6 ist der Derivatisierung von Aminoglycosiden gewidmet, die als antibakterielle Wirkstoffe schon lange therapeutisch verwendet werden. Durch die Modifizierung sollen die Resistenz gegen den Wirkstoff sowie dessen Nephrotoxizität reduziert werden. Die selektive Derivatisierung dieser komplexen Polysaccharide, die alle eine charakteristische Aminocyclitoleinheit enthalten, beruht auf der Differenzierung der vielen Hydroxy- und Aminogruppen.

Heparine, deren Addukte mit zahlreichen Proteinen verschiedene physiologische Prozesse beeinflussen, sind in der medizinischen Chemie der

Kohlenhydrate Gegenstand aktueller Forschungen. Die Ermittlung der Tertiärstruktur des aus Heparin, dem Fibroblastenwachstumsfaktor 2 und der Rezeptortyrosinkinase bestehenden Komplexes ist ein wichtiges Ziel. In Kapitel 7 werden Synthesen zum Aufbau einer Bibliothek von Heparinfragmenten beschrieben, um das entsprechende Bindungsmotiv zu untersuchen. Die Fortschritte in der Synthese von Polysaccharidkomplexen und hoch sulfatierten Heparin-Octasacchariden sind beeindruckende Leistungen in den Forschungsprogrammen der pharmazeutischen Industrie.

Nach einem kurzen Exkurs im mit „Light Fluorous-Tag-Assisted Synthesis of Oligosaccharides“ betitelten Kapitel 8, werden in Kapitel 9 Fortschritte in der Chemie der Cyclodextrine beschrieben. Erstaunlicherweise können die hoch symmetrischen Cyclodextrine an jeder Hydroxygruppe modifiziert werden. Dadurch bieten sich ungeahnte Möglichkeiten für die Herstellung neuer molekularer und supramolekularer Strukturen und interessanter Materialien.

Die letzten drei Kapitel beschäftigen sich mit zwei wichtigen, in Zellmembranen vorkommenden Glykonjugaten, den Glycosphingolipiden und den Glycosylphosphatidylinositol-Ankern (GPIs). In Kapitel 10 wird über das Design und die Synthese von Mimetika der Glycosphingolipide GM1 und deren Verwendung als Liganden für das Choleratoxin berichtet. Ein neuer Ansatz zur Synthese natürlicher Glycosphingolipide, in dem aktuelle Methoden der Einführung von Sialinsäure- und Ceramid-Einheiten in diese Glycolipide vorgestellt werden, steht in Kapitel 11 im Mittelpunkt. Im abschließenden Kapitel 12 werden die Fortschritte auf dem Gebiet der Synthese von GPIs und mit GPIs verbundenen Proteinen seit den frühen 1990er Jahren zusammengefasst.

Jedes der voneinander unabhängigen Kapitel bietet aktuelle Information, wichtige Literaturhinweise und einige repräsentative experimentelle Vorschriften. Der aktuelle Stand der Forschungen in der Synthesechemie der Kohlenhydrate wird in diesem Buch ausgezeichnet beschrieben. Die geschilderten Probleme und eleganten Lösungen werden alle inspirieren, die sich in der Chemie, Biologie und Medizin mit Kohlenhydraten beschäftigen. Ich habe dieses Buch mit Freude gelesen.

Biao Yu  
Shanghai Institute of Organic Chemistry  
Chinese Academy of Sciences (China)

DOI: 10.1002/ange.201403676