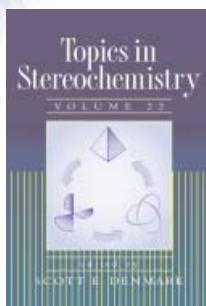


Topics in Stereochemistry



Herausgegeben von Scott E. Denmark. Band 22. John Wiley & Sons, New York 1999, 314 S., geb. 119.00 €.—ISBN 0-471-25316-2

Der erste Band dieser Serie, 1967 von Norman Allinger und Ernest Eliel herausgegeben, eröffnete mit einem Aufsatz, der sich als veritable Donnerschlag der stereochemischen Literatur entpuppen sollte: dem Beitrag „Stereoisomeric Relationships of Groups in Molecules“ von Kurt Mislow und Morton Raban. Und auch das Vorwort erwies sich als prophetisch, wurde doch von den Herausgebern klar erkannt, dass Stereochemie weniger eine chemische Disziplin als eine Sichtweise ist, die sich auf alle Untergebiete der Chemie bezieht, ja auch in die Nachbarwissenschaften Biologie und Physik hineinreicht. Das hohe Niveau des Anfangsbandes konnte gehalten werden, und in den „Topics“ haben im Laufe der Jahrzehnte zahllose Autoren Grundlagen und Anwendungen der Stereochemie präsentiert und einer kritischen Diskussion unterzogen. Dennoch waren auch bei dieser Serie gewisse Ermüdungsscheinungen unverkennbar, ablesbar u.a. an dem zunehmenden Erscheinungsabstand der Bände: Erschienen beispielsweise in den ersten fünf Jahren der Serie sechs Bände, so verging der gleiche Zeitraum zwischen den Bänden 21 und 22. Um so mehr ist es zu begrüßen, dass mit den hier vorgestellten Fortsetzungsbänden – die Seite

nach dem Frontispiz von Band 22 zieren Fotos zweier Helden der „ersten Phase“: Vladimir Prelog und Derek Barton – ein neuer Anlauf gemacht wird.

Band 22 enthält fünf Beiträge. Das erste Kapitel stammt wieder aus der Feder von Kurt Mislow und ist der molekularen Chiralität gewidmet. Der Schwerpunkt des Kapitels liegt auf der Vorstellung verschiedener Modelle für Moleküle, der topologischen Chiralität (in diesem Unterabschnitt werden besonders molekulare Knoten behandelt), Catenaverbindungen und der Diskussion des Problems der Quantifizierung der Chiralität (Welche Möglichkeiten gibt es, den Chiralitätsgrad einer Substanz zu beschreiben?). Bei dem erwähnten Mislowschen Kapitel aus Band 1 der Serie hat es einige Jahre gedauert, bis die dort vorgestellten Konzepte in den Alltag der präparativ tätigen Chemiker oder gar der Lehre übergegangen waren (sodass sie heute selbstverständlich geworden sind und nicht mehr weggedacht werden können). Die Vorhersage, dass es diesem neuen Kapitel ähnlich gehen wird, erfordert keinen großen Mut.

In Kapitel 2 beschreibt Donald Hilvert stereoselektive Reaktionen mit katalytischen Antikörpern. Auch auf diesem Gebiet hat es in den letzten Jahren sehr große Fortschritte gegeben, und außer zahlreichen Transfer-Reaktionen (Ester- und Amidhydrolysen, Transacylierungen, Glycosyl- und Phosphorylgruppentransferprozesse) werden Additionen, Eliminierungen, Substitutionen, Aldolreaktionen, pericyclische Prozesse u.a. vorgestellt. Ja, es gibt kaum noch wichtige Reaktionsarten, die sich durch Antikörpereinsatz nicht beeinflussen lassen (wenngleich das Kapitel trotz aller Erfolge auch die großen Schwierigkeiten nicht verschweigt, die überwunden werden müssen, bevor sich diese Technologie in breitem Maßstab nutzen lässt).

