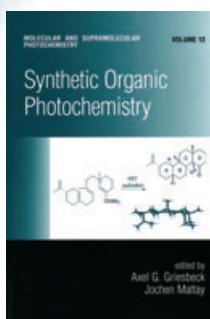




Synthetic Organic Photochemistry



Band 12 der Reihe
Molecular and
Supramolecular
Photochemistry.
Herausgegeben
von Axel G. Gries-
beck und Jochen
Matthey. Marcel
Dekker, Inc., New
York 2005. 629 S.,
geb., 199.95 \$.—
ISBN 0-8247-5736-X

Vorliegendes Buch erscheint als 12. Band der Reihe „Molecular and Supramolecular Photochemistry“, die von V. Ramamurthy und K. S. Schanze seit einigen Jahren erfolgreich herausgegeben wird und in Einzelbänden aktuelle Schwerpunkte der Photochemie behandelt. Während die ersten zehn Bände von den Gesamtherausgebern selbst betreut wurden, sind ab Band 11 weitere Bandherausgeber beteiligt, was die Serie sicher auch in Zukunft lebendig halten wird. Aspekte der Photochemie organischer Verbindungen wurden bereits in sechs der Vorgängerände behandelt, dieser neueste Band thematisiert nun speziell die Anwendung lichtgetriebener Reaktionen in der Synthese.

Um Inhomogenitäten vorzubeugen, haben die Herausgeber den Autoren der Einzelkapitel die Vorgabe gesetzt, die Abschnitte einheitlich aufzuteilen, und zwar in „Historical Background“, „State of the Art Mechanistic Models“, „Scope and Limitations“, „Synthetic Potential“, „Reactivity and Selectivity Patterns“, „Representative Procedures“ und „Target Molecules“. Erfreulicherweise haben sich die meisten Autoren, soweit dies praktikabel war, an diese

für den Leser sehr hilfreiche Einteilung gehalten. Dieses Raster verdeutlicht außerdem zweierlei: 1) Es wird ein zwar reifes, aber nach wie vor aktuelles Forschungsgebiet behandelt. 2) Zweck der jeweiligen Einzeldarstellungen ist es nicht, die Photochemie einer Substanzklasse oder einer bestimmten Photoreaktion mit gelegentlichem Blick auf mögliche präparative Anwendungen zu behandeln; vielmehr richtet sich der Fokus primär auf das Synthesepotenzial, die Reaktionssteuerung und besonders auf die Stereoselektion, einschließlich der Beschreibung von Zielstrukturen, für deren Aufbau sich die betreffende Reaktion als geeignet erwiesen hat oder geeignet erweisen sollte. Insofern schließt das Buch in der Tat eine Lücke. Verzichtet wird dafür weitgehend auf allgemeine Erörterungen zur Photochemie und auf die Behandlung photophysikalischer Eigenschaften und Phänomene – hierfür gibt es genügend einführende Literatur.

Folgende Themen werden behandelt: Abstraktion von γ -ständigen H-Atomen in Carbonylverbindungen (P. Wagner), hervorragend ergänzt durch ein Kapitel über H-Abstraktionen aus anderen Positionen und ihre Anwendung für Ringschlussreaktionen (P. Wessig, O. Mühlung), Oxetan-bildende Reaktionen (A. Griesbeck), die Oxadi- π -Methan-Umlagerung (V. Rao, A. Griesbeck) und die Photocycloadditionen von Enonen (P. Margaretha). Mit diesen Kapiteln sind alle wichtigen carbonyltypischen Photoreaktionen erfasst. Die Photochemie der Olefine wird abgedeckt durch die Behandlung der eigentlichen Di- π -Methan-Umlagerung (D. Armesto, M. Ortiz, A. Agarrabéitia), deren Synthesepotenzial allerdings hinter der schon erwähnten Oxa-Variante zurückbleibt, der $[\pi^2+\pi^2]$ -Photocycloadditionen von Alkenen an Alkene (S. Fleming), der Dien-typischen Photocycloadditionen (S. Sieburth) und der intensiv beforschten Z/E-Isomerisierung von Doppelbindungen (T. Mori, Y. Inoue). Streng genommen fällt die Z/E-Isomerisierung nicht unter „Synthese“, aber die Ausführungen zur Gewinnung thermodynamisch instabiler geometrischer Isomere, zur enantiodifferenzierenden Photoisomerisierung, zu den Einflüssen äußerer Parameter auf die Enantioselektion und zur Gewich-

tung der Entropiekontrolle bei supramolekularen Reaktionen sind von allgemeiner Bedeutung und damit für die Praxis sehr wertvoll.

