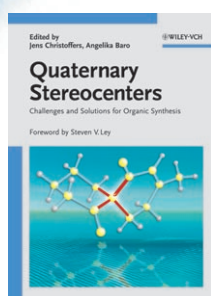




## Quaternary Stereocenters



Challenges and Solutions for Organic Synthesis. Herausgegeben von Jens Christoffers und Angelika Baro. Wiley-VCH, Weinheim 2005. 336 S., geb., 139.00 €.—ISBN 3-527-31107-6

Vier gewinnt? – Der stereoselektive Aufbau von quartären Kohlenstoffzentren gehört zu den anspruchsvollsten Aufgaben der präparativen organischen Chemie. Von den gegenwärtig zur Verfügung stehenden Synthesemethoden vermag bislang aber nur ein vergleichsweise kleiner Teil diese grundlegende synthetische Hürde vorhersagbar zu nehmen. Daneben existieren etliche individuelle Ansätze, die oftmals innerhalb eines konkreten Synthesevorhabens ausgearbeitet wurden. Methodenentwicklung und zielorientierte Synthese zusammengenommen ergeben ein derart vielfältiges Spektrum, das in seiner Gänze selbst für den Insider immer schwieriger zu erfassen ist. Eine aktuelle und strukturierte Zusammenfassung als Nachschlagewerk ebenso wie als Lektüre für Einsteiger wurde schmerzlich vermisst. Diese Lücke ist nun durch die vorliegende Monographie erstmals geschlossen.

Am Buchtitel *Quaternary Stereocenters* werden sich wohl die Geister scheiden, denn Puristen wollen ein quartäres Kohlenstoffatom zumeist als ein durch vier weitere Kohlenstoffe substituiertes verstanden wissen („all-carbon quaternary centers“). Die Herausgeber entschieden sich dafür, auch

andere vierfach substituierte Zentren, in denen ein Kohlenstoffsubstituent durch eine funktionelle Gruppe (tertiäre Alkohole und Amine) ersetzt ist, in dieses Werk aufzunehmen. Denkbar unglücklich ist hingegen, dass diese letztlich grundverschiedenen Strukturelemente von den Autoren der jeweiligen Kapitel unterschiedlich berücksichtigt und gewichtet werden. Die Einleitungen gleich mehrerer Kapitel spiegeln wider, dass man sich bezüglich der Interpretation des eigentlich klar definierten Begriffs quartär durchaus uneins ist!

Aber nun zum eigentlichen Inhalt: Den Herausgebern gelang es dennoch gut, die unterschiedlichen Themenkomplexe übersichtlich in einzelnen Kapiteln zu bündeln. Reaktionsklassen (Umlagerungen oder Radikalreaktionen) und, falls die Stofffülle das schon zulässt, Schlüsselreaktionen (Aldolreaktionen und Michael-Additionen) dienen der Gliederung. Aber auch thematische Kapitel (Natur- und Wirkstoffsynthesen) fanden ihren Platz. Letztere wurden geschickt als einleitende Kapitel ausgewählt, denn sie bieten einen idealen Rahmen, den aktuellen Stand und auch die Grenzen bei der Synthese quartärer Stereozentren zu veranschaulichen.

Im ersten Kapitel fassen H. Arimoto und D. Uemura eine Reihe schöner Totalsynthesen polycyclischer Naturstoffe zusammen. Die Autoren gliederten ihren Beitrag nach Reaktionen, aber inhaltliche Überschneidungen mit anderen Beiträgen wurden erfreulicherweise weithin vermieden. Die Stoffauswahl war sicherlich eher persönlich als vollständig, was diesen Teil des Buches aber zur kurzweiligen Lektüre macht. Das zweite Kapitel von J. G. de Vries verschafft dem Leser einen interessanten Einblick in die industrielle Synthese von Wirkstoffen und wichtigen Synthesezwischenstufen. Bemerkenswert ist vor allem, dass bislang nur die Biosynthese nahezu ausnahmslos einen wirtschaftlichen Zugang zu quartären Kohlenstoffzentren mit vier weiteren Kohlenstoffsubstituenten bietet.

Im dritten Kapitel fassen B. Schetter und R. Mahwald die vielen Facetten substrat- und katalysatorkontrollierter Aldolreaktionen zusammen. Leider verzichteten die Autoren auf eine thematische Trennung quartärer Stereo-

zentren (trisubstituiertes Enolatäquivalent und Aldehyd) und tertiärer Alkohole (Enolatäquivalent und Keton). Die Herausgeber, J. Christoffers und A. Baro, steuern im vierten Kapitel einen gelungenen Beitrag zu stereoselektiven Michael-Reaktionen und konjugierten Additionen von methylenaktiven Verbindungen und Enaminen bei.