In Kapitel 3 stellen J. M. White und C. I. Clark stereoelektronische Effekte von Substituenten vor, die Metalle der 4. Hauptgruppe enthalten. Nach einer allgemeinen Diskussion der Donoreigenschaften der C-M-Bindung ($M = Si, Ge, Sn, Pb$) behandeln die Autoren den wohl wichtigsten stereoelektronischen Effekt

dieser Substituenten, die Wechselwirkung mit positiven Ladungen in β -Position: den berühmten β -Effekt (besonders natürlich den Silicium- β -Effekt) sowie Reaktionen, an denen β -C-H-Bindungen beteiligt sind (Hydridabstraktion, C,H-Insertion von Carbenen u.a.m.). Weitere Abschnitte konzentrieren sich auf Grundzustandseffekte, wobei es vorwiegend um stereoelektronische Effekte in β -Trimethylmetallsubstituierten Estern, Alkoholen und Ethern geht. Auf die β -Effekte folgen γ - und δ -Effekte, die gleichfalls in die Beeinflussung der Reaktivität bzw. von Grundzuständen gegliedert sind und schließlich Wechselwirkungen der C-M-Bindungen mit weiter entfernt liegenden elektronendefizienten Orbitalen bzw. mit diversen π -Systemen (Allyl, Benzyl). Dass es andererseits auch zu Interaktionen dieser metallhaltigen Substituenten mit elektronenreichen Orbitalen in der β -Position kommen kann (vorwiegend nichtbindende Orbitale von Heteroatomen) demonstriert der letzte Abschnitt.

Ein weiteres „Spezialisten“-Kapitel, von M. Shibasaki und H. Sasai verfasst, behandelt asymmetrische Katalysereaktionen mit chiralen Lanthanoidekomplexen. Da die Lanthanoide insgesamt 15 analoge Elemente umfassen, besteht hier die Hoffnung, maßgeschneiderte asymmetrische Katalysatoren mit abgestuftem Verhalten herzustellen, wobei der Reiz dieser Vorgehensweise dadurch gesteigert wird, dass einige Lanthanoide nicht toxisch und wohlfeil sind. Das Kapitel gliedert sich in drei große Abschnitte: Zunächst werden neue chirale Alkalimetall-freie binol-Lanthanoide vorgestellt und ihr Einsatz in effizienten, katalytischen asymmetrischen Reaktionen wie etwa Michael-Additionen oder asymmetrischen Epoxidierungen von Enon-Derivaten. Es schließt sich ein Abschnitt über Heterodimetallkomplexe an, die beispielsweise aus einem Lanthanoid- und einem Alkalimetall-Ion und als chiralem Liganden wieder binol aufgebaut sind. Mit diesen Komplexen lassen sich zahlreiche enantioselektive (bis zu 98% ee) Reaktionen ausführen (u.a. asymmetrische Aldolreaktionen, Michael-Reaktionen, Hydrophosphonylierungen von Aldehyden). Im 3. Teil werden schließlich einige bereits ältere katalytische asym-

metrische Reaktionen zusammengefasst, die durch diverse chirale Lanthanoidkomplexe gefördert werden, wobei das Spektrum von Diels-Alder-Additionen über diverse Reduktionen und Mukaiyama-Reaktionen bis zu Hydroisilylierungen und Hydroaminierungen reicht. Obwohl auch in diesem Kapitel mechanistische und strukturelle Aspekte diskutiert werden, ist es mit seinen zahllosen Anwendungsbeispielen vorwiegend eine Fundgruppe für Praktiker.

