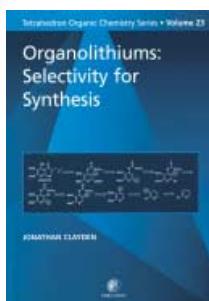


Organolithiums: Selectivity for Synthesis



Von Jonathan Clayden. Elsevier Science/Pergamon, Amsterdam 2003. 384 S., Broschur, 45.00 €.—ISBN 0-08-043261-1

Die Chemie der organischen Lithiumverbindungen hat sich seit den grundlegenden Arbeiten der Gruppen um Ziegler, Wittig und Gilman rasant entwickelt. Gerade in den letzten Jahrzehnten hat sich aufgrund enormer Forschungsaktivitäten der Bereich der Anwendungen lithiumorganischer Reagentien in der Synthese erheblich vergrößert. Besonders unter dem Aspekt der Chemo-, Regio- und Stereoselektivität wurden die Synthesen mit diesen Verbindungen untersucht. Es ist deshalb naheliegend, dass die Selektivität das zentrale Thema in Claydens Buch ist, während historische, strukturelle und mechanistische Aspekte nur insoweit behandelt werden, als sie für die Diskussion der Selektivität von Bedeutung sind.

Der Titel des Buchs weist bereits darauf hin, dass hier kein umfassendes Werk zur allgemeinen lithiumorganischen Chemie vorliegt. Vielmehr wird der Leser gezielt über die Verwendung von lithiumorganischen Reagentien in der organischen Synthese informiert. Bei der Beschreibung der Synthesen wird vor allem auf die Wahl des geeigneten Reagens und Lösungsmittels, die optimalen Reaktionsbedingungen

sowie nützliche Additive eingegangen. Eine kurze Diskussion des Mechanismus erfolgt in der Regel nur, um die getroffene Wahl des Reagens, der Reaktionsbedingungen usw. zu begründen. Somit richtet sich dieses Buch hauptsächlich an Synthetiker in der Praxis, bietet aber Studierenden eine gute Einführung in die lithiumorganische Chemie und vermittelt ihnen die große Bedeutung der Organolithiumverbindungen in der Synthese.

Die Fortschritte in der Synthese mithilfe lithiumorganischer Reagentien in den letzten drei Jahrzehnten werden beschrieben. Der Leser erhält nützliche Hinweise nicht nur für die Herstellung der Lithiumreagentien nach verschiedenen Methoden, sondern auch zum Erreichen hoher Selektivitäten bei deren Einsatz in den Synthesen. Nach einer kurzen, ca. zehnseitigen Einführung werden im Kapitel 2 auf ca. 90 Seiten Methoden zur Deprotonierung organischer Verbindungen mit Lithiumbasen vorgestellt. Die Substituenten-induzierte *ortho*-Lithiierung und Lithiierung in Seitenketten von aromatischen und heteroaromatischen Verbindungen werden sehr ausführlich behandelt. Die Erzeugung von Organolithiumreagentien durch Halogen-Lithium-Austausch und verwandte Reaktionen steht in Kapitel 3 (ca. 30 Seiten) im Mittelpunkt, während die Herstellung entsprechender Reagentien durch Reduktion mit metallischem Lithium in Kapitel 4 (ca. 15 Seiten) beschrieben wird. In Kapitel 5 werden Organolithiumreagentien unter stereochemischen Aspekten beleuchtet, indem ihre Konfigurationsstabilität und Methoden für ihre enantioselektive Synthese eingehend erörtert werden. Das Kapitel 6 (ca. 30 Seiten) befasst sich mit der Stereochemie der Reaktionen von lithiumorganischen Verbindungen mit Elektrophilen. Hier werden insbesondere Themen zur Reaktivität wie die kinetische Racematspaltung detailliert besprochen. In Kapitel 7 (ca. 60 Seiten) folgt ein umfassender Bericht über die meist intramolekulare Carbolithiierung von C-C-Doppelbindungen. Synthetisch wichtige Umlagerungen von lithiumorganischen Verbindungen wie die Wittig- und Brook-Umlagerung werden in Kapitel 8 abgehandelt. Im abschließenden Kapitel 9 werden neun didaktisch klug aus-

gewählte Beispiele für Anwendungen von Organolithiumreagentien in der Synthese präsentiert. Sie veranschaulichen die enorme Leistungssteigerung in der Synthese, die durch den wohlüberlegten Einsatz selektiv wirkender Organolithiumreagentien erreicht werden kann.

Insgesamt gesehen hat der Autor die Verwendung von lithiumorganischen Verbindungen in der organischen Synthese, besonders unter dem Blickwinkel der Selektivität, recht gut beschrieben. Allerdings lässt die Auslassung bestimmter Themen Raum für Verbesserungen in einer künftigen Ausgabe: Die Addition von Organolithiumreagentien an Carbonylgruppen wurde beispielsweise überhaupt nicht erwähnt. Doch gerade bei Additionen an Carbonylgruppen ergeben sich grundlegende Fragen zur Selektivität (Enolisierung versus Addition, stereoselektive Aspekte), die jeden Chemiker, der sich mit Synthesen befasst, interessieren dürften. Außerdem werden nur wenige Reaktionen allylischer Organolithiumverbindungen, verteilt in verschiedenen Kapiteln, vorgestellt und hinsichtlich ihrer Regioselektivität beurteilt. Eine systematische Behandlung dieser Umsetzungen in einem separaten Kapitel wäre eine nützliche Ergänzung. Positiv hervorheben möchte ich Kapitel 6, in dem auf die Stereochemie der Reaktionen chiraler Organolithiumverbindungen näher eingegangen wird. Der Leser erhält hier eine hervorragende Darstellung dieses komplexen Themas. Auch die Tabelle, in der die Informationen über die Konfigurationsstabilität chiraler Organolithiumreagentien zusammengefasst sind, ist äußerst nützlich.

Das Layout des Buchs ist tadellos. In den Schemata erscheinen klare Strukturformeln, und deren Nummerierung erleichtern das Lesen. In jedem Buch dieses Umfangs sind Fehler zu finden, so auch in diesem. Aber glücklicherweise sind sie leicht zu erkennen und bleiben deshalb ohne Folgen. Das Buch bietet eine Menge nützlicher und gut verständlicher Informationen; die Anschaffung lohnt sich in jedem Fall.

Reinhard W. Hoffmann
Fachbereich Chemie
Universität Marburg

DOI: 10.1002/ange.200385017