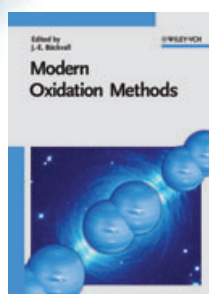




Modern Oxidation Methods



Herausgegeben
von Jan-Erling Bäck-
vall. Wiley-VCH,
Weinheim 2004.
336 S., geb.,
139.00 €. — ISBN
3-527-30642-0

Das Thema des vorliegenden Buches gehört ohne Zweifel zu den wichtigsten in der modernen organischen Chemie. Methoden nachhaltiger Chemie erfahren derzeit eine gehörige Aufmerksamkeit, wobei Oxidationsprozessen mit umweltschonenden Oxidantien wie Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid eine besondere Rolle zukommt. Die von führenden Wissenschaftlern auf dem Gebiet verfassten Kapitel sind (mit wenigen Ausnahmen) gut geschrieben, und der Buchtitel wird dem inhaltlichen Leitfaden vollauf gerecht.

Das Buch beginnt mit einem umfassenden Überblick über die OsO_4 -katalysierte Dihydroxylierung von Alkenen. Unter anderem werden die Kosten und die Toxizität von OsO_4 und die daraus folgende Notwendigkeit eines Katalysator-Recyclings erörtert, weitere Themen sind die mögliche Verwendung von O_2 und H_2O_2 als alternative Oxidationsmittel und die bei Dihydroxylierungen oft geforderte Stereoselektivität. Es wird gezeigt, wie mechanistische Untersuchungen entscheidend zur Verbesserung der Reaktionssysteme beigetragen haben. Ebenfalls diskutiert werden heterogene Systeme und Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten.

Die Forderung nach sauberen und effizienten katalytischen Systemen für die Epoxidierung von Olefinen bildet den Hintergrund von Kapitel 2. Als Oxidationsmittel der Wahl wird H_2O_2 genannt, und für den Einsatz von O_2 werden die Grenzen aufgezeigt. Die gebräuchlichsten Katalysatoren für Epoxidierungen sind Wolfram-Komplexe, von denen dem Autor zufolge einige auch für den industriellen Einsatz, z. B. zur Produktion von Propylenoxid, geeignet sind. Auch hier werden heterogene Systeme vorgestellt, die eine einfache Wiederverwertung des Katalysators ermöglichen. Auf andere Katalysatoren wie Mangan- und Eisen-Komplexe wird ebenfalls eingegangen. Dem Katalysator CH_3ReO_3 , zu dem es billigere und sicherere Alternativen gibt, wird meines Erachtens ein wenig zuviel Aufmerksamkeit geschenkt.

Kapitel 3 beschäftigt sich hauptsächlich mit der durch Ketone katalysierten Epoxidierung von Olefinen unter metallfreien Bedingungen. Besonders attraktiv wird dieses Verfahren durch den möglichen Einsatz chiraler Ketone, die stereoselektive Epoxidierungen bewirken. Leider wird versäumt, das wahre Potenzial dieser Reaktion und den aktuellen Stand der Forschung anhand wichtiger Schlüsselbeispiele aufzuzeigen, denn die präsentierten Beispiele und Schemata haben größtenteils sehr ähnliche Systeme zum Gegenstand.

Kapitel 4 beschreibt neue Methoden der Alkohol-Oxidation, unter anderem durch katalytische Systeme unter Beteiligung des TEMPO-Radikals. Die Bedeutung kombinierter Katalysatorsysteme aus Ru-Komplexen und TEMPO für die aerobe Oxidation von Alkoholen wird allerdings meiner Meinung nach überschätzt, denn die Reaktion erfordert relativ drastische Bedingungen. Auch andere Systeme mit billigeren Katalysatoren leisten unter milden Bedingungen effiziente Umsätze bei exzellenten Selektivitäten. Des Weiteren werden mehrere heterogene Ruthenium-Katalysatoren und einige Kupfer- und Palladium-Katalysatoren diskutiert.

In Kapitel 5 folgt eine ausgezeichnete Übersicht über *N*-Hydrophthalimid, einen neuen und sehr interessanten organischen Katalysator für Oxidationen. Durch einen Vergleich mit konventionellen Methoden, die auch in industri-

len Prozessen wie der Produktion von Adipinsäure aus Cyclohexan oder von Terephthalsäure aus *p*-Xylol angewendet werden, gelingt es den Autoren sehr gut, die Vorteile dieses Katalysators aufzuzeigen. Einige wichtige Arbeiten zum Mechanismus der katalytischen Reaktion bleiben leider unerwähnt.

