

Transition Metal Aren π-Complexes in Organic Synthesis and Catalysis



Band 7 der Reihe
Topics in Organometallic Chemistry.
Herausgegeben
von E. Peter Kündig.
Springer Verlag,
Heidelberg 2004.
232 S., geb.,
199.95 €.—ISBN
3-540-01604-X

Im Rahmen der Reihe *Topics in Organometallic Chemistry* hat mit Peter Kündig ein auf dem Gebiet der Übergangsmetall-Aren- π -Komplexe besonders ausgewiesener Kollege die Herausgeberschaft über den vorliegenden Band übernommen und auch zwei der neun Beiträge selbst verfasst. Für die weiteren Beiträge gelang es dem Herausgeber, Autoren zu gewinnen, die in ihrem jeweiligen Spezialgebiet Akzente gesetzt haben. Vor diesem Hintergrund sind die Erwartungen hoch.

Nach einer kurzen Einführung beschreibt der Herausgeber im ersten Kapitel die Herstellung von η^6 -Arenkomplexen. Wegen ihrer Bedeutung stehen die Tricarbonylchrom-Komplexe im Vordergrund, gefolgt von Komplexen des Molybdäns und kationischen Komplexen des Mangans, Eisens und Rutheniums. Für jeden dieser Komplextypen sind die gängigen Synthesemethoden sowie auch Möglichkeiten zur Dekomplexierung beschrieben. Letzteres ist hilfreich, da in der organischen Synthese am Ende meist das metallfreie Endprodukt erwünscht ist. Die Grenzen der jeweiligen Methoden werden aufgezeigt, z.B. die Gegenwart stöchiometrischer Mengen starker Lewis-Säuren bei der Bildung von $[(\text{Aren})\text{FeCp}]^+$ -Komplexen, sodass ein Anwender leicht beurteilen kann, ob die Methode für ihn von Interesse ist.

Im zweiten Kapitel fassen M. Semmelhack und A. Chlenov Arbeiten zur Lithiierung von Arentricarbonylchrom-Komplexen und nachfolgende Reaktionen mit Elektrophilen zusammen. Die Autoren gehen zunächst auf die Bildung von Aryllithium-Komplexen ein, um

dann deren Abfangen mit Elektrophilen sowie die *ortho*-Lithiierung mit nachfolgender intramolekularer Substitution zu diskutieren. Einen breiteren Raum nimmt die wichtige Frage der Regioselektivität der Deprotonierung von Arentricarbonylchrom-Komplexen ein. Der Stoff ist kompetent, übersichtlich und ohne Längen zusammengefasst, allerdings haben sich kleinere Ungenauigkeiten eingeschlichen. So wird im Kapitel über den Metall-Metall-Austausch von der Retention der Stereochemie gesprochen, gemeint ist die Konfiguration. Im Abschnitt über *ortho*-Metallierung mit intramolekularer Substitution entsteht bei der Reaktion von (Fluorbenzol)tricarbonylchrom mit BuLi und γ -Butyrolacton der Eindruck, die absolute Konfiguration kehre sich um. Bei der Diskussion der Regioselektivität der Methylierung von Tricarbonyl(naphthalin)chrom mit Lithiumdiisopropylamid/MeI sind offenbar C-1 und C-2 vertauscht.

Im dritten Kapitel besprechen ebenfalls Semmelhack und Chlenov die aromatische nucleophile Substitution von Arentricarbonylchrom-Komplexen. Die beiden Abschnitte des Kapitels befassen sich mit der Substitution von Heteroatomen und der (formalen) Substitution von Wasserstoff. In der ersten Kategorie stehen (Halogenbenzol)tricarbonylchrom-Komplexe im Vordergrund, es werden in Erweiterung des Titels jedoch auch Komplexe behandelt, die anstatt der Tricarbonylchrom-Gruppe kationische Cyclopentadienyleisen-, Cyclopentadienylruthenium-, Tricarbonylmangan- oder Cyclopentadienyl-(ethyl)rhodium-Fragmente enthalten. Es wird zwischen Heteroatom- und Kohlenstoff-Nucleophilen unterschieden, und auch Aspekte der *cine*- und *tele*-Substitution werden erörtert. Dass Tricarbonylchrom-Komplexe bei solchen Reaktionen die wichtigste Komplexgruppe sind, hängt wesentlich mit ihrer einfachen Dekomplexierung zusammen. Dies wird auch im zweiten Teil des Kapitels deutlich, das Substitutionen von Wasserstoffatomen des aromatischen Liganden behandelt. Naturgemäß spielen hier Fragen der Regioselektivität eine größere Rolle und werden dementsprechend eingehend diskutiert. Leider hat sich in der letzten Formel des Kapitels ein Fehler einge-

schlichen – der gezeigte Ligand ist Biphenylen und kein Benzocyclobuten-Derivat.

Ein besonders wichtiger Aspekt der Chemie von Arenkomplexen, die Desaromatisierung der Liganden, wird im vierten Kapitel von P. Kündig und A. Pape zusammengefasst. Durch Addition von Kohlenstoff-Nucleophilen und nachfolgend Elektrophilen (Protonierung oder Addition von Kohlenstoff-Elektrophilen) sind präparativ außerordentlich wertvolle substituierte Cyclohexadiene diastereoselektiv und häufig in enantiomerenreiner Form erhältlich. Während entsprechende Reaktionen ausgehend von Molybdänkomplexen derzeit noch eine untergeordnete Rolle spielen, wird auf mehrere kationische Mangankomplexe verwiesen, die die Chemie der Chromkomplexe sinnvoll ergänzen.

