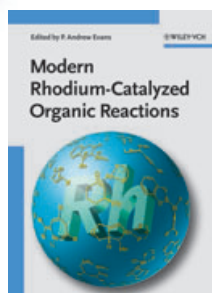




Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions



Herausgegeben
von P. Andrew
Evans. Wiley-VCH,
Weinheim 2005.
473 S., geb.,
149.00 €. — ISBN
3-527-30683-8

Organische Verbindungen mithilfe von Übergangsmetallen zu synthetisieren, wurde noch vor wenigen Jahrzehnten als experimentelle Kuriosität empfunden. Heute scheint dies nur schwer nachvollziehbar, angesichts der vielen aktuellen Publikationen zur präparativen organischen Chemie, die mit der allergrößten Selbstverständlichkeit die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen als Reagentien oder – häufiger – als Präkatalysatoren beschreiben. In der Tat wird häufig nicht einmal mehr die Strukturformel über dem Reaktionspfeil angegeben, sondern einfach das Elementsymbol des Zentralmetalls. Drei der Übergangsmetalle nehmen eine besonders prominente Rolle ein, nicht nur, weil sie besonders häufig Verwendung finden, sondern vor allem wegen der Verschiedenartigkeit der Reaktionen, die sie katalysieren: Palladium, Ruthenium und Rhodium. Während die Bedeutung von Palladium und Ruthenium bereits ausführlich durch entsprechende Monographien gewürdigt wurde, stand dies für Rhodium noch aus. Diese gravierende Lücke wird durch das vorliegende Buch *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions*, herausgegeben von P.

Andrew Evans, geschlossen. In 19 Kapiteln vermitteln 31 Autoren dem Leser einen insgesamt sehr guten Überblick über die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten von Rhodiumkomplexen in der organischen Synthese.

Den Auftakt macht ein Kapitel von Y. Chi, W. Tang und X. Zhang über die neben der Hydroformylierung wohl bekannteste Rhodium-katalysierte Reaktion, die asymmetrische Hydrierung. Die Autoren geben zunächst einen Überblick über die Vielzahl der chiralen Liganden und vermitteln anschließend anhand zahlreicher Beispiele die Anwendungsbreite der Reaktion, wobei auch Literaturverweise auf Anwendungen in der Synthese von Natur- und Wirkstoffen gegeben werden. Fundamentale mechanistische Arbeiten, etwa die von Halpern und Brown, werden zwar nicht näher diskutiert, zumindest aber im Rahmen eines kompakten historischen Abrisses angesprochen.

Das zweite Kapitel hat die Rh-katalysierte Hydroborierung zum Thema. J. M. Brown zeichnet einleitend die historische Entwicklung dieser Reaktion nach und vermittelt einen Zugang zu grundlegenden Übersichtsartikeln. Im Folgenden werden zunächst neuere mechanistische und theoretische Beiträge vorgestellt. Die sich anschließende Diskussion der präparativen Fortschritte dreht sich in erster Linie um die Aspekte Chemo-, Regio- und Stereoselektivität, wobei dem besonders attraktiven Gebiet der asymmetrischen katalytischen Hydroborierung ein eigener Abschnitt eingeräumt wird.

Konjugierte Additionsreaktionen stehen im Mittelpunkt des dritten Kapitels von K. Yoshida und T. Hayashi. Den größten Raum nimmt die Diskussion der stereoselektiven, insbesondere enantioselektiven Addition von Organoboranen an elektronenarme Doppelbindungen ein. Modelle zur Erklärung des stereochemischen Verlaufs werden ebenso erörtert wie synthetische Anwendungen.

Das vierte Kapitel von G. C. Fu behandelt gemeinsam zwei Reaktionen, nämlich die asymmetrische Olefinisomerisierung und die asymmetrische Hydroacylierung. Diese beiden Reaktionen in einem Kapitel zusammenzufassen, erscheint zunächst etwas ungewöhnlich, doch kann man immerhin ar-

gumentieren, dass es sich bei beiden Prozessen um Isomerisierungen handelt. Das erste Teilkapitel widmet sich den Isomerisierungen von Allylaminen, Allylethern und Allylalkoholen. Hier stehen präparative Aspekte eindeutig im Vordergrund, während mechanistische Details, zu denen neuere Übersichtsartikel erhältlich sind, nur am Rande erörtert werden. Die im zweiten Teilkapitel vorgestellte asymmetrische Hydroacylierung dient der Synthese von enantiomerenreinen Cyclopentanonen und Cyclopentenonen. Hier werden auch einige Beispiele für die effiziente Differenzierung enantiotoper Gruppen aufgeführt.