Die vielleicht noch nicht ins engere Blickfeld der Synthesechemie gerückten Möglichkeiten der Reaktionsführung über Elektronentransfer und Radikalionen werden von M. Oelgemöller, J. O. Bunte und J. Mattay, die nucleophile aromatische Photosubstitution über den $S_{RN}1$ -Mechanismus von R. Rossi behandelt. Zwei Aufsätze zur Photooxygierung von Alkenen und Dienen vom [2+2]- und [4+2]-Typ (M. Iesce) sowie vom En-Typ (E. Clennan) und das Kapitel über Additionen photogenerierter Nitrene an Alkene (H. Abraham) decken wichtige Aspekte der Einführung von Heterofunktionalität ab. Weitere Kapitel betreffen die Spaltung von benzylichen C-X-Bindungen in der Synthese (A. Albini, M. Fagoni) und Photocycloadditionen von Alkenen an Arene (N. Hoffmann). Den Schlusspunkt setzt ein sehr interessantes Kapitel über Photoreaktionen in speziellen Medien (durch Einbettung in Proteine oder Micellen, in Molekülkristallen und in den Hohlräumen von Zeolithen) und unter räumlicher Restriktion (L. Kaanumalle, A. Natarajan, V. Ramamurthy).

Im einleitenden Kapitel betonen die Bandherausgeber, dass sich im Vergleich zu normalen Reaktionen mit Substraten im elektronischen Grundzustand die Reaktionsoptionen elektronisch angeregter Substrate bei Einbeziehung der ersten und zweiten angeregten Singulett- und Triplet-Zustände und durch Elektronentransfer generierter Radikalionen verfünfachen. Diese der Photochemie eigene Vielfalt ist in der Tat faszinierend und intellektuell herausfordernd, kann aber andererseits einem Einsatz von Photoreaktionen für C-C-Kupplungen, Ringschlüsse oder Funktionalisierungen auch im Wege stehen, wenn z.B. Zweifel an der Voraussagbarkeit von Ergebnissen aufkommen oder sich unerwünschte Parallelreaktionen nicht unterdrücken lassen. Denn eines wird dem Leser ziemlich schnell klar: Will er Photoreaktionen gezielt zur Synthese nutzen, muss er diese Reaktionen verstehen. Er muss sich mit den durchweg sehr gut behandelten Reaktionsmechanismen beschäftigen.

tigen und die zahlreichen gut ausgewählten Beispiele so intensiv studieren, dass erkennbar wird, ob eine Übertragbarkeit auf das eigene Syntheseproblem gegeben ist und ob die Chancen auf ein Gelingen des fraglichen Syntheseschritts als hoch eingeschätzt werden können. Hierzu gibt es reichlich Hilfestellung. Man lernt etwa, wie aus einem System konkurrierender Reaktionen die gewünschte Reaktion herausselektiert werden kann, wie Substitutionsmuster und Reaktionsmedium steuernd wirken, wann und wie ein Einsatz von Sensibilisatoren sinnvoll ist und welche Möglichkeiten zur Regio-, Stereo-, Diastereo- und Enantiokontrolle bestehen. Bei all dem werden nur Grundkenntnisse über Photoreaktionen vorausgesetzt.

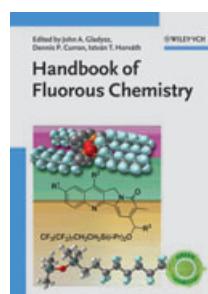
Die strikte Ausrichtung auf Photoreaktionen für die Synthese mag die detaillierte Behandlung moderner „Anwendungen von Licht“ vermissen lassen, z.B. die lichtinduzierte Freisetzung von Substanzen aus speziell synthetisierten Vorstufen („caged compounds“), die nur kurz im Zusammenhang mit benzylischen C-X-Spaltungen angesprochen wird.

Praktikern, die an konkreten Synthesestrategien arbeiten oder sich zunächst nur einen Überblick über die präparativen Möglichkeiten der organischen Photochemie verschaffen wollen, aber auch mechanistisch interessierten Chemikern, die aus den gut beschriebenen Anwendungen Anregungen schöpfen können, kann dieses Buch sehr empfohlen werden. Es sollte als fundierte Informationsquelle außerdem in keiner naturwissenschaftlichen Bibliothek fehlen. Man darf ferner erwarten, dass es dazu beiträgt, dass die vielen vorhandenen Möglichkeiten für den Einsatz photogetriebener Reaktionen in der Synthese an Bekanntheit gewinnen und einen festen Platz im Syntheserepertoire erhalten.

