

Buchbesprechung · Book Review

R. S. Atkinson, Stereoselective Synthesis, 1. Auflage, 529 Seiten mit 591 Abbildungen und 5 Tabellen, Format 15,2 × 22,9 cm, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1995, ISBN 0471 95419 5, Paperback, \$ 59,95

Das Buch "Stereoselective Synthesis" von Robert S. Atkinson ist 1995 bei J. Wiley and Sons erschienen. Mit dem 529 Seiten umfassenden Werk will der Autor "Undergraduates" das Basiswissen für die stereoselektive Synthese von chiralen Naturstoffen vermitteln. Dabei wendet er sich bewußt von der sonst üblichen Einteilung stereoselektiver Reaktionen nach Transformationen funktioneller Gruppen ab. Statt dessen gliedert R. S. Atkinson sein Lehrbuch nach einer neuen Klassifizierung stereoselektiver Reaktionen. Diese Einteilung wird in Kapitel 2 erläutert, während Kapitel 1 das grundlegende stereochemische Vokabular vermittelt. Die Klassifizierung nach Atkinson umfaßt fünf Gruppen von Reaktionen. In Typ 0-Transformationen wird kein neues Stereozentrum aufgebaut und auch kein vorhandenes verändert. Mit anderen Worten, Kapitel 3 ist "chiral pool"-Synthesen gewidmet. Typ I-Reaktionen sind Umformungen unter Retention oder Inversion der Konfiguration an einem bestehenden chiralen Zentrum (Kapitel 4). Diese Bezeichnung umfaßt aber auch Reaktionen, die unter Verlust eines Chiralitätszentrums, Doppelbindungswanderung und Aufbau eines neuen Chiralitätszentrums verlaufen (Kapitel 5). Beispielsweise gehört die Umsetzung chiraler Allylsilane mit Elektrophilen nach S_E2' unter 1,3-Chiralitätstransfer in diese Kategorie. Typ II-Reaktionen sind diastereoselektive Umwandlungen achiraler prochiraler Reaktanden unter Bildung eines Produktes mit mindestens zwei Chiralitätszentren. Konsequenterweise umfaßt diese Gruppe somit Reaktionen, die zu racemischen Produkten führen und keine asymmetrische Induktion ergeben. Hier werden stereospezifische Umwandlungen, wie die *syn*-Hydroxylierung prochiraler Alkene mit Kaliumpermanganat ebenso diskutiert wie die *endo/exo*-Selektivität von Diels-Alder Reaktionen. In den Kapiteln 6 und 7 findet sich ein breites Spektrum wohlbekannter Reaktionen, die über cyclische Übergangszustände verlaufen oder bei denen cyclische Produkte entstehen. Informativ 3-D-Zeichnungen illustrieren den stereochemischen Verlauf anschaulich. Einfache Diastereoselektivitäten in Aldoladditionen und verwandten Umsetzungen von Alkenylmetallverbindungen mit Aldehyden werden in Kapitel 8 besprochen. Dabei werden chelatisierende Wechselwirkungen oder auch die Geometrie der relevanten cyclischen und acyclischen Übergangszustände ausführlich beschrieben und in den Schemata dargestellt. Während "Cieplak's model" (Seite 295) benannt und ausführlich erörtert wird, bleibt allerdings der in der Literatur etablierte Begriff "Zimmermann-Traxler Über-

gangszustand" trotz sorgfältiger Diskussion des Sachverhaltes ("closed chair transition state") unerwähnt.

Asymmetrische Synthesen, die unter dem Einfluß von chiralen Ausgangsmaterialien, Reagenzien oder Katalysatoren zur stereoselektiven Bildung eines oder mehrerer Chiralitätszentren führen, werden als Typ III-Reaktion klassifiziert und in den Kapiteln 9–16 (Seite 243–521) diskutiert. Unter Typ IV-Reaktionen faßt Atkinson all jene Umsetzungen zusammen, die zwar stereospezifisch, aber nicht unter Bildung eines neuen Chiralitätselements verlaufen. Hierunter fällt beispielsweise die Wittig–Horner Olefinierung. Solche Reaktionen werden, um den Umfang des Buches nicht zu sprengen, nur am Rande aufgegriffen.