Thema des folgenden Kapitels 5 ist die Hydroformylierung, eine Reaktion, die industriell seit langem von enormer Bedeutung ist und in den letzten Jahren auch als Synthesemethode im Labormaßstab angewendet wurde. J. L. Leighton stellt in seinem Beitrag Methoden zur Steuerung von Regio- und Stereoselektivität in den Vordergrund und illustriert anhand zahlreicher Beispiele das große Potenzial der Hydro- und Silylformylierung zur stereoselektiven Synthese von komplexen Zielmolekülen wie Polyketidnaturstoffen.

C-C-Kupplungen sind auch Gegenstand des nächsten Beitrages von I. Matsuda. Im ersten Teil werden Reaktionen diskutiert, die auf einer Olefin-Insertion in die Rh-H-Bindung basieren, im zweiten Teil stehen Silylcarbonylierungen im Vordergrund. Die Überlappung mit dem vorhergehenden Beitrag von Leighton ist erfreulicherweise gering.

M. Fujiwara und I. Ojima widmen sich im siebten Kapitels den verwandten Reaktionstypen Cycloisomerisierung und Cyclotrimerisierung. Zunächst werden die Cycloisomerisierungen verschiedener Substrate unter Berücksichtigung der Reaktionsmechanismen vorgestellt. Eine Diskussion von Cyclotrimerisierungen und carbonylierenden Cyclotrimerisierungen schließt das Kapitel ab. Auch hier werden mechanistische Erklärungen eingesetzt, um das manchmal recht komplexe Reaktionsgeschehen transparent zu machen. Das Potenzial dieser Reaktionen für die Synthese von Zielmolekülen wird anhand einiger Beispiele aufgezeigt.

K. M. Brummond und J. M. McCabe stellen im folgenden Beitrag die Rhodi-

um-katalysierte Alder-En-Reaktion vor. Diese Cycloisomerisierungsreaktion überführt Diene, Enine und Allenine in Carba- und Heterocyclen. Reaktionsmechanismen und Möglichkeiten der enantioselektiven Reaktionsführung werden ebenso erörtert wie das Potenzial dieser Transformation für die diversitätsorientierte Synthese.

Das neunte Kapitel wurde von K. Fagnou beigesteuert und widmet sich der Rhodium-katalysierten Ringöffnung gespannter Sauerstoff- und Stickstoffheterocyclen durch Nucleophile. Der Schwerpunkt liegt eindeutig auf der asymmetrischen Reaktionsführung, die ausgehend von prochiralen Bicyclen einen stereoselektiven Zugang zu α,β -difunktionalisierten Carbacyclen eröffnet. Mechanistische Hypothesen und Arbeitsmodelle werden jeweils in eigenen Abschnitten ausführlich erörtert.

Gegenstand des sich anschließenden Beitrags von D. K. Leahy und P. A. Evans ist die allylische Substitution. Diese Reaktion wird oftmals ausschließlich mit Palladium in Verbindung gebracht, doch kann die Verwendung von Rhodiumkatalysatoren häufig zu exzellenten Regio- und Stereoselektivitäten führen. Vom synthetischen Standpunkt aus ist die starke Bevorzugung des nucleophilen Angriffs am höher substituierten Terminus des Allylsystems besonders attraktiv, da hierdurch terminale Olefine entstehen. An einigen Beispielen illustrieren die Autoren, dass die Rhodium-katalysierte allylische Substitution in Verbindung mit der Ringschluss-Olefinmetathese einen effizienten Zugang zu regio- und stereochemisch einheitlichen Carba- und Heterocyclen eröffnet.

Die folgenden drei Kapitel decken das weite Feld der Rhodium-katalysierten Cycloadditionen ab. Im Zentrum des Beitrags von N. Jeong stehen Synthesen von Cyclopentenonen, die zum einen durch [2+2+1]-Cyclisierungen zugänglich sind (die als Pauson-Khand-artige Reaktionen aufgefasst werden können), zum anderen durch [4+1]-Cyclisierungen aus Vinylallenen und Kohlenmonoxid. J. E. Robinson erörtert im zwölften Kapitel Rhodium-katalysierte Wege zu sechsgliedrigen Carbacyclen über [4+2]-Cyclisierungen sowie zu achtegliedrigen Carbacyclen über [4+2+2]-Cycloadditionen. Der Themen-

block Cycloadditionen wird durch einen Beitrag von P. A. Wender, G. G. Gamber und T. J. Williams abgeschlossen, die Zugänge zu sieben- und achtegliedrigen Ringsystemen aus Vinylcyclopropanen und Vinylcyclobutanonen durch [5+2]-, [5+2+1]- und [6+2]-Strategien beschreiben.