Besonders interessant ist das folgende Kapitel, in dem D. Harman die Chemie η^2 -koordinierter Arene mit elektronenschiebenden Metallfragmenten beschreibt. Im Vordergrund stehen Pentaamminosmium-Komplexe, die die gut etablierte Chemie der (Aren)tricarbonylchrom-Komplexe ergänzen, indem sie einen elektrophilen Angriff auf die beiden nichtkoordinierten Doppelbindungen zulassen. Beispielsweise reagiert ein koordiniertes Phenol mit den nichtkoordinierten Doppelbindungen im Sinne eines Dienols: Das nucleophile C-4 kann so das β -Kohlenstoffatom von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen in einer Michael-Addition angreifen. Dabei wird das Phenol zum koordinierten Cyclohexadienon umgewandelt, sodass nach Rearomatisierung und Dekomplexierung das an C-4 substituierte Phenol resultiert. Diese Chemie eröffnet weitreichende Möglichkeiten, z.B. für die Verwendung von Anilin-Derivaten, für intramolekulare Varianten, Cyclisierungen, Additionen an nichtfunktionalisierte Arene und für stereoselektive Reaktionen.

In Kapitel 6 fasst M. Uemura, einer der herausragenden Protagonisten der Chemie der (Aren)tricarbonylchrom-Komplexe, die wichtigsten Aspekte von Cyclisierungen, Cycloadditionen und Kreuzkupplungen zusammen. Nach einem kurzen Überblick über Cyclisierungen von benzylischen Anionen und Kationen werden aktuelle Arbeiten

zu radikalischen Cyclisierungen vorgestellt. Die meisten Reaktionen dieser Art gehen auf den Einsatz von Samariumdiiodid zurück. Der wesentliche Punkt bei Cycloadditionen mit komplexierten Benzaldehyden, Benzaldiminen und Styrolen ist die Übertragung der planaren Chiralität unsymmetrisch substituierter Arenkomplexe auf stereogene Zentren der entsprechenden Cycloaddukte. Die durch Oxyanionen beschleunigte Vierringöffnung von Benzo-cyclobuten-Komplexen zu komplexierten *ortho*-Chinodimethanen mit nachfolgender Cycloaddition findet ebenso Erwähnung wie die dianionische Oxy-Cope-Umlagerung in Gegenwart des Tricarbonylchrom-Komplexes des Benzo-cyclobutendions durch zweifache Alkenyllithium-Addition. Breiteren Raum nehmen Palladium-katalysierte Kupplungen ein, die in der Regel von Chlorbenzolkomplexen ausgehen. Heck-, Sonogashira- und Suzuki-Miyaura-Kupplungen sind die Methode der Wahl zur stereoselektiven Synthese hoch funktionalisierter Kupplungsprodukte, wobei der asymmetrischen Synthese chiraler Biaryle durch den Autor selbst besondere Bedeutung zukommt. Wie bei einigen vorangehenden Kapiteln fällt auf, dass nur wenige nach dem Jahr 2000 publizierte Arbeiten zitiert werden.

Die Bedeutung von Arenkomplexen für die stereoselektive Naturstoffsyn-

these wird im folgenden Kapitel von H.-G. Schmalz besonders deutlich. Anhand ausgewählter Synthesen von Sesquiterpenen, Diterpenen, Alkaloiden und interessanten Biaryl-derivaten mit axialer Chiralität wird das Potenzial planar chiraler (Aren)tricarbonylchrom-Komplexe in didaktisch geschickter Weise aufgezeigt. Eine gewisse Dopplung ergibt sich bei der Synthese von (–)-Steganon nach Uemura, die bereits im vorangehenden Kapitel präsentiert wurde, hier jedoch der Synthese von Molander gegenübergestellt wird.

Arenkomplexe als Katalysatoren sind das Thema des folgenden Kapitels von J. Rigby und M. Kondratenko. Die Autoren unterscheiden zwischen Katalysen unter Spaltung und unter Erhalt der Aren-Metall-Bindung. Dem Leser wird zunächst klar vermittelt, dass die Bedeutung von Arenkomplexen in diesem Bereich derzeit noch begrenzt ist und sich auf eine Reihe von Einzelbeispielen beschränkt. Im zweiten Teil stehen vorwiegend Arenruthenium-Komplexe im Vordergrund, die unter anderem als Katalysatoren für asymmetrische Transfer-Hydrierungen Bedeutung erlangt haben. Insgesamt macht das Kapitel eher den Eindruck einer systematischen Aufzählung, so fehlt etwa ein Vergleich zu anderen Katalysatoren, die ein ähnliches Leistungsprofil haben wie die hier vorgestellten.

Im abschließenden Kapitel fasst K. Muñiz die zukunftsweisende Anwendung planar chiraler (Aren)tricarbonylchrom-Komplexe als Liganden für die asymmetrische Katalyse zusammen. Das Kapitel ist kompetent geschrieben und geht auf eine Reihe asymmetrischer Katalysen wie Diels-Alder-Cycloadditionen und Hydrovinylierungen ein. Die Katalysatoren, die solchen vom Ferrocen-Typ ähneln, weisen neben der planaren Chiralität in der Regel noch ein weiteres Chiralitätszentrum auf. Um die Wirkung der planaren Chiralität der Katalysatoren einschätzen zu können, wären häufigere Vergleiche der katalytischen Aktivität der Chromkomplexe mit der Aktivität der ebenfalls chiralen, nichtkomplexierten Liganden dienlich gewesen.

Insgesamt handelt es sich um ein hervorragendes Buch mit viel wertvoller, kompakt vermittelte Information. Die zitierte Literatur endet meist mit dem Jahr 2001. Gelegentliche sprachliche Mängel oder zu klein geratene Formelschemata können die hohe Qualität der Beiträge nicht nennenswert mindern.

Holger Butenschön
Institut für Organische Chemie
Universität Hannover

DOI: 10.1002/ange.200485231