



Iron Catalysis in Organic Chemistry

Eisen spielt als häufigstes Übergangsmetall der Erdkruste eine zentrale Rolle in biologischen Elektronentransfer- und Redoxprozessen. Umso erstaunlicher erscheint daher die Tatsache, dass nur eine Handvoll etablierter eisenkatalysierter Methoden zum Handwerkszeug des Organikers gehören. Unter der Regie von Bernd Plietker (Universität Stuttgart) ist nun die Monographie *Iron Catalysis in Organic Chemistry* erschienen, die sich zum Ziel gesetzt hat, die Fachwelt über Anwendungen und Abenteuer eisenkatalysierter Reaktionen aufzuklären. Das Buch spannt den Bogen von grundlegenden Struktur- und Reaktivitätsprinzipien über biologische Aspekte bis hin zum umfassenden Arsenal eisenkatalysierter Methoden in der organischen Synthese. Plietker ist es gelungen, eine kompetente Autorenschaft für dieses Werk zu gewinnen.

Im ersten Kapitel widmen sich Knölker et al. den metallorganischen Grundlagen der Synthese von Eisenkomplexen mit besonderem Blick auf Eigenschaften und Reaktivität von Olefin- und Carbonylkomplexen.

Biomimetische Anwendungen von Häm- und Nicht-Häm-Proteinen in Oxidationsreaktionen werden von Bröring und Müller behandelt. Ausgewählte Beispiele machen den Leser mit mechanistischen Aspekten von Dioxygenase-, Monooxygenase- und Peroxygenase-Reaktionen vertraut. Cytochrom P450 und dessen Mutanten ermöglichen vielfältige Oxidationen mit organischen Substraten, leiden allerdings unter geringer Löslichkeit und einem Mangel an Alternativen zum teuren Reduktionsäquivalent NADPH.

Die Entwicklung von C-H- und C-C-Oxidationen von den frühen Gif- und Kharasch-Systemen bis zu modernen Epoxidierungen und Aziridinierungen wird ausführlich von Bolm et al. diskutiert. Während Oxidationen von Kohlenwasserstoffen meist über radikalische Zwischenstufen verlaufen, vermögen Pyridinliganden eine heterolytische O-O-Bindungsspaltung in Epoxidierungen und Dihydroxylierungen zu induzieren. Laschat et al. geben einen aktuellen Überblick über allylische Oxidationen, die sich noch in einem frühen Entwicklungsstadium befinden. Andererseits existieren für oxidative allylische Aminierungen in Gegenwart von Hydroxylaminen oder Nitrobenzol bereits einige vielversprechende Methoden. Sulf-oxidationen mit einfachen Eisenkatalysatoren sind seit Jahren eine etablierte Synthesemethode für Disulfide und (chirale) Sulfoxide.

Beller et al. berichten in zwei Kapiteln über die Verwendung von Eisenkatalysatoren in homogenkatalytischen Hydrierungen und aromatischen

Substitutionen. Trotz enormer Fortschritte in den letzten Jahren erreichen Eisenkatalysatoren bei weitem noch nicht die hohe Effektivität von Rhodium- und Iridiumkomplexen in der Hydrierung von Olefinen. Erst kürzlich konnte jedoch eine asymmetrische eisenkatalysierte Hydrosilylierung von Ketonen mit bis zu 99% *ee* realisiert werden. Zahlreiche aromatische C-H-Bindungen lassen sich mithilfe eisenkatalysierter elektrophiler Substitutionen funktionalisieren. Aktuelle Beispiele sind unter anderem Friedel-Crafts-Alkylierungen mit Alkoholen oder Alkenen. Dieses Forschungsgebiet erfährt zurzeit wegen der neuen Protokolle zu effizienten C-N-, C-O- und C-S-Verknüpfungen eine rasante Entwicklung.

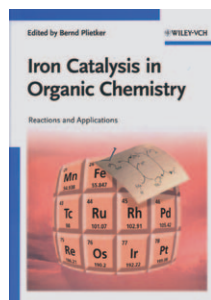
Eisenkatalysierte Kreuzkupplungen organischer Halogenide mit Grignard-Verbindungen gehören zweifellos zu den herausragenden Innovationen auf dem Gebiet der nachhaltigen Katalyse in den letzten Jahren. Leitner zeichnet deren Entwicklung von den Ursprüngen durch die Arbeiten von Kochi bis hin zum gegenwärtigen Stand nach und zitiert zahlreiche Anwendungen in Synthesen sowie mechanistische Modelle. Fortschritte auf dem Gebiet der eisenkatalysierten Substitutionen werden von Plietker diskutiert. Insbesondere niedervalente Ferratkomplexe ermöglichen selektive allylische Substitutionen. Durch geeignete Wahl des Nucleophils und Katalysators können exzellente Regio- und Stereoselektivitäten erzielt werden.

Christoffers et al. fassen aktuelle Anwendungen Lewis-saurer Eisensalze in Carbonyl- und Michael-Additionen und Heterocyclensynthesen zusammen. Milde Reaktionsbedingungen konnten unter anderem für konjugierte Additionen von Kohlenstoffnucleophilen an Michael-Systeme entwickelt werden. Im letzten Kapitel widmen sich Hilt et al. eisenkatalysierten Cycloadditionen und Cyclisierungen. Hierzu zählen interessante Beispiele zu Alder-En- und Diels-Alder-Reaktionen sowie Aziridinierungen, Epoxidierungen und Ringerweiterungen.

Alles in allem ein sorgfältig recherchiertes Buch mit einer Fülle an Beispielen für mögliche Syntheseanwendungen und scharfem Blick auf die aktuellsten Entwicklungen. Das Buch macht deutlich, dass moderne Eisenkatalysatoren auf einem guten Weg sind, der etablierten Katalysatorenelite ihren Platz streitig zu machen. Plietker gebührt Anerkennung für diese überzeugende Arbeit und dem Buch der beste Platz in meinem Bücherregal.

Axel Jacobi von Wangelin
Department für Chemie
Universität zu Köln

DOI: 10.1002/ange.200806380



Iron Catalysis in Organic Chemistry
Reactions and Applications.
Herausgegeben von Bernd Plietker. Wiley-VCH, Weinheim 2008. 279 S., geb., 129,00 €. ISBN 978-3-52731927-5