Die Diskussion von Cycloadditionen nimmt auch einen großen Teil des 14. Kapitels ein, doch ist das gemeinsame Element dieser Reaktionen die Beteiligung Rhodium-stabilsierter Carbenoide mit Donor-Acceptor-Funktionalität. H. M. L. Davies und A. M. Walji zeigen zunächst Strategien zur Synthese von Cyclopropanen, Cycloheptadienen und Cyclopentenonen durch Cycloadditionsprozesse auf. Der zweite Teil dieses Beitrags umfasst Insertionen dieser Carbenoide in Element-Wasserstoff-Bindungen.

Der folgende Beitrag von M. P. Doyle behandelt ebenfalls Reaktionen von Rhodium-stabilisierten Carbenoiden. Hier geht es um die Entwicklung und Anwendung asymmetrischer Cyclopropanierungen und C-H-Insertionen, katalysiert durch chirale Rhodiumcarboximidato-Komplexe. Die Anwendungsbreite beider Reaktionen wird an einer großen Zahl von Beispielen illustriert.

In Kapitel 16 berichten D. F. Taber und P. V. Joshi über Fortschritte auf dem Gebiet der stereoselektiven Synthese von Cyclopentanen durch Rhodium-katalysierte Insertion von Carbenoiden in C-H-Bindungen. Auxiliärsteuerung und Wege zur Entwicklung eines effizienten chiralen Katalysators werden auf der Basis theoretischer Analysen diskutiert.

Der anschließende Beitrag von C. G. Espino und J. Du Bois behandelt oxidierende Aminierungen, d. h. intramolekulare Insertionen von Stickstoff-Funktionalitäten wie Carbamaten, Sulfamaten und Sulfonamiden in C-H-Bindungen. Die Reaktion läuft sehr wahrscheinlich unter Beteiligung von Nitrenen ab. Mechanistische Untersuchungen zu diesem Thema werden ebenso vorgestellt wie Anwendungen in der Synthese.

Mit dem folgenden Kapitel wird noch einmal zur Chemie der Rhodium-stabilisierten Carbene zurückgekehrt. F. G. West beschreibt Prozesse, bei denen die primäre Reaktion des Rh-stabilisierten Carbens ein Oxonium- oder Ammoni-

um-ylid ergibt. Unter bestimmten Bedingungen können diese reaktiven Intermediate Umlagerungen eingehen, die zu funktionalisierten Heterocyclen führen. Anwendungsbeispiele aus der Naturstoffsynthese runden das Kapitel ab.

Im abschließenden 19. Kapitel diskutieren R. M. Savitzky und D. J. Austin die Bildung von 1,3-Dipolen durch Rhodium-katalysierte Zersetzung von Diazverbindungen und die sich daraus ergebenden präparativen Möglichkeiten. Ein Vielzahl komplex funktionalisierter Heterocyclen wird durch 1,3-dipolare Cycloaddition der so erzeugten Dipole zugänglich, wie die Autoren anhand zahlreicher Beispiele aus dem Natur- und Wirkstoffbereich illustrieren.

Mit dieser Monographie ist es dem Herausgeber und den Autoren der Einzelbeiträge gelungen, das (für den Außenstehenden) unübersichtliche Feld der Rhodium-katalysierten Reaktionen zu systematisieren. Die einzelnen Beiträge sind sowohl inhaltlich wie auch technisch (Qualität der Illustrationen) insgesamt von hoher Qualität und vermitteln einen guten Überblick über moderne Entwicklungen auf den jeweiligen Gebieten. Hierzu tragen auch das ausführliche Inhaltsverzeichnis und ein gutes Stichwortregister bei. Die Tatsache, dass es trotz der großen Zahl der Autoren und der häufig engen thematischen Verwandtschaft der Beiträge nur sehr wenig Redundanz gibt, spricht für die Arbeit des Herausgebers. Erfahrene Syntheschemiker, die sich über aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet einer speziellen Rhodium-katalysierten Reaktion informieren wollen, werden sicher in besonderem Maße von der Lektüre dieses Buches profitieren. Aber auch für Leser, die einen Zugang zum Fundament eines Arbeitsfeldes suchen, kann dieses Buch nützlich sein, da die Einleitungen der einzelnen Beiträge in aller Regel kompakte Hintergrundinformationen und den Verweis auf wichtige Übersichtsartikel beinhalten.

Bernd Schmidt
Fachbereich Chemie
Organische Chemie I
Universität Dortmund

DOI: 10.1002/ange.200385297