Band 22 wird durch ein Kapitel von D. R. Fenwick und H. B. Kagan abgeschlossen, für das man gleichfalls eine sehr hohe Zitierfrequenz vorhersagen kann: einer Zusammenfassung der Kaganschen Arbeiten zum Problem der asymmetrischen Amplifikation. Dieses Kapitel ist deshalb so wertvoll, weil es mit klaren Definitionen der Begriffe beginnt und dann anhand von klassischen und aktuellen Beispielen die Wirkungsweise positiver und negativer nichtlinearer Effekte und mögliche Mechanismen der asymmetrischen Verstärkung vorstellt. Zu den behandelten Reaktionen mit z.T. erstaunlich hohen Amplifikationsindices zählen Organozink-Additionen an Aldehyde, Oxidationen (an der Sharpless-Epoxidierung von Allylalkoholen wurde das Phänomen der asymmetrischen Amplifikation entdeckt), En-, Diels-Alder- und Hetero-Diels-Alder-Additionen. Dass sich dieses stereochemische Phänomen auch in mechanistischen Studien nutzen lässt, wird am Beispiel einer asymmetrischen Ringöffnung eines *meso*-Epoxids gezeigt. Der praktische Wert der asymmetrischen Amplifikation besteht darin, dass enantiomerenreine chirale Auxiliare nicht unbedingt zur Erzielung hoher Stereoselektivitäten bei der asymmetrischen Synthese erforderlich sind. Die Autoren sagen vorher, dass man diesen Effekt in allen Reaktionen finden wird, in denen chirale Hilfsreaktien zum Einsatz kommen. Man bezahlt allerdings für die vergrößerte Enantiomerenreinheit der Produkte einen Preis: Gegenüber Reaktionen mit enantiomerenreinen chiralen Auxiliaren verlaufen solche mit nur angereicherten chiralen Hilfsstoffen immer langsamer.



Herausgegeben von
Scott E. Denmark.
Band 23, John Wiley
& Sons, Hoboken
2003, 369 S., geb.
179.00 €.—ISBN
0-471-17622-2

Auch Band 23 der *Topics in Stereochemistry* enthält fünf Kapitel. Der Band wird mit einem Beitrag über chirale Fullerene von C. Thilgen, I. Gosse und F. Diederich eröffnet. Schon kurz nach der Synthese der neuen Kohlenstoffalotrope gelang mit der Herstellung des D_2 -symmetrischen C_{76} die erste Gewinnung eines inhärent chiralen Fullerens. Aber auch auf anderem Wege kann Chiralität in die Fullerencchemie eingeführt werden, nämlich durch Einfügen von Substituenten, die sowohl achiral sein können als auch chirale Elemente „mitbringen“ können. Diese verschiedenen Möglichkeiten werden in dem Kapitel erörtert. Außerdem werden zum einen ein Klassifikationssystem für chirale Fullerene und Fullerene-Derivate sowie ein konfigurationales Descriptor-System vorgestellt, zum anderen aber auch Ausblicke auf chirale Kohlenstoffnanoröhren eröffnet, was gerade vor dem Hintergrund ihrer praktischen Anwendung von Bedeutung ist. Substituenten lassen sich in Fullerenen auf unterschiedliche Weise einführen. Hier ist besonders die Herstellung von Methanfullerenen durch die Bingel-Reaktion zu nennen, und so überrascht nicht, dass Bingel-artigen Addukten besonders viel Platz eingeräumt wird, darunter auch den strukturell interessanten überbrückten Addukten (Bis-Malonat-Addukte). Eine weitere wichtige Klasse chiraler Fullerene bilden Cycloaddukte unterschiedlichen Typs; auch bei diesen ist inzwischen die strukturelle Vielfalt überaus groß geworden. Seit 1990 sind rund 10000 Publikationen über sphärische Kohlenstoffverbindungen erschienen. Hier Ordnung und Übersicht zu schaffen, ist nicht das geringste Verdienst des obigen Kapitels.

So wie das „Fullerenkapitel“ aus der Feder eines der Pioniere dieses aktuellen Gebiets stammt, wurde das 2. Kapitel des 23. Bandes von einem der

wichtigsten Protagonisten auf dem Rotaxan-Gebiet verfasst: J.-P. Sauvage und M.-J. Blanco, J.-C. Chambron und M. C. Jiménez berichten über Synthesen von Rotaxanen durch Übergangsmetall-gesteuerte Templatreaktionen. Auch diese Autoren legen Wert auf saubere Definitionen von stereochemischen und synthetischen Konzepten und demonstrieren die Prinzipien der Rotaxan-Synthese mithilfe ausgewählter klassischer Beispiele und Strategien (statistische Synthese, gezielte Synthese, Templat-synthese). Nachdem die Stereochemie der Rotaxane anhand zahlreicher Beispiele erörtert worden ist, werden die Übergangsmetall-Templatsynthesen, die bekanntlich überwiegend aus der Arbeitsgruppe des Seniorautors stammen, ausführlich vorgestellt und diskutiert. Dieses Verfahren hat sich als überaus abwandlungs- und leistungsfähig erwiesen und gestattet heute die Synthese zahlreicher [2]-, [3]- und Poly[2]-rotaxane und schafft damit die Voraussetzungen, derartige mechanisch verknüpfte Systeme „in Aktion“ zu studieren: Funktionale Rotaxane dienen heute als Modellverbindungen für molekulare Bewegungen in biologischen Systemen („molekulare Motoren“) oder ahmen das Geschehen in photosynthetischen Reaktionszentren nach.

