

**Ruthenium in Organic Synthesis**

Herausgegeben von Shun-Ichi Murahashi. Wiley-VCH, Weinheim 2004. 383 S., geb., 129.00 €.—ISBN 3-527-30692-7

Die Verwendung von Übergangsmetallverbindungen in der organischen Synthese hat in den letzten 20 Jahren enorm zugenommen. Übergangsmetallkatalysatoren bieten Möglichkeiten für die selektive Synthese von Verbindungen, die mit traditionellen Methoden nicht zugänglich sind und deren Synthese vor zwei Jahrzehnten noch für unmöglich gehalten wurde. Einer Abfrage in SciFinder zufolge bilden Komplexe von Palladium, Nickel, Cobalt, Rhodium und Ruthenium die Top Five der am häufigsten eingesetzten Katalysatoren in organischen Reaktionen. Speziell die Ruthenium-katalysierten Reaktionen wurden in den letzten zehn Jahren intensiv untersucht. Da Ruthenium in Oxidationsstufen von -2 bis +8 vorkommt und seine Komplexe unterschiedlichste Koordinationsweisen eingehen, sind vielfältige Intermediate möglich; markante Beispiele sind Allylrutheniumverbindungen, Rutheniumcarbenkomplexe und Ruthenacyclen. Obgleich einzelne Ruthenium-katalysierte Reaktionen bereits beschrieben wurden, gibt es bisher keine ausführliche Zusammenfassung der neueren Entwicklungen auf dem Gebiet der Ru-Katalysatoren. Aus diesem Grund ist die vorliegende Monographie sehr zu begrüßen. Das Buch enthält 14 Kapitel, in denen 23 Experten alle wichtigen

Entwicklungen der aktuellen Forschung zur Rutheniumkatalyse beschreiben.

Nach einer kurzen Einführung des Herausgebers in Kapitel 1 berichten M. Kitamura und R. Noyori über Hydrierungen und Wasserstofftransferreaktionen. Vorgestellt werden vor allem asymmetrische Hydrierungen von einfachen und funktionalisierten Olefinen, Ketonen, Aldehyden und Iminen. In Kapitel 3 beschäftigen sich S.-I. Murahashi und N. Komiya mit Ru-katalysierten Oxidationen. Zwei Arten von Oxidationsprozessen werden behandelt: dehydrierende Oxidationen mit Komplexen von Ruthenium in niedriger Oxidationsstufe und Oxidationen mit Ruthenium-oxo- und Rutheniumhydroperoxokomplexen, in denen das Ruthenium in hohen Oxidationsstufen auftritt.

In den Kapiteln 4 und 5 stehen C-C-Kupplungen im Mittelpunkt. Y. Yamamoto und K. Itoh behandeln zunächst C-C-Verknüpfungen über Ruthenacylen, während T. Kondo und T. Mitsudo Kupplungen unter Beteiligung von Allylruthenium-Intermediaten vorstellen. R. H. Grubbs und T. M. Trnka widmen sich im folgenden Kapitel 6 der Ru-katalysierten Olefinmetathese. Nach einer kurzen allgemeinen Beschreibung der Olefinmetathese, der Katalysatorentwicklung und der Mechanismen konzentrieren sich die Ausführungen auf die Ringschlussmetathese und Kreuzmetathese.

H. Nishiyama berichtet in Kapitel 7 über Ru-katalysierte asymmetrische und nicht asymmetrische Cyclopropanierungen. Fortschritte auf dem Gebiet der Ru-katalysierten nucleophilen Addition an Alkine und Reaktionen unter Beteiligung von Vinyliden-Intermediaten beschreiben C. Fischmeister, C. Brunneau und P. H. Dixneuf in Kapitel 8. Neben nucleophilen Additionen von Sauerstoffnucleophilen wie Wasser, Alkoholen, Carbonsäuren, Carbamat en und Carbonaten sowie Stickstoff- und Phosphornucleophilen werden auch Hydrosilylierungen und Additionen an C-H-Bindungen vorgestellt.

In Kapitel 9 folgt ein Bericht von F. Kakiuchi und N. Chatani über Aktivierungen von C-H- und C-Halogen-Bindungen. Mithilfe verschiedener Rutheniumkatalysatoren können Bindungen zwischen Wasserstoff und sp-, sp²- oder sp³-hybridisierten C-Atomen sowie C-Halogen-Bindungen aktiviert werden,

sodass interessante Umsetzungen möglich sind. Einen umfassenden Überblick über Katalysen mit Ruthenium-Lewis-Säuren bieten R. F. R. Jazzaar und E. P. Kündig in Kapitel 10. Hier werden Epoxidringöffnungen, Mukaiyama- und Sakurai-Reaktionen, die stereoselektive Sulfoxidation, Cycloadditionen einschließlich Diels-Alder-Reaktionen, 1,3-dipolare Cycloadditionen und Hetero-En-Reaktionen beschrieben.

Es folgt ein Beitrag von T. Mitsudo und T. Kondo über Ru-katalysierte Reaktionen mit CO und CO₂. Darin wird erläutert, wie diese C₁-Bausteine zum Aufbau wertvoller organischer Verbindungen genutzt werden können. H. Suzuki und T. Takao berichten über Ru-katalysierte Isomerisierungen von Alkenyl- und Propargylalkoholen, Alkenen, Eninen und Dienen, wobei die Mechanismen anschaulich dargestellt werden. In Kapitel 13 beschäftigt sich H. Nagashima eingehend mit Ru-vermittelten Radikalreaktionen. Nach einem historischen Abriss zum Thema geht der Autor unter anderem auf die intramolekulare Kharasch-Addition, die Addition von Sulfonylchloriden an Alkene und auf Additionen von organischen Halogenverbindungen und Sulfonylchloriden in der Polymersynthese näher ein. Im abschließenden Kapitel 14 beschäftigen sich S. Komiya und M. Hirano mit Ru-katalysierten Bindungsspaltungen.

Das Buch bietet einen interessanten Überblick über ein faszinierendes Forschungsgebiet. Bezüglich des Inhalts und der Darstellung der Themen sind die Beiträge von hoher Qualität, aufmerksame Leser werden allerdings den einen oder anderen Druck- und Grammatikfehler entdecken. Von den ungefähr 1350 Literaturhinweisen stammen mehr als 80 % aus der Zeit von 1995 bis 2003.

Ingesamt gesehen ein sehr nützliches Buch, dessen Lektüre man sowohl erfahrenen Organikern, die sich über neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Rutheniumkatalysatoren informieren wollen, als auch allen Interessierten, die in die Chemie der Rutheniumkatalyse einsteigen möchten, nur empfehlen kann.

William Tam
Department of Chemistry
University of Guelph, Ontario (Kanada)

DOI: 10.1002/ange.200485282