Kapitel 6 befasst sich hauptsächlich mit der katalytischen Aktivität von niedervalenten Rutheniumsalzen in Oxidationen von Alkoholen, Aminen, Amiden und Phenolderivaten. Die Methode bietet einen ausgezeichneten Zugang zu wichtigen Synthesebausteinen komplexer und biologisch relevanter Moleküle. Ebenfalls vorgestellt werden Ru^{III} -katalysierte biomimetische Umsetzungen.

Stöchiometrische Methoden sowie katalytische und biokatalytische Verfahren zur selektiven Oxidation von Aminen und Sulfiden werden in Kapitel 7 behandelt. Viel Raum nimmt die Beschreibung stereoselektiver Oxidationen von Sulfiden zu Sulfoxiden durch klassische Verfahren in Gegenwart chiraler Liganden ein. Die schwierige selektive Oxidation olefinischer Sulfide wird anhand mehrerer Beispiele, unter anderem mit Flavinen als Katalysatoren, erläutert. Wie in vielen anderen Kapiteln des Buchs stehen auch hier Verfahren mit O_2 und H_2O_2 als primären Oxidationsmitteln im Zentrum.

Kapitel 8 bietet einen hervorragenden Überblick über Oxidationen mit Polyoxometallaten als Katalysatoren, die vor allem mit O_2 , H_2O_2 oder N_2O als Oxidationsmittel und Wasser oder einem gering umweltbelastenden organischen Lösungsmittel geführt werden. Durch Variation der Polyoxometallatstruktur lassen sich hochselektive Oxidationen erreichen. Erneut wird auch die mögliche Wiederverwertung der Katalysatoren diskutiert.

Kapitel 9 behandelt viele stöchiometrische Oxidationen von Carbonylverbindungen, wobei vom Autor eingeräumt wird, dass die Umweltverträglichkeit dieser Verfahren verbesserungswürdig ist. Es wäre nützlich gewesen, diesen Gedanken durch eine Präsentation katalytischer Verfahren unter Verwendung milder Oxidationsmittel fortzusetzen.

Ein anschauliches Beispiel für Ansätze zur Verbesserung von Oxidationsprozessen findet sich in Kapitel 10, das

Oxidationen mit H_2O_2 in Gegenwart von Mangankatalysatoren zum Thema hat. Die Nachteile der Reaktionen und die entsprechenden Verbesserungsvorschläge werden im Detail erläutert.

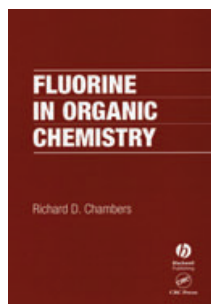
Wissenschaftlich-technischer Literatur gelingt es manchmal, Perspektiven für die Zukunft aufzeigen. Dies ist besonders dann der Fall, wenn das Thema eng mit einer Verbesserung von Lebensqualität verbunden ist. In diesem Sinne leistet das vorliegende Buch in hervorragender Weise Anreize zur weiteren Erforschung von neuen, umweltverträglicheren Oxidationsprozessen.

Francesco Recupero

Department of Chemistry, Materials,
and Chemical Engineering „Giulio Natta“
Politecnico di Milano
Mailand (Italien)

DOI: 10.1002/ange.200485257

Fluorine in Organic Chemistry



Von Richard D. Chambers. Blackwell Publishing, Oxford 2004. 406 S., geb., 99,50 £.—ISBN 1-4051-0787-1

2004 war für Freunde der Organofluorchemie ein gutes Jahr. Neben der kürzlich an gleicher Stelle besprochenen Monographie *Modern Fluoroorganic Chemistry* von Peer Kirsch (Wiley-VCH, 2004) liegt nun mit *Fluorine in Organic Chemistry* ein zweites ausgezeichnetes Werk zum Thema vor. Meistert haften verfasst von einem der prägenden Wissenschaftler dieses Fachs präsentiert diese überarbeitete und aktualisierte Ausgabe des erstmals 1973 bei Wiley erschienenen Werkes die vielfältigen Synthesen und mechanistischen Facetten der Organofluorchemie. Das Vorwort stammt ebenfalls aus der Feder

eines herausragenden Vertreters der Fluorchemie, George Olah. Die aus der 73er Ausgabe stammende Einteilung in zehn Kapitel wurde originalgetreu in die Neuauflage übernommen (ebenso auch die Kapitelüberschriften!). Auch der Umfang (406 Seiten) ist fast der gleiche geblieben. Dies lässt erahnen, dass neuere Arbeiten aus diesem dynamischen Bereich der organischen Chemie eher dosiert Eingang in das Buch fanden.

