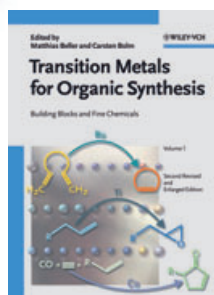




## Transition Metals for Organic Synthesis



Building Blocks and Fine Chemicals. 2 Bände. Herausgegeben von Matthias Beller und Carsten Bolm. Wiley-VCH, Weinheim 2004. 1314 S., geb., 389.00 €. — ISBN 3-527-30613-7

Vorliegende Monographie zur Verwendung von Übergangsmetallen in der organischen Synthese, die nun in einer zweiten, überarbeiteten Ausgabe erscheint, präsentiert sich als eine ausgezeichnete Sammlung von Übersichtsartikeln, zu denen insgesamt 116 Autoren beigetragen haben. Die erste, von 1998 datierende Ausgabe wurde um einige wichtige aktuelle Beiträge zum Thema ergänzt, z.B. über asymmetrische Dihydroxylierung und Aminohydroxylierung (K. Muñoz), übergangsmetallkatalysierte Hydroborierung von Olefinen (G. C. Fu), Übergangsmetallkatalyse in ionischen Flüssigkeiten (P. Wasserscheid), übergangsmetallbasierte fluorige Katalysatoren (R. C. da Costa und J. A. Gladysz), mikrowellenunterstützte Katalyse (J. Lee und D. J. Hlasta), Anwendungen von Ultraschall (P. Cintas) und Kohlendioxid als Reaktionsmedium für die Übergangsmetallkatalyse (G. Franciò). Aufgrund der raschen Entwicklungen in diesen Bereichen war die Herausgabe einer zweiten Ausgabe angebracht.

Übergangsmetallverbindungen katalysieren oder vermitteln eine Fülle von organischen Reaktionen wie C-C-Kupplungen, Hydrierungen, Dehydrierungen, Isomerisierungen, Oxidationen

oder Hydrosilylierungen, weshalb es schwierig ist, alle Anwendungsbereiche angemessen zu behandeln. Dennoch ist es den Herausgebern und Autoren gelungen, auf nur 1300 Seiten fast alle relevanten Reaktionen im Bereich der organischen Synthese und der Feinchemikalienherstellung zu berücksichtigen.

Der Inhalt der beiden Bände verteilt sich auf insgesamt sechs Hauptteile und 61 Einzelbeiträge in Form von Übersichtsartikeln. Literaturverweise am Ende jedes Aufsatzes ermöglichen es, tiefer in die jeweilige Thematik einzudringen, und ein ausführliches Inhaltsverzeichnis erlaubt ein schnelles Auffinden von Themen. Die Ausführungen im Text werden durch sorgfältig erstellte Abbildungen und Schemata gut veranschaulicht. Die Literaturverweise reichen in der Regel bis Ende 2002, teilweise auch bis Ende 2003. Allerdings ist nicht zu übersehen, dass einige Beiträge aus der ersten Ausgabe nicht überarbeitet wurden. Dies ist jedoch nicht als Nachteil zu sehen, da die betreffenden Themen in zusätzlichen Kapiteln anderer Autoren auf den aktuellen Stand gebracht werden.

Band 1 beginnt mit einer eindrucksvollen Übersicht von B. M. Trost über die Grundlagen der organischen Synthese mit Übergangsmetallen. Die Anwendung übergangsmetallkatalysierter Reaktionen zur Erzielung von Chemoselektivität, Regioselektivität, Diastereoselektivität und Enantioselektivität in organischen Synthesen wird eingehend erläutert. Ein Beitrag von W. Keim zum Einsatz von Übergangsmetallen in der industriellen Feinchemikaliensynthese unterstreicht die wichtige Wechselwirkung zwischen akademischer Forschung und industrieller Anwendung auf diesem Gebiet.

Der zweite Teil von Band 1 enthält 18 Übersichtsartikel zu übergangsmetallkatalysierten C-C-, C-N- und C-O-Kupplungen. Ausführlich behandelt werden unter anderem neue Entwicklungen bei Hydroformylierungen, Amidocarbonylierungen, Hydrocarboxylierungen, Hydroveresterungen und Cyclopropanierungen. Ein wichtiges Thema sind moderne palladiumkatalysierte Reaktionen wie die Arylierung von Aminen und Alkoholen, allylische Substitutionen sowie Suzuki- und Heck-Reaktionen, die ein großes Poten-

zial für industrielle Anwendungen haben. Überraschend ist, dass die in der präparativen Chemie bewährte Stille-Kupplung nicht behandelt wird. Eine mögliche Erklärung für diese Auslassung könnte sein, dass sich diese Reaktion recht schwer an industrielle Anforderungen anpassen lässt. Drei abschließende Beiträge dieses Teils befassen sich mit der katalytischen Aktivität von Lanthanoid- und Bismut-Reagentien in der organischen Synthese.