Zwei Kapitel verdienen wegen ihres „studentenfreundlichen“ Charakters besondere Beachtung. A. Pollex und M. Hiersemann fassen im fünften Kapitel Umlagerungen und K. Patil und M. P. Sibi im elften Kapitel Radikalreaktionen zusammen. Die didaktisch erstklassig ausgearbeiteten graphischen Darstellungen (Übergangszustände und Newman-Projektionen) helfen, die zugrunde liegenden Mechanismen und entsprechenden Stereoselektivitäten schnell zu erfassen.

Auch im weiten Feld der Cycloadditionen ([2+1]-, [2+2]-, Diels-Alder- und 1,3-Cycloadditionen) findet sich der Leser dank G. Desimoni und G. Faita (sechstes Kapitel) gut zurecht. Palladium-katalysierte Reaktionen werden von L. Barriault und E. L. O. Sauer im siebten Kapitel (Heck-Reaktionen und Kreuzkupplungen) und von M. Braun im neunten Kapitel (allylische Alkylierung) in Szene gesetzt. Auch andere elektrophile und nucleophile Allylierungen werden eingehend betrachtet.

Zwei Kapitel befassen sich nur mit dem stereoselektiven Aufbau von heteroatomsubstituierten quartären Kohlenstoffzentren. D. J. Ramón und M. Yus stellen in Kapitel 8 Methoden zur Alkylierung von Ketonen und Iminen vor, wobei asymmetrische 1,2-Addition von Kohlenstoffnucleophilen an Ketone und Imine den Inhalt treffender wiedergäbe. Im zwölften und letzten Kapitel diskutieren U. T. Bornscheuer, E. Henke und J. Pleiss kurz enzymatische Verfahren zur asymmetrischen Synthese sterisch gehinderter tertiärer Alkohole.

Mit dem zehnten Kapitel ist T. Ooi und K. Maruoka eine ganz hervorragende Zusammenstellung asymmetrischer Reaktionen von C-H-aciden Verbindungen unter Phasentransferkatalyse gegliedert.

Wer nach Mängeln sucht, wird in jedem noch so sorgfältig bearbeiteten Werk fündig. So auch in diesem Fall. Ein einheitliches Abkürzungsverzeich-

nis wäre sicherlich wünschenswert, und die schon fast klassische Schwäche vieler Bücher findet sich auch hier: ein verbesserungswürdiger Index. So schafften es beispielsweise die in mehreren Kapiteln erwähnten Desymmetrierungsreaktionen nicht in den Index. Das wären aber auch die wesentlichen Kritikpunkte, denn die inhaltliche Gestaltung – mal abgesehen von der vagen Auslegung eines quartären Stereozen-trums – ist gelungen.

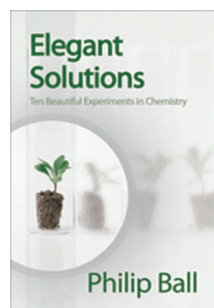
Dieses Buch ergänzt die vorhandenen Sammlungen von Fachbibliotheken ausgezeichnet. Doktoranden und gleichermaßen Arbeitsgruppenleiter werden darin gerne lesen und auch einfach mal nur darin blättern. Vier gewinnt!

Martin Oestreich

Institut für Organische Chemie und  
Biochemie  
Albert-Ludwigs-Universität  
Freiburg im Breisgau

DOI: 10.1002/ange.200585353

## Elegant Solutions



Ten Beautiful Experiments in Chemistry. Von Philip Ball. Royal Society of Chemistry, Cambridge 2005. 212 S., geb., 19.95 £.— ISBN 0-85404-6747

Für viele Chemiker ist die Chemie nicht nur eine Wissenschaft, sondern auch eine Kunst. Der erste, der Chemie und Kreativität in einem Atemzug nannte, war wohl 1860 der französische Chemiker Marcelin Berthelot („Die Chemie erschafft sich ihren Gegenstand“). Wie der Künstler will auch der Chemiker entdecken, und er findet oft Prozesse und Moleküle von besonderer Ästhetik. Aber wie und wo soll Ästhetik in chemischen Experimenten erkennbar sein? An diese zugestanden schwierige Frage knüpft das vorliegende Buch Philip Balls an, der als Wissenschaftsautor und

beratender Herausgeber von *Nature* über langjährige Erfahrungen in der Popularisierung von Chemie verfügt. Und in der Tat kann ich mir keinen anderen als Ball vorstellen, der in der Lage wäre, Chemie so präzise und klar zu vermitteln. Zu seinen bisherigen Werken gehören *Life's Matrix*, *Stories of the Invisible*, *Bright Earth*, *The Ingredients* und *Critical Mass*.