Ein aktuelles Thema aus der Enolat-Chemie behandeln T. Kawabata und K. Fuji. Sie erörtern die Frage, ob sich die Chiralität eines stereogenen Kohlenstoffzentrums erhalten lässt, wenn durch Deprotonierung ein Enolat-Ion gebildet wird und dieses anschließend beispielsweise alkyliert wird. Sie zeigen, dass es durchaus möglich ist, asymmetrische Synthesen an dem erwähnten Stereozentrum durchzuführen, wenn es gelingt, eine Erinnerung an die Chiralität („memory of chirality“) in das Gesamtsystem einzubauen. Hierzu steht inzwischen eine ganze Anzahl von Techniken zur Verfügung, sei es die kovalente Verknüpfung eines chiralen Auxiliars mit einem Enolat, die Verwendung chiraler Liganden im Gegenion des Enolats, der Einsatz eines chiralen Elektrophils oder die Nutzung chiraler Lewis-Säuren und Phasentransferkatalysatoren. Die entsprechenden Beispiele werden von den Autoren ausführlich diskutiert, bevor sie sich der von ihnen propagierten

Methode zuwenden. Diese nutzt die Tatsache, dass Enolate, die selbst keine chiralen Substituenten tragen, bei sehr tiefen Temperaturen durchaus chiral sein können, da um ihre Einfachbindungen Rotationen denkbar sind, die zu planarer oder axialer Chiralität führen können. Diese „dynamische Chiralität“ geht üblicherweise bei höheren Temperaturen verloren, da die Rotationsbarrieren um Einfachbindungen zu klein sind, kann aber bei tiefen Alkylierungstemperaturen „überleben“. Entsprechende Substrate (z.B. Ketone, aber auch Aminosäurederivate) konnten inzwischen hergestellt und mit signifikanten *ee*-Werten alkyliert werden. Quantitative Untersuchungen zeigen, dass die RacemisierungsbARRIERE einer chiralen Enolat-Zwischenstufe bei -78°C im Falle von intermolekularen Reaktionen 14 kcal mol^{-1} nicht unterschreiten darf, einer Halbwertszeit der Zwischenstufe von ca. 10 min entsprechend, will man enantioselektiv alkylieren.

In Kapitel 4 greifen K. Kinbara und K. Saigo Beobachtungen Pasteurs auf, die ganz am Anfang der Stereochemie standen: die chirale Diskriminierung durch Kristallisation. Bekanntlich hat Pasteur zwei Arten dieses Phänomens als erster beschrieben, nämlich die spontane Racematspaltung, bei der das (+)- und das (-)-Enantiomer eines Racemats unabhängig voneinander kristallisieren und ein mechanisch trennbares Gemisch enantiomerer Kristalle liefern, und die diastereomere Racematspaltung, bei der ein Racemat mit einem optisch reinen oder angereicherten Spaltungsreagens behandelt wird. Gerade diese letztere Methode hat bis zum heutigen Tag eine überragende Bedeutung behalten. Während die praktische Durchführung einer Diasteromerenspaltung meistens nicht schwierig ist, sind die dabei zum Tragen kommenden chiralen Diskriminierungsmechanismen sehr komplex und in ihren Einzelheiten auch nicht immer verstanden. Um diesen Mangel abzustellen, ist die Kenntnis der intermolekularen Wechselwirkungen und die Rolle, die sie bei der Stabilisierung eines Kristalls spielen, unerlässlich. Den Schwerpunkt des Kapitels bildet zum einen das molekulare Design neuer nichtnatürlicher Spaltreagentien für die diastereomere Race-