Die 13 Beiträge des dritten Teils beschäftigen sich mit Titan-, Chrom-, Mangan-, Zink- und Eisen-vermittelten Reaktionen, ein Gebiet, auf dem gerade in den letzten Jahren enorme Fortschritte erzielt wurden. Der Schwerpunkt liegt auf Schlüsselerwartungen, die anhand gut ausgewählter Beispiele veranschaulicht werden. Herausragend ist z.B. die Titan-induzierte McMurry-Reaktion, die in unzähligen Synthesen angewendet wurde und dementsprechend ausführlich behandelt wird.

Im zweiten Band finden sich detaillierte Ausführungen zu Reduktionen, Oxidationen und zur Rolle des Reaktionsmediums in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen. Den Beginn machen fünf exzellente Beiträge, unter anderem von R. Noyori, über homogen und heterogen katalysierte Hydrierungen. Der zweite Teil dieses Bandes widmet sich katalytischen Oxidationen, beginnend mit den Grundlagen (R. A. Sheldon und I. Arends). Es folgen Beiträge zu asymmetrischen Dihydroxylierungen und Aminohydroxylierungen von Olefinen (K. B. Sharpless et al.). Der dritte Teil schließlich behandelt aktuelle Themen wie Übergangsmetallkatalyse in ionischen Flüssigkeiten, Hochdruckkatalyse in flüssiger Phase, Anwendungen von Mikrowellen und Ultraschall sowie Photokatalyse.

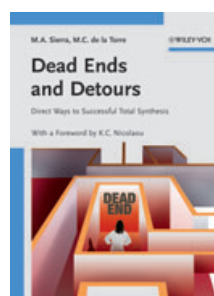
*Transition Metals for Organic Synthesis* bietet dem Leser einen griffigen und hoch informativen Überblick über das breit gefächerte Gebiet der Anwendung von Übergangsmetallen in der organischen Synthese und der Feinchemikalienherstellung. Wissenschaftlern in der Industrie und an Hochschulen, die sich mit Katalyse beschäftigen, ist die Lektüre sehr zu empfehlen. Als Lehrbuch für Studierende ist es weniger geeignet, da es gewisse Grundkenntnisse der mechanistischen Konzepte voraus-

setzt, Doktoranden und Postdocs hingegen, die sich mit dem Gebiet beschäftigen, werden von diesem Werk ohne Zweifel profitieren.

Svetlana B. Tsogoeva  
Institut für Organische und  
Biomolekulare Chemie  
Universität Göttingen

DOI: 10.1002/ange.200385249

### Dead Ends and Detours



Direct Ways to  
Successful Total  
Synthesis. Von  
Miguel A. Sierra und  
María C. de la Torre.  
Wiley-VCH, Wein-  
heim 2004. 276 S.,  
Broschur,  
79.95 \$.—ISBN  
3-527-30644-7

Unvorhersehbarkeiten lassen Totalsynthesen stets zu einer aufregenden Abenteuerreise werden; schon Albert Eschenmoser hatte hierzu festgestellt: „*The complexity in the behaviour of organic molecules is such that the first execution of any chemical synthesis based on a design is always a venture into the uncertain, an experiment run to find out whether and under what conditions the elements of design do indeed correspond to reality.*“ Trotz eines mittlerweile hohen Kenntnisstandes werden Synthesen komplexer Moleküle immer wieder durch unvorhergesehene Reaktionen vereitelt. Die Tatsache, dass Totalsynthesen selten auf dem Weg zu Ende geführt werden, der ursprünglich geplant war, bleibt indes allzu oft verschwiegen. Von daher ist es sehr zu begrüßen, dass sich Miguel Sierra und María de la Torre in ihrem neuesten Werk dieses Themas annehmen.