*Elegant Solutions* stellt zehn Experimente vor, die, wie auch immer, als „schön“ bezeichnet werden können, wobei ein packendes einführendes Kapitel zunächst zu erklären versucht, was darunter zu verstehen sei. Ball schildert hierzu ein bemerkenswertes, wohl weitgehend unbekanntes Experiment Sir Francis Bacons (1561–1626). Dieser hatte einst, um herauszufinden, ob Schnee die Verwesung hinauszögert, seine Kutsche anhalten lassen, ein geschlachtetes Huhn gekauft und es mit Schnee vollgestopft (die irrige Theorie der spontanen Bildung lebender Organismen konnte erst von Pasteur widerlegt werden). Bacon holte sich dabei eine schwere Bronchitis, an der er einige Wochen später verstarb. Bacons Hauptwerk, *Novum Organum*, nimmt Ball denn als Ausgangspunkt, um die induktive Beweisführung zu veranschaulichen und den Unterschied zwischen wissenschaftlichem und alchemistischem Experimentieren aufzuzeigen. Nach Balls Auffassung ist die Schönheit eines Experiments mit den Begriffen Einfachheit, Eleganz, Geduld und Vorstellungskraft verbunden. Entdeckungen werden klar vom Experiment abgegrenzt, und der glückliche Zufall gilt ihm nicht als Schönheitskriterium, sondern als Ereignis, für das es, wie bekannt, einen vorbereiteten Geist braucht.

Die dann folgenden Kapitel bieten eine gelungene Mischung aus Geschichte und Chemie. Ball reist mit uns von den Anfängen der Chemie zu den jüngsten Entwicklungen in molekularer Komplexität und der Quantentransmutation. Kapitel 1 widmet sich dem flämischen Alchemisten Jan Baptista van Helmont (1579–1644) und seinem berühmten Baum-Experiment, das beweisen sollte, dass Wasser der Hauptbestandteil der Materie ist. Allein durch Gabe von Wasser nahm eine Weide binnen fünf Jahren um 164 Pfund zu,

während das Gewicht des Erdreichs bis auf wenige Unzen gleich blieb. Wir wissen heute, dass van Helmont irrte; aber er war ein sorgfältiger Beobachter, der das Prinzip von der Erhaltung der Masse verstanden hatte.

Wasser steht auch im Mittelpunkt von Kapitel 2, das sich Henry Cavendishs annimmt. Dieser fand heraus, dass Wasser kein Element, sondern eine Verbindung ist, und er nahm an, er habe Phlogiston (Wasserstoff) in einer Flasche gefangen. Die Isolierung von Radium und Polonium durch Marie und Pierre Curie wird in Kapitel 3 geschildert. Es mag ungewiss scheinen, diese langwierigen und mühsamen Arbeiten als elegant zu bezeichnen, jedoch wohnt den Eigenschaften Kampfgeist und Ausdauer fraglos eine eigene Ästhetik inne. Es folgen Ausführungen zu den Experimenten Rutherfords, der die radioaktive Strahlung erforschte und den Weg zur Isolierung künstlicher superschwerer Elemente ebnete, etwa des nachfolgend näher beleuchteten Seaborgiums. Die in Kapitel 6 geschilderte Trennung der racemischen Traubensäure in die beiden Enantiomere durch Pasteur war ein elegant einfaches Experiment, und dass Kristalle schön sind, steht außer Zweifel. Die Leser von *Chemical & Engineering News* wählten dieses Experiment nicht von ungefähr zum denkwürdigsten in der Geschichte der Chemie (*Chem. Eng. News* 2003, Aug. 25, 27).

In Kapitel 7 stellt Ball das berühmte Urey-Miller-Experiment vor, in dem aus einer Mischung von Gasen und Wasser, wie sie zu Beginn der Erdgeschichte vorgelegen haben könnte, Verbindungen erzeugt wurden, die zur Entstehung von lebender Materie essenziell waren. Eine denkbar einfache Idee liegt den Forschungen Bartletts über Xenon zugrunde, der unwiderruflich bewies, dass Edelgase keineswegs inert sind. Die beiden letzten Kapitel sind Triumphen auf dem Gebiet der organischen Synthese gewidmet, nämlich den Synthesen von Vitamin B<sub>12</sub> durch Woodward und Eschenmoser sowie von Dodecahedran durch Paquette. Beide Synthesen sind alles andere als einfach, aber die Komplexität dieser Moleküle drückt un-nachahmlich den Scharfsinn der chemischen Synthese aus und zeigt, wie sich