Dietrich Döpp
Organische Chemie
Universität Duisburg-Essen

DOI: 10.1002/ange.200285286

Handbook of Fluorous Chemistry



Herausgegeben von John A. Gladysz, Dennis P. Curran und István T. Horváth. Wiley-VCH, Weinheim 2004. 595 S., geb., 169.00 €.—ISBN 3-527-30617-X

Was erwartet man von Wissenschaftlern, die ein interessantes und vielseitiges Feld der Chemie erschlossen haben und ein Buch darüber schreiben? – Eine umfassende und exzellente Darstellung des gegenwärtigen Kenntnisstandes natürlich. Dieser Erwartung werden die Herausgeber vorliegenden Handbuchs, die zugleich als Autoren große Teile zum Werk beigetragen haben, weitestgehend gerecht.

Die Fluorphasenchemie hat binnen etwa zehn Jahren wie kaum ein anderes Gebiet viele Bereiche der Chemie beeinflusst, von der organischen Synthese über die Koordinationschemie und Katalyse, die Enzymkatalyse bis hin zur Trennanalytik und den Materialwissenschaften. Dementsprechend lang ist in nur fünf Jahren die Liste von Übersichtsartikeln zu einzelnen Teilthemen geworden, und in fast jede moderne Monographie über Synthesemethoden, Katalyse oder Fluorchemie hat ein entsprechendes Kapitel Eingang gefunden. Die Zeit war also reif für eine umfassende Abhandlung zum Thema. Dass diese in Form eines mit Versuchsprotokollen gespickten Handbuches zu Papier gebracht wurde, ist vor allem für potenzielle Anwender der Fluorphasenchemie erfreulich.

Nach einer kurzen, sehr hilfreichen Definition der Terminologie und des Gegenstandes der Fluorphasenchemie erhält der Leser im zweiten Kapitel eine interessante Retrospektive über die Entstehung des Forschungsgebiets und die ersten zehn Jahre der Entwicklung. Die folgenden sieben Kapitel vermitteln eine umfassende, fast lehrbuchartige Einführung in die Grundlagen und zugleich einen Überblick über den erreichten Kenntnisstand der Fluorphasenchemie. Der Leser gewinnt ausführlich

che Informationen über fluorige Lösungsmittel, über Strategien für die Rückgewinnung von fluorigen Katalysatoren und Reagentien, über Perfluoralkylgruppen als Haftgruppen oder Label und ihre strukturelle und elektronische Rolle in chemischen Reaktionen, über Verteilungskoeffizienten für organische Verbindungen und Übergangsmetallkomplexe in Gemischen aus Perfluorkohlenstoffen und organischen Lösungsmitteln und über chromatographische Trennungen an fluorigem Kieselgel. Anhand instruktiver Beispiele wird schließlich beschrieben, wann es vorteilhaft ist, „leichte“ fluorige Moleküle ($\text{MG} < 900$) anzuwenden, welche Vorteile mit „schweren“ fluorigen Molekülen ($\text{MG} > 1100$) zum Tragen kommen und wie man Synthesen mit fluorigen Phasen konzipiert.

Als eine langfristige Aufgabe der Fluorphasenchemie benennen die Herausgeber im Vorwort die Bereitstellung von fluorigen Varianten aller wichtigen organischen Basismoleküle, Synthesebausteine, Reagentien und Katalysatoren für die organische Synthese. Das umfangreichste, 10. Kapitel macht den Leser auf nahezu 200 Seiten in neunzehn Unterkapiteln mit den bisher erforschten Synthesemöglichkeiten und katalytischen Ansätzen vertraut. Im ersten Abschnitt des Kapitels werden eine Reihe fluoriger Reagentien, unter anderem solche für die Wittig- oder Mitsunobu-Reaktion, verschiedene Zinnreagentien für Radikalreaktionen und regenerierbare Oxidationsreagenzien behandelt. Es schließen sich Übersichten über fluorige Schutzgruppen, Haftgruppen und Labels an. Die folgenden Unterkapitel widmen sich dem Einsatz fluoriger Liganden in metallkatalysierten Reaktionen, darunter verschiedenen C-C-Verknüpfungen wie Hydroformylierungen, sowie Oxidationen und Reduktionen. Lipase-katalysierte Racematspaltungen von Alkoholen und Estern mit fluorigen Komponenten oder in fluorigen Zweiphasensystemen schließen sich an. Die abschließenden drei Unterkapitel beinhalten Epoxidierungen von Olefinen und Oxidationen von Thioethern mit Wasserstoffperoxid und Dioxiranen in perfluorinierten Alkoholen, die Katalysator-Regenerierung und die Anwendung der Mikrowellen-technik in der Fluorphasenchemie.