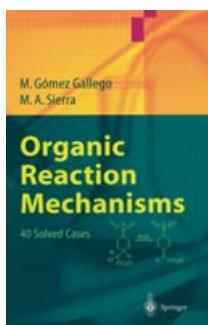


Organic Reaction Mechanisms



40 Solved Cases.
Von Mar Gómez
Gallego und Miguel A. Sierra. Springer
Verlag, Heidelberg 2004. 290 S., geb., 53,- €.—
ISBN 3-540-00352-5

„Learning by doing“ – dieses Prinzip haben die Autoren ihrem Buch *Organic Reaction Mechanisms* zugrunde gelegt. Wie bereits der Untertitel ankündigt, werden 40 Fallstudien präsentiert, wobei zunächst die wichtigsten Strategien und Methoden der mechanistischen Analyse sowie eine Reihe von chemischen Prinzipien erläutert werden (Fälle 1–16). Geordnet nach steigendem Schwierigkeitsgrad folgen 24 weitere Fälle, an denen der Leser seine Fertigkeiten beim Lösen von mechanistischen Problemen schulen kann. Diese anspruchsvolleren Beispiele erfordern oft den Einsatz mehrerer Methoden, um den Reaktionsmechanismus abzuleiten. Obwohl dies ausdrücklich *kein* Lehrbuch über Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie ist, haben sich die Autoren um eine geordnete Darstellung des Stoffs bemüht. Zu jedem Beispiel wird eine kurze Einführung gegeben, die wichtigsten experimentellen Daten werden knapp zusammengefasst und die möglichen Mechanismen relativ umfangreich erörtert. Es folgen jeweils eine kurze Zusammenfassung, Hinweise auf relevante Literatur und markante Schlagwörter. Die 40 Fallstudien wurden größtenteils aus Publikationen der letzten zehn Jahre entnommen, und es wurde auf die Auswahl synthetisch interessanter Substrate geachtet.

Das zur mechanistischen Analyse nötige Handwerkszeug, das in „Level 1“ beschrieben und später praktiziert wird, umfasst mehr oder weniger das gesamte klassische Methodenspektrum. In etwa orientiert sich das prinzipielle Vorgehen an folgenden Kategorien: 1) Eigenschaften der Reaktanten und Produkte (Struktur, Stereochemie, Regiochemie, Stabilität, Stöchiometrie),

2) Geschwindigkeitsgesetze und Reaktionsordnung, 3) Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Substituenten (Hammett-Beziehung, Konkurrenzreaktionen), 4) Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion von Temperatur und Druck (Aktivierungsenthalpie, Aktivierungsentropie, Aktivierungsvolumen), 5) Isotope (Markierungsexperimente, primäre und sekundäre kinetische Isotopenexperimente, Lösungsmittel-Isotopeneffekte), 6) reaktive Zwischenstufen (Struktur und Symmetrie, anderweitige Erzeugung, Kreuzungsexperimente), 7) Lösungsmittelleffekte (Polarität, Donorzahl, E_T -Wert), 8) katalytische Effekte durch Säuren und Basen (pH-Geschwindigkeits-Profil, Brønsted-Beziehung), 9) theoretische Ergebnisse (FMO-Koeffizienten und -Energien, Komplexierungsenergien, Rotationsbarrieren).

Fast alle in der Organischen Chemie üblichen Additions-, Substitutions- und Eliminierungsreaktionen werden behandelt, darunter die vielen Varianten der Additionen an C-C- und C-Heteroatom-Mehrachbindungen, Substitutionen bei aliphatischen und aromatischen Substraten und typische Beispiele für Eliminierungen in aliphatischen Substraten. Auch die wichtigsten pericyclischen Reaktionen (elektrocyclische Reaktionen, Cycloadditionen, sigmatrope Umlagerungen) werden ausführlich anhand mehrerer Beispiele vorgestellt. Nur wenige Auslassungen fielen auf: Als reaktive Intermediate treten in erster Linie nur Carbokationen und Carbanionen auf, Radikale hingegen werden kaum und Carbene überhaupt nicht erwähnt (obgleich ein Beispiel mit Übergangsmetallcarbenkomplexen aufgenommen wurde). Die katalytische Wirkung von Säuren und Basen wird bei den wichtigsten Reaktionstypen aufgezeigt, und in mehreren Fällen wird zwischen basischer und nucleophiler Katalyse unterschieden.

Kritisch anzumerken ist, dass die Autoren die Auswahl von Methoden und Reaktionstypen sehr eng gefasst haben und sich zu sehr an das klassische Repertoire der Organischen Chemie halten, was, im Kontrast zu den sehr aktuellen Literaturverweisen, eher den Stand der Chemie von vor 20 Jahren widerspiegelt. Zwar wird in vielen Beispielen die FMO-Theorie angewendet, weitere quantitative theoretische Verfahren

werden aber nicht berücksichtigt. Dies ist erstaunlich und angesichts der Bedeutung, die diese Methoden bei der Aufklärung einiger der im Buch vorgestellten Konzepte hatten, schwer nachzuvollziehen. So werden im Zusammenhang mit der nichtklassischen Struktur des 2-Norbornylkations die stereochemischen Eigenschaften und die Effekte auf die Bildungsgeschwindigkeit diskutiert, dass aber der endgültige Strukturbeweis mithilfe von Ab-initio-Berechnungen des IR-Spektrums gelang, wird übergangen. Dies ist bedauerlich und verleugnet die wichtige Rolle quantitativer theoretischer Methoden bei der Analyse von Reaktionsmechanismen heute. Mit Blick auf die Bemerkung der Autoren in der Einführung („jumble of equations, theoretical studies, and physical-chemistry postulates“) entsteht der Eindruck, dass sie den Einfluss der Theorie nicht begrüßen. Ähnlich konservativ halten es die Autoren mit der Auswahl der Reaktionstypen. Insbesondere die nahezu vollständige Auslassung übergangsmetallkatalysierter Reaktionen ist hier zu bemängeln. Sicher kann man dieses Gebiet mit dem Argument, es sei nicht „organisch“ genug, ausgrenzen – aber was wäre die organische Synthese ohne z.B. die vielen palladiumkatalysierten Reaktionen?

Insgesamt gesehen gibt das Buch einen guten Überblick über die traditionellen Reaktionstypen in der Organischen Chemie und die traditionellen Strategien zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Die Lektüre ist ansprechend und enthält nur wenige Fehler (die „Escher“-Verbindungen in den Schemata 40.4, 40.6 und 40.11 sollten sich die Autoren noch einmal ansehen). Das Buch kann als eine wertvolle Quelle für die Vorbereitung von Seminaren über Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie dienen und sollte deshalb in jeder guten Universitätsbibliothek zu finden sein. Als Lehrbuch für Chemiestudenten ist es wegen der Komplexität des Stoffs allerdings weniger geeignet.

Hendrik Zipse
Department Chemie
Universität München

DOI: 10.1002/ange.200485182