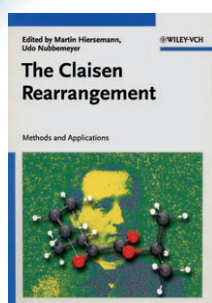




The Claisen Rearrangement



Methods and Applications. Herausgegeben von Martin Hiersemann und Udo Nubbemeyer. Wiley-VCH, Weinheim 2007. 572 S., geb., 155.00 €.—ISBN 978-3-527-30825-5

Mit *The Claisen Rearrangement* liegt nun erstmalig eine Monographie dieser nützlichen, im Jahr 1912 von Ludwig Claisen entdeckten C-C-Verknüpfungsreaktion vor. Vorweg sei gesagt, dass das Buch seiner Zielsetzung, Methoden und Anwendungen der Claisen-Umlagerung zu präsentieren und zu erläutern, in der Weise gerecht wird, dass neben den eigenen Arbeiten der Herausgeber M. Hiersemann und U. Nubbemeyer ebenso die Beiträge von über zwanzig weiteren Chemikern aus Europa, den USA, Japan und Indien ihren Eingang in das Werk finden. Zwar sind in den letzten drei Jahrzehnten bereits etliche Übersichtsartikel zu [3,3]-sigmatropen Reaktionen erschienen, verglichen damit bietet das Buch in elf Kapiteln aber eine wesentlich tiefgehendere Abhandlung aller Varianten und Ableger der Claisen-Umlagerung. Des Weiteren werden insbesondere Neuentwicklungen sowie auch theoretische Grundlagen und mechanistische Aspekte vorgestellt. Stereochemische Reaktionsverläufe werden an vielen Beispielen im Detail diskutiert. Das Inhaltsverzeichnis ist übersichtlich gegliedert und erlaubt einen schnellen Zugriff auf spezielle Themen.

Angesichts der enormen Bedeutung der Claisen-Umlagerung in der Welt der Mikroorganismen und Pflanzen widmen die Herausgeber dem Enzym Chorismat-Mutase, das die wichtige pericyclische Reaktion von Chorismat in Prephenat zur Biosynthese aromatischer Aminosäuren katalysiert, ein eigenes Kapitel. Die detaillierte Darstellung der Substratbindung im aktiven Zentrum im Kontext mit den diskutierten Katalysemechanismen vermittelt einen spannenden Einblick in diesen recht ungewöhnlichen Prozess.

Das zweite Kapitel bietet einen Überblick über die wichtigsten Katalysatorsysteme für die Claisen-Umlagerung: Lewis-saure Aluminium-, Kupfer- und Palladiumkomplexe chiraler Liganden. Die mechanistischen Betrachtungen veranschaulichen, wie sich die ursprünglich thermisch geführte Reaktion in ein modernes katalytisches Verfahren gewandelt hat. Dieses Kapitel ist insbesondere für Synthesechemiker interessant, die nach einem geeigneten Katalysator für ihr eigenes „Claisen-Problem“ suchen.

Im dritten Kapitel folgt eine umfangreiche Betrachtung der aliphatischen Claisen-Umlagerung, wobei ebenso Wert auf die Strategien zur Synthese der Ausgangsverbindungen mit Allylvinylether-Struktur gelegt wird. Dies macht Sinn, denn meist ist die Synthese dieser Substrate eine erheblich größere Herausforderung als der eigentliche Umlagerungsprozess. Daneben werden Umlagerungen cyclischer Substrate, Tandem-Reaktionen und Carbanion-stabilisierte Prozesse präsentiert, und auch die aromatische Claisen-Umlagerung wird ausführlich beschrieben.

Im weiteren Verlauf sind jeweils separate Kapitel den wichtigen Varianten der Claisen-Umlagerung gewidmet – neben der Johnson- und Eschenmoser-Variante vor allem der Ireland-Claisen-Reaktion. Speziell für letztere Reaktion, die unter anderem in der Synthese des Prostanoidgerüsts oder des komplexen Spiroketals Monensin zur Anwendung kam, werden zahlreiche Anwendungsbeispiele aus Naturstoffsynthesen angeführt.

Nach einem Beitrag zur Carroll-Reaktion, in dem auch die technisch wichtige Herstellung von Carotinoiden

beschrieben wird, folgen noch zwei Kapitel über die eher selten angewendeten Hetero-Claisen-Reaktionen, bei denen der Allylvinylether-Sauerstoff durch Schwefel beziehungsweise Stickstoff ersetzt ist. Beide Themen hätte man angesichts ihrer vergleichsweise geringen Bedeutung auch zusammenfassend behandeln können.

Besonders hervorzuheben ist dagegen das Schlusskapitel, das sich eingehend mit den mechanistischen Aspekten der aliphatischen Claisen-Umlagerung befasst und insbesondere Studierenden eine wertvolle Zusammenfassung der bisherigen theoretischen Erkenntnisse zum Reaktionsverlauf bietet.

In Anbetracht der enormen Fülle an Beispielen, die in dem Buch abgehandelt werden, mutet es etwas enttäuschend an, dass einige neuere Entwicklungen und Anwendungen der Claisen-Umlagerung – aus den letzten etwa zwei bis drei Jahren – vernachlässigt wurden. So beziehen sich nahezu alle Literaturzitate auf Arbeiten vor 2005. Beispielsweise werden an keiner Stelle die interessanten Ringerweiterungen von Kohlenhydratderivaten zu hochfunktionalisierten Carbocyclen erwähnt, und in der ansonsten detaillierten Beschreibung von katalytischen Aluminiumorganen findet sich kein Hinweis auf die hoch effektiven Promotoren Triisobutylaluminium und Diisobutylaluminiumhydrid.

Insgesamt lässt sich *The Claisen Rearrangement* allen Wissenschaftlern an der Hochschule oder aus der Industrie empfehlen, die sich im weitesten Sinne mit [3,3]-sigmatropen Umlagerungen befassen. Einige Teilkapitel sind auch bestens zur Prüfungsvorbereitung geeignet. Nach fast einem Jahrhundert seit der Entdeckung der Claisen-Umlagerung bietet dieses Buch somit eine gelungene Abhandlung einer bedeutsamen Reaktionsklasse der organischen Chemie.

Stefan Jürs

Chemistry Department
University of British Columbia
Vancouver (Kanada)

DOI: 10.1002/ange.200785507