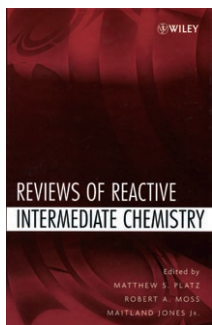




### Reviews of Reactive Intermediate Chemistry



Herausgegeben von Matthew S. Platz, Robert A. Moss und Maitland Jones. John Wiley & Sons, Hoboken 2007. 472 S., geb., 99.90 €.—ISBN 978-0-471-73166-5

„New Insights Into Reactive Intermediates That Can Help You Design New Reactions“ – so eine zweite Überschrift zu diesem Buch, das im Verlag Wiley-Interscience erschienen ist. Der Band versteht sich als Ergänzung zu *Reactive Intermediate Chemistry*, für das dasselbe erfahrene Herausgeberteam (Matthew S. Platz, Robert A. Moss und Maitland Jones, Jr.) verantwortlich zeichnet. Wie auch schon *Reactive Intermediate Chemistry* versteht sich dieses Buch als Sammlung von Übersichtsartikeln zu wichtigen Themenkomplexen und Methoden der physikalisch-organischen Chemie, wobei auch Grenzbereiche zu den Biowissenschaften („The Chemical Reactions of DNA – Damage and Degradation“) und zur theoretischen Chemie („Conical Intersection Species as Reactive Intermediates“) berührt werden.

Das Buch ist eingeteilt in zwei größere Abschnitte, „Reactive Intermediates“ und „Methods and Applications“. Der kürzere erste Abschnitt besteht aus zwei Übersichtsartikeln zu den Themen „Tetrahedral Intermediates Derived from Carbonyl Compounds“ und „Silicon-, Germanium-, and Tin-Centered

Cations, Radicals, and Anions“. Außerordentlich gelungen ist die sehr systematische Diskussion über die Rolle tetraedrischer Intermediate in den Reaktionen von Carbonylverbindungen.

Der längere zweite Abschnitt widmet sich zunächst aktuellen Methoden der physikalisch-organischen Chemie wie der zeitaufgelösten Resonanz-Raman-Spektroskopie, der zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie oder der Anwendung massenspektrometrischer Techniken zur Charakterisierung hochreaktiver Moleküle. Es wird in diesen Kapiteln zwar keine Anleitung gegeben, wie derartige komplizierte Techniken zu beherrschen sind (was auch nicht das Ziel eines solchen Bandes sein kann), aber der Leser vermag nach der Lektüre immerhin das Potenzial der Methoden einzuschätzen. Überdies ist an jedes Kapitel ein Verzeichnis empfohlener weiterführender Literatur angehängt – sicher hilfreich, wenn man sich tiefer einzuarbeiten wünscht.

Im weiteren Verlauf des Buches werden Anwendungen der verschiedenen Methoden zur Aufklärung aktueller Fragestellung diskutiert, wie „Reactive Intermediates in Combustion“, „Reactive Intermediates in Crystals“, die schon erwähnten Übersichtsartikel zur Schädigung der DNA durch reaktive Zwischenstufen und über konische Durchdringungen, um mit einem sehr schönen, ausführlichen Übersichtartikel zur Rolle des quantenmechanischen Tunnelns in der Chemie der Reaktionszwischenstufen zu schließen.

Wie fast alle anderen Bücher auch, ist dieser Band nicht ganz fehlerfrei. Zu erwähnen ist vielleicht, dass Benzophenon ein denkbar ungeeignetes Vorläufermolekül zur photochemischen Erzeugung von Diphenylcarben ist (Murray et al. verwendeten Diphenyldiazomethan), und die Photolyse von Santonin im Kristall zwar in der Tat ein hochgradig instabiles Cyclopentadienonderivat ergibt, dieses aber spontan dimerisiert (S. 272 und 273). Weitere echte inhaltliche Fehler habe ich nicht gefunden.

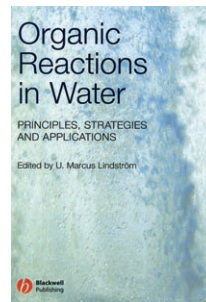
Ich empfehle das Buch gern, und zwar vor allem in Kombination mit *Reactive Intermediate Chemistry*. Beide Bände dürften allen, die an organischer Chemie und ihren Grenzgebieten Interesse haben, wichtige Impulse geben –

ganz im Sinne der oben erwähnten zweiten Überschrift.