matspaltung (Design neuer saurer Spaltreagentien – hier stehen besonders Mandelsäure-Derivate im Zentrum des Interesses, Entwurf basischer Reagenzien zur Resolution von 2-Arylalkansäuren u. a.), zum anderen das Studium der chiralen Diskriminierung von Racematen durch konventionelle Spaltungsreagentien wie Weinsäure, Phenylethylamin, Brucin, Strychnin und die verschiedenen Cinchona-Alkaloide. Die Wirkungsweise dieser Reagenzien lässt sich besser verstehen, wenn man die Kristallstrukturen der diastereomeren Salze kennt, und konsequenterweise diskutieren die Autoren zahllose Röntgenstrukturanalysen, die durch ihre und die Arbeiten anderer Gruppen in den letzten Jahren bekannt geworden sind. Von entscheidender Bedeutung erweisen sich dabei immer wieder supramolekulare Wasserstoffbrückennetze in den weniger löslichen diastereomeren Salzen.

Das Schlusskapitel des 23. Bandes hat mit der asymmetrischen Aldolreaktion eine der Reaktionen zum Thema, die vermutlich mit am häufigsten in dieser Serie behandelt worden ist. M. G. Silvester, G. Desantis, M. Mitchell und C.-H. Wong gehen in ihrem Beitrag auf die Steuerung dieser Reaktion durch Aldolasen ein, von denen mittlerweile mehr als 30 bekannt sind. Auch auf diesem Gebiet hat es in den letzten Jahren, was die Verbesserung der Substratspezifität, Optimierung der Reaktionsbedingungen oder die Enzymstabilität betrifft, sehr große Fortschritte gegeben. Dennoch handelt es sich noch nicht um Standardreaktionen, die mit den Verfahren der klassischen Chemie bei der Herstellung von enantiomerenreinen Massen- und Feinchemikalien konkurrieren können. In Anbetracht der potenziellen ökologischen und ökonomischen Vorteile wird sich aber der weitere Ausbau dieser Methodik bezahlt machen.

Band 23 schließt mit einem kumulativen Index aller bisher erschienenen „Topics“-Bände. Geht man diese Liste noch einmal durch, so zeigt sich nicht nur, dass die beiden zuletzt erschienenen Bände das inhaltliche Niveau der Vorgängerbande gehalten haben, sondern auch, was für einen Wissensschatz die gesamte Serie darstellt. Dass auch die beiden neuen Fortsetzungsbände in

jede Bibliothek gehören – und sei diese von Sparmaßnahmen noch so gebeutelt – steht außer Frage.

Henning Hopf

Institut für Organische Chemie
Technische Universität Braunschweig

L'Architecture du Vivant



Von *Pierre Laszlo*.
Flammarion, Paris
2002. 342 S., Broschur 20.00 €.—
ISBN 2-08211242-X

Eine Reise ins Zentrum der heutigen (Struktur-) Biologie verspricht das Buch von Pierre Laszlo. Sein Ziel ist es, einem Laienpublikum die eindrucksvolle Welt der Biopolymere nahe zu bringen – ohne eine einzige Illustration. Allein die Macht des Wortes, die Attraktivität der präzis vorgetragenen Analogie, soll die Faszination der Biologie beim Leser erwecken. Der Autor will mithilfe einer einfachen, aber klaren Präsentation den interessierten Laien von der Unwissenheit bis zu den Grenzen der modernen Wissenschaft führen. Er unterwirft sich damit strengen, ja fast asketischen Regeln, allein schon bei der Wahl der Anzahl Kapitel, um seinem hohen Anspruch gerecht zu werden. Pierre Laszlo erlaubt sich aber auch eine Reihe von persönlichen Ausschweifungen, die er selbst im Vorwort als vielleicht das Beste an seinem Buch bezeichnet.

Das Buch ist in vier Teile unterteilt, deren Titel, ins Deutsche übersetzt, „Proteine“, „Membrane und Zellwände“, „Membrangebundene Proteine“ und „Viren“ lauten. Jeder dieser Abschnitte enthält zwischen fünf und acht Kapitel von jeweils etwa zehn Seiten Länge. Mit einem Bericht über den Rinderwahn bzw. die spongiforme Enzephalopathie (BSE) und die Prionen wird der erste Abschnitt eröff-