Das 1. Kapitel behandelt allgemeine Aspekte der Organofluorchemie, einschließlich Anwendungen fluororganischer Verbindungen in den Materialwissenschaften, der Medizin und Agrochemie. Angesprochen werden Themen wie Positronenemissionstomographie und Biotransformationen fluorierter Verbindungen, und auch die elektronischen Eigenschaften von Fluor-Kohlenstoff-Systemen und die spezielle Nomenklatur der Fluorchlorkohlenwasserstoffe wird erläutert.

Das 2. Kapitel widmet sich Synthesemethoden für hoch fluorierte Verbindungen, wobei insbesondere auf Metallfluoride, Fluorwasserstoff und Fluor als Fluorierungsmittel eingegangen wird. Neben Additionen und Substitutionen werden Polyfluorierungen aliphatischer und aromatischer Verbindungen mit Cobaltfluorid sowie elektrochemische Fluorierungen und Fluorierungen mit elementarem Fluor eingehend beschrieben. Ebenfalls erwähnt werden spezielle experimentelle Methoden wie der Einsatz von Mikroreaktoren und die Verwendung von Halogenfluoriden für Polyfluorierungen.

Anhand einer breit gefächerten Auswahl von Syntheseprotokollen werden im 3. Kapitel selektive und partielle Fluorierungen erläutert. Anwendungen von Silberfluorid und Alkalimetallfluoriden, Fluor als elektrophile Reagens, Hypofluoriten, N-F-Fluorierungsmitteln, XeF_2 , HF und verwandten Oniumverbindungen, SF_4 , N,N-Diethylamino-schwefeltrichlorid (DAST) und weiteren Reagentien werden relativ knapp behandelt. Ebenso kurz und bündig werden Methoden zur Umwandlung funktioneller Gruppen in fluorhaltige Gruppen beschrieben. Angesichts der unzähligen Publikationen auf diesem Gebiet scheint die knappe Darstellung etwas unangemessen.

Kapitel 4 behandelt schwerpunktmäßig den Einfluss von Fluorsubstituenten und fluorhaltigen Gruppen auf reaktive Zentren. Neben sterischen und elektronischen Effekten wird der Effekt elektronegativer Fluor- und Perfluoralkylsubstituenten auf die Säurestärke (H_0 - und pK_s -Werte) von Carbon- und Sulfonsäuren und auf die Basizität (pK_b -Werte) von Aminen erklärt. Die Konzepte der „Fluorhyperkonjugation“ in Benzotrifluoriden und der „negativen Fluorhyperkonjugation“ in Carbanionen werden vorgestellt. Eine Diskussion von fluorsubstituierten Carbokationen und Kohlenstoffradikalen sowie von Fluorcarbanionen rundet das Kapitel ab.

Die Kapitel 5 und 6 beschäftigen sich mit nucleophilen Substitutionen von Halogenen und mit Eliminierungen. Unter anderem werden die Erzeugung fluorsubstituierter Carbene und deren Reaktionen behandelt, auch eine Diskussion der Strukturen von Fluor- und Polyfluoralkylcarbenen ist hier zu finden.

Die Chemie der polyfluorierten Alkane, Alkene, Alkine und ihrer Derivate steht in Kapitel 7 im Mittelpunkt. Behandelt werden Defluorierungen und Funktionalisierungen von Polyfluoralkanen und -cycloalkanen mit Alkalimetallen oder Alkalimetallkomplexen zur Synthese von vielfältigen ungesättigten Verbindungen. Die Verwendung von Polyfluoralkanen als fluorige Phase im Zweiphasentrennverfahren wird kurz erwähnt. Die zahlreichen Reaktionen der Perfluoralkene sind in Tabellen und Abbildungen zusammengefasst, wobei auch fluorinduzierte Additionen, Umlagerungen und Oligomerisierungen berücksichtigt werden. Im weiteren Verlauf werden Additionsmechanismen von Elektrophilen und freien Radikalen an Polyfluoralkene sowie auch Polymerisationen und Cycloadditionen einiger Polyfluoralkene diskutiert. Das Kapitel schließt mit kurzen Ausführungen zur Chemie der Fluoralkine, der Alkine mit Fluoralkylgruppen und der fluorierten Allene.

Das 8. Kapitel beschreibt fluorhaltige Carbonylverbindungen, Alkohole, Alkoxide, Oxirane, Peroxide, Sulfide, Sulfonsäurederivate, Thiocarbonylverbindungen, Amine, Nitrosoverbindungen, Imine, Diazoverbindungen, Diazi-