Götz Bucher

Lehrstuhl für Organische Chemie II  
Universität Bochum

### Organic Reactions in Water



Herausgegeben von U. Marcus Lindström. Blackwell, Oxford 2007. 414 S., geb., 99.50 €.—ISBN 978-1-4051-3890-1

Organische Reaktionen in Wasser haben in den letzten Jahrzehnten eine steigende Beachtung gefunden und spielen für viele Reaktionstypen eine wichtige Rolle, vor allem auch wegen der speziellen Einflüsse dieses Lösungsmittels bezüglich Geschwindigkeiten und Selektivitäten von Reaktionen. Das vorliegende Buch ist in der Themenwahl nicht neu, hat aber in seinem Aufbau einen eigenen Charakter.

In zwölf relativ unabhängigen Kapiteln werden klassische und aktuelle Probleme der Chemie in Wasser von hervorragenden Fachleuten geboten, und der noch junge Herausgeber erweist sich als guter „Mann der Übersicht“.

Das Buch beginnt mit einer Selbstdarstellung: Ronald Breslow, ein Pionier auf dem Gebiet der organischen Chemie in Wasser, gibt einen Überblick über fünfzig Jahre seiner Forschung und damit einen Einblick in System und Zufall als Weg zur Erkenntnis. Besonders für junge Leser könnte dies mehr als eine historische Reminiszenz sein.

Das zweite Kapitel (J. B. F. N. Engberts) ist Struktur und Eigenschaften des Wassers gewidmet und soll Einblick in die Besonderheiten dieses Mediums geben. Tatsächlich wird speziell der „Organiker“ nur selten eine so straffe und gut lesbare Übersicht finden. Her-

vorzuheben sind hier ein tabellarischer Vergleich von leichtem und schwerem Wasser und eine kritische Diskussion des hydrophoben Effekts.

Ab Kapitel 3 beginnen thematisch orientierte Übersichten über organisch-chemische Reaktionen in Wasser. Zunächst werden Beispiele für Katalysen mit Brønsted-Säuren und wasserstabilen Lewis-Säuren gegeben (C. Ogawa und S. Kobayashi), ein in kurzer Zeit sehr umfangreich gewordenen Gebiet, das auch in der asymmetrischen Synthese eine bemerkenswerte Rolle spielt. Erstaunliche Effekte werden durch die Einführung micellarer Systeme beobachtet.

Das von C.-J. Li verfasste 4. Kapitel über metallvermittelte C-C-Bindungen in wässrigem Medium ist das umfangreichste des Buches und bietet eine Fülle von ganz unterschiedlichen Beispielen. Ein Schwerpunkt liegt bei den im Labor des Autors entwickelten Grignard-Barbier-Reaktionen mit indiumorganischen Verbindungen. Auch in diesem Beitrag, der 330 Literaturverweise enthält, werden asymmetrische Synthesen hervorgehoben.

Als wichtige Ergänzung zu C-C-Knüpfungen werden in Kapitel 5 pericyclische Reaktionen behandelt, die in der Regel unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels ablaufen, in Wasser aber Besonderheiten zeigen. Das italienische Autorenteam (F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, L. Vaccaro) stellt noch einmal Diels-Alder-Reaktionen bis hin zu biokatalytischen Varianten vor, diskutiert aber auch 1,3-dipolare Additionen, [2+2]-Photocycloadditionen und Claisen-Umlagerungen mit Akrilie. Die Rolle des Wassers wird vorwiegend phänomenologisch behandelt.

Katalytische Reduktionen in Wasser werden in Kapitel 6 zusammenfassend dargestellt (T. V. RajanBabu, S. Shin). Hier sind besonders im Bereich der Hydrierungen und Transferhydrierungen erstaunliche Erfolge zu verzeichnen. Der Beitrag ist sehr auf asymmetrische Reaktionen fokussiert und bietet hier eine hervorragende Literaturübersicht und einen optimistischen Ausblick.

Wie zu erwarten, schließt sich ein Kapitel über Oxidationen an (R. A. Sheldon). Hier werden Reaktionen wie

Epoxidationen und Dihydroxylierungen von Olefinen, Oxidationen von Alkoholen und Aldehyden und Sulfoxidationen vorgestellt und mit praktischen Aspekten bewertet. Der Beitrag ist von bemerkenswerter Kompetenz was den Aufbau von Methoden für eine „Grüne Chemie“ betrifft.