*Dead Ends and Detours* macht den Leser mit einigen spektakulären Rückschlägen bekannt, die bei 35 ausgesuch-

ten Totalsynthesen aufgetreten waren. In Aufbau und Inhalt orientiert sich das Buch an einem Aufsatz der Autoren in dieser Zeitschrift (*Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1628–1650). Zusätzlich zu den dort vorgestellten Synthesen, die im Buch noch einmal in vertiefender Form aufgegriffen werden, finden sich 15 neu hinzugekommene Beispiele. In acht Kapiteln berichten die Autoren über jeweils verwandte Syntheseprobleme, die in manchen Fällen nur zu geringfügigen Modifizierungen (etwa Veränderungen der Reaktionsbedingungen), in anderen Fällen zur vollständigen Überarbeitung der Synthesestrategie geführt haben, etwa weil sich Modellsysteme als ungeeignet herausstellten oder einfache funktionelle Gruppen unerklärliche Reaktionen eingingen. In einigen Fällen führten die Autoren MM2-Rechnungen durch, um dem Problem auf den Grund zu gehen. In Bestätigung des empirischen Wesens von Synthesen zeigt sich, dass die Rechnungen oft mit der erwarteten Umsetzung, seltener mit dem tatsächlich beobachteten Ergebnis in Einklang sind.

Die auftretenden Schwierigkeiten sind oft erstaunlich: hier ein Olefin, das sich ohne ersichtlichen Grund der Hydrierung widersetzt (Octalactin, Kapitel 4), dort, ebenso mysteriös, zwei Atropisomere mit drastisch verschiedener Reaktivität (Damavaricin D, Kapitel 3). In manchen Fällen lassen sich im nachhinein einfache Erklärungen für das Scheitern einer Reaktion finden, doch waren die Gründe oft nicht zwingend genug, als dass sie dazu geführt hätten, einen Ansatz auszuschließen. Bei der Synthese von Milbemycin (Kapitel 5) beispielsweise machte die störende Eliminierung einer Sulfoxidgruppe (nach unvorhergesehener Epimerisierung) anstelle der erwarteten [2,3]-Umlagerung eine gründliche Revision des Synthesepfades erforderlich.

Innerhalb jedes Kapitels werden die Schlüsselreaktionen von drei bis sieben Synthesen vorgestellt. Jeweils angesprochen werden die Bedeutung des Zielmoleküls, der Synthesepfad, vorhersehbare Probleme und die letztlich ausgeführte Synthese, die außerdem noch beurteilt wird. Dieser logische Aufbau erlaubt

dem Leser eine schnelle Erfassung der wesentlichen Punkte und der bei einer Synthese anzutreffenden Probleme. Eine nützliche Hilfe für Studierende sind die separaten Textboxen am Schluss der Kapitel, in denen grundlegende Synthesemethoden und Konzepte vorgestellt werden.

Es finden sich einige orthographische, grammatische und typographische Fehler, davon abgesehen ist der Text aber gut geschrieben und frei von größeren fachlichen Fehlern. Den Untertitel könnte man allerdings als irreführend sehen, denn Tipps zu „direkten Wegen zur erfolgreichen Totalsynthese“ werden nicht gegeben. Tatsächlich sind es die Schilderungen all der Sackgassen, Umwege und Zufälligkeiten, die den Charme und die Lebendigkeit des Buches ausmachen. Wer eine Totalsynthese in Angriff nimmt, muss oft auf seine Intuition vertrauen, da es den „direkten Weg“ im Allgemeinen nicht gibt, oder wie Samuel Danishefsky dazu meinte: „*Given the episodic nature of our science, wisdom may well be more valuable than cleverness.*“ Ohne Zweifel wird auch der Leser am Ende der Lektüre um einiges weiser sein als zuvor und von den unliebsamen Überraschungen anderer gelernt haben. Da die Zielgruppe dieses Buchs vermutlich auch Nicolaus Classics in Total Synthesis kennt, haben die Autoren Überlappungen mit den dort beschriebenen Synthesen wohlweislich vermieden (mit Ausnahme einer kurzen Diskussion von Brevetoxin B in Kapitel 1).

*Dead Ends and Detours* ist im Grunde eine Sammlung von fesselnden Kurzgeschichten für Chemiker. Das Buch eignet sich hervorragend als Vorlesebegleitender Text für fortgeschrittene Studierende, weiß aber auch als unterhaltsame Wochenendlektüre für den erfahrenen Synthesechemiker zu gefallen.

Phil S. Baran  
Department of Chemistry  
The Scripps Research Institute  
La Jolla (USA)