In Kapitel 9 führt der Autor Untergruppierungen der Typ III-Reaktion ein. Der Leser wird mit der Substrat-kontrollierten Reaktion (Typ III_{s.c.}, Kapitel 10, 11), der Reagenz-kontrollierten Reaktion (Typ III_{r.c.}, Kapitel 12, 13) und mit den Aspekten der doppelten asymmetrischen Induktion (Typ III_{s.c./r.c.}) vertraut gemacht. Im Fall Substrat-kontrollierter Reaktionen werden konformative Fragestellungen, wie die 1,3-Allylspannung, ebenso diskutiert wie der Einfluß von geeigneten "dummy"-Substituenten auf die Stereoselektion. Die Bedeutung von Vorzugskonformationen und konformativer Freiheitsgrade für die Diskussion sterischer Effekte wird auch in diesen Kapiteln anschaulich anhand zahlreicher 3-D-Zeichnungen illustriert. In Kapitel 10 werden u.a. die Auswirkungen von Torsionsspannung, die Cram'schen Regeln und das Felkin-Ahn-Modell ebenso sorgfältig besprochen wie σ - π -Orbital-Interaktionen und der anomere Effekt. In Kapitel 11 werden für Ringschlußreaktionen relevante Fragen erörtert. Das Kapitel 12 behandelt Typ III_{r.c.}-Reaktionen, d.h. Reaktionen unter Verwendung stöchiometrischer Mengen an chiralem Reagenz. Die Reduktion von Ketonen mit chiralen Boranen wird exemplarisch angesprochen (zum Beispiel, die konjugierte Addition von Organocupraten an α,β -ungesättigte Ketone in Gegenwart stöchiometrischer Mengen eines chiralen, enantiomerenreinen Liganden). In Kapitel 13 werden Typ II/III-Reaktionen diskutiert. Das Kapitel 14 beschäftigt sich an ausgewählten Beispielen, wie der Sharpless-Epoxidation, mit katalytischen enantioselektiven Reaktionen (Typ III_{cat.enant.}). In Kapitel 15 werden ausgewählte Transformationen unter doppelter asymmetrischer Induktion (Typ III_{s.c./r.c.}) behandelt. Das Kapitel 16 geht abschließend kurz auf die Anwendung von Enzymen und Abzymen in der stereoselektiven Synthese ein. Eine Zusammenfassung am Ende jeden Kapitels verallgemeinert die an den Beispielen hergeleiteten Prinzipien. Die Literaturverzeichnisse der einzelnen Kapitel ermöglichen dem Studenten in der Regel einen Zugriff auf die Originalliteratur, einschließlich aktueller Literaturzitate aus den Jahren 1992/93 (ca. 600 Literaturstellen). Die Zitatsammlung zu weiter-

führender Literatur könnte allerdings in einer zukünftigen, überarbeiteten Version umfangreicher ausfallen. Es wäre wünschenswert, dann auch das knappe Inhaltsverzeichnis und das Sachregister zu ergänzen, um das gezielte Nachschlagen von Begriffen und Namensreaktionen zu erleichtern.

Atkinson's Konzept mag bei manchem Leser auf Skepsis stoßen und gibt sicherlich Anlaß zu kontroversen Diskussionen. Dieses Buch ist kein Nachschlagewerk. Der Leser findet keine umfassende Sammlung bzw. Zusammenstellung stereoselektiver Reaktionen vor. Auch vermitteln die einzelnen Kapitel keinen vollständigen Überblick zu den Entwicklungen in einzelnen Bereichen. Statt dessen ist es das Anliegen Atkinson's, dem Leser das Handwerkzeug für das Verständnis und die Ausarbeitung stereoselektiver Synthesen zu vermitteln. Dazu zählt beispielsweise eine fundierte Kenntnis der Konformationsanalyse oder auch das Wissen um stereoelek-

tronische Effekte. Hierzu diskutiert Atkinson fundiert und gelangen an einer überschaubaren Zahl von Beispielen zu den einzelnen Themengebieten die jeweiligen entscheidenden Faktoren. Konformative Einflüsse und ihre Auswirkungen auf die Formulierung von Übergangszuständen bzw. Arbeitshypothesen werden aufgezeigt. In den Schemata werden in der Regel sämtliche Übergangszustände zur Ableitung der Stereochemie von Haupt- und Nebenkomponenten dargestellt. Damit wird der Informationswert für Studenten ungemein erhöht. Statt Tabellen und unzählige Beispiele aus den Originalarbeiten zu referieren, ergänzt der Autor die insbesondere in Kurzpublikationen fehlenden Informationen und Diskussionen illustrativ und lehrreich. Damit wird das Buch zum Lehrbuch und gerade für Studenten lesenswert.

Mark Mikulas und Karola Rück-Braun (Mainz)