Etwas unerwartet werden in Kapitel 8 nucleophile Additionen und Substitutionen in Wasser, also nochmals C-C-Knüpfungen, diskutiert (D. Sinou). Auch dieser Beitrag ist außerordentlich lesenswert und sehr auf enantioselektive Reaktionen konzentriert, aber einige Überschneidungen mit dem dritten Kapitel waren wohl unvermeidbar. Die Literaturübersicht ist exzellent.

Im folgenden Beitrag (C. L. Liotta, J. P. Hallett, P. Pollet, C. A. Eckert) wird eine Einführung für Reaktionen in nahekritischem Wasser gegeben. Die Polarität ist hier schon deutlich geringer als für Wasser bei Raumtemperatur, aber noch nicht so signifikant verändert wie in überkritischem Wasser. Am Anfang steht eine gut lesbare Einführung zur Physikochemie von Wasser im nahekritischen Bereich. Die nachfolgende Chemie wirkt noch etwas demonstrativ, regt aber zu weiteren Versuchen an. Auf experimentelle Grenzen wird hingewiesen, denn die apparative Ausrüstung ist wegen der hohen Korrosionswirkung des heißen Wassers aufwendig.

Kapitel 10 (K. Nakamura, T. Matsuda) widmet sich der Biokatalyse in Wasser. Hierfür ist Wasser das ursprüngliche Lösungsmittel, und die Ertragskraft besteht in der Anwendung von Enzymen zur Synthese organischer Verbindungen. Wichtige Ursprünge einer Chemie in Wasser liegen auch in der Bearbeitung enzymmimetischer Verfahren. Man muss trotzdem die Frage stellen, ob ein so umfangreiches Arbeitsgebiet wie die Biokatalyse sich noch in ein Kapitel eines Buches zwängen lässt. Geschrieben ist der Beitrag allerdings hervorragend, und er könnte fortgeschrittenen Studenten als Einführung dienen. Das umfangreiche Literaturverzeichnis ist sehr komprimiert und dadurch wenig übersichtlich.

Neue Aspekte werden in Kapitel 11 geboten: S. Narayan, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, „Chemistry ‚On Water‘ – Or-

ganic Synthesis in Aqueous Suspension“. Wie im Labor der Autoren festgestellt wurde, kann Wasser selbst dann ein ausgezeichnetes Medium sein, wenn die Reaktanten nur wenig darin löslich sind. Die angeführten Reaktionen können allerdings mit einer Zersetzung der Substrate durch Wasser gerade deshalb konkurrieren. Es können schon jetzt erstaunlich viel Reaktionsklassen einbezogen werden, z.B. nucleophile Substitutionen, Umlagerungen, pericyclische Reaktionen und Radikalreaktionen. Entscheidend dürften aber Perspektiven sein, zu denen hiermit ange-regt wird.

Im abschließenden Beitrag (E. Wiebus, B. Cornils) werden die Chancen einer industriellen Anwendung der Chemie in Wasser von zwei erfolgreichen Fachleuten auf diesem Gebiet diskutiert. Von den bereits existierenden Verfahren wird die Hydroformylierung von Propen (RCH/RP-Prozess) näher betrachtet, und andere Prozesse werden erwähnt. Auch wichtige Laborverfahren sind noch einmal zusammengestellt. Als entscheidende Kriterien für eine technische Anwendung werden Rückgewinnung des Katalysators, die Ökonomie des Prozesses und seine Umgebungsfreundlichkeit hervorgehoben. Dieser durch Realismus geprägte Ausklang des Buches zeigt, wie kompliziert die Etablierung einer „Grünen Chemie“ in der Industrie ist.

Zusammenfassend würde man das vorliegende Buch unter die modernen Sachbücher einordnen, die der jungen Generation interessante neue Einblicke erlauben und der älteren Generation den Fortschritt auf einem über die Jahre gewachsenen Arbeitsgebiet in gut lesbarer Form nahebringt. Gestaltung und Druck sind einladend, die Aktualität der Beiträge ist erfreulich, die Auswahl und Literatursammlung vielseitig. Dem Buch ist eine Verbreitung über die Bibliotheken hinaus zu wünschen.

Günther Oehme

Leibniz-Institut für Organische Katalyse  
Universität Rostock

DOI: 10.1002/ange.200785530