



### Handbook of Synthetic Photochemistry

Die synthetische Photochemie ist ein faszinierendes Gebiet der organischen Chemie und eröffnet eine Vielzahl unerwarteter Reaktionswege zu hoch komplexen Produktfamilien. Manchmal können diese Wege aber auch komplizierte Reaktionsmischungen oder überhaupt keine Umsätze ergeben. Das liegt meist an der Unkenntnis der zielführenden Anregungsmethode: direkte Anregung oder (Triplett)Energie- und Elektronentransfersensibilisierung, Wahl des richtigen Sensibilisators/Katalysators und weitere Reaktionsbedingungen. In dem von Angelo Albini und Maurizio Fagnoni herausgegebenen Handbuch werden sehr überzeugend Beispiele für diese verschiedenen Anregungspfade und Reaktionsbedingungen gegeben. Eine umfassende Abhandlung aller bekannten und synthetisch relevanten Photoreaktionen kann dabei nicht erwartet werden, aber das Potenzial dieser Umsetzungen wird überzeugend präsentiert.

Um den ersten Schritt zu wagen, sind häufig einfache apparative und photophysikalische Randbedingungen (Lösungsmittel, Bestrahlungsapparaturen, Lampen, Sensibilisatoren, Löscher) zu beachten, die in einem kurzen Einleitungskapitel erläutert werden (Albini), in dem auch retrosynthetische Hinweise gegeben werden, die mögliche photochemische Prozesse einfacher erkennbar machen. In einer ersten Fallstudie werden dann Photodecarbonylierungen und Decarboxylierungen einfacher Moleküle in Lösung und im kristallinen Zustand beschrieben (Garcia-Garibay), Prozesse, die sich zur Erzeugung hochsubstituierter C-C-Bindungen eignen, ebenso wie photochemische Additionen an C-C-Mehrfachbindungen (Fagnoni).

Die photochemische Synthese von Ringsystemen nimmt über 200 Seiten ein und beginnt mit der Bildung von Cyclopropanen (Tsuno), einem Prozess, dem neben Carbenadditionen zumeist Umlagerungen und mehrstufige Cycloadditionen zugrundeliegen. Gerade unter dem Aspekt der Komplexitätserhöhung bei chemischen Reaktionen, einem zugegebenermaßen nicht klar zu definierenden Konzept, sind Di- $\pi$ -methan(DPM)- (und deren Oxa- und Aza-Varianten) sowie intramolekulare *meta*-Cycloadditionen an Arene unschlagbar. Bei den auf Zimmerman zurückgehenden DPM-Reaktionen sind die Möglichkeiten für die Synthese noch lange nicht ausgeschöpft. Durch Variation des reaktiven Zustands (Einsatz von Energie- und Elektronentransfersensibilisierung anstelle direkter Anregung), Einbau von Heteroatomen (1-Oxa-, 1-Aza-, 2-Aza usw.), Variation des Reaktionsmediums (Lösung/Festphase, ionische Flüssigkeiten, chirale Umgebungen, Zeolithe, Ein-

schlussverbindungen) lassen sich immer wieder neue Reaktivitätsmuster finden, und auch die lange Zeit als unreaktiv beschriebenen offenkettigen Enone können zur Reaktion gebracht werden.

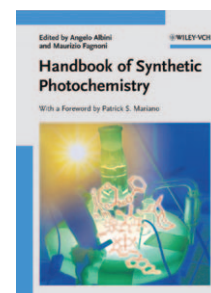
Wie aus den Orbitalsymmetrieregeln zu erwarten, sind Synthesen von Cyclobutanen und Heterocyclobutanen photochemische Paradereaktionen. Deshalb werden sie in drei Kapiteln ausführlich und mit vielen aktuellen Beispielen beschrieben: Addition nichtaktivierter Alkene an Arene (*ortho*-Photocycloadditionen) oder andere Alkene (Hoffmann), Addition von Enonen an Alkene oder andere Enone (Bach) und Carbonyl-En-Photocycloadditionen (Abe). Lichtinduzierte Wege zu größeren Ringen (Pandey, Perez-Prieto, Miranda) werden zumeist durch intramolekulare H-Abstraktionen oder photoinduzierte Elektronentransferreaktionen erreicht. Diese Prozesse sind auch besonders wichtig für photochemische aromatische Substitutionen nach den  $S_{RN}1$ - und  $S_N1$ -Mechanismen (Argüello).

Kapitel 11 fällt etwas aus der Rahmen, da hier explizit ein elektronisch angeregtes Reagens besprochen wird, der erste angeregte Singulettzustand von molekularem Sauerstoff (Greer). Dies ist natürlich gerechtfertigt, da Singulett-Sauerstoff nicht nur eine einzigartige Reaktivität zeigt, sondern auch unter vielen Bedingungen ubiquitär ist. Das Kapitel ist weiter nach Produkten eingeteilt: Dioxetane, Endoperoxide, Allylhydroperoxide und Produkte von Tandem-Photooxygenierungen. Hier wurde ebenfalls nicht versucht, die Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten auszubreiten, sondern mit einigen wichtigen Beispielen und aktuellen Anwendungen der dabei erhaltenen Peroxide die Leistungsfähigkeit von Singulett-Sauerstoff-Reaktionen aufzuzeigen. Die Gerüstumlagerungen von Heteroarenen, eine Gruppe von nicht einfach zu kontrollierenden Reaktionen, werden in Kapitel 12 beschrieben (Pace), bevor das Werk mit einer aktuellen Beschreibung photochemisch schaltbarer Schutzgruppen abschließt (Bochet). Gerade auf diesem Gebiet finden lichtinduzierte Reaktionen viel beachtete Anwendungen, da Licht als ein hochspezifisches Reagens eingesetzt werden kann, um funktionelle Gruppen freizusetzen.

Insbesondere die Tatsache, dass moderne Anwendungen aus sehr unterschiedlichen Gebieten der organischen Photochemie mit einer Vielzahl von aktuellen Literaturstellen vorgestellt werden, macht dieses Buch besonders wertvoll und für jeden Synthetiker interessant.

Axel G. Griesbeck  
Department für Chemie  
Universität zu Köln

DOI: 10.1002/ange.201003164



**Handbook of Synthetic Photochemistry**  
Herausgegeben von Angelo Albini und Maurizio Fagnoni. Wiley-VCH, Weinheim  
2009. 464 S., geb., 139.00 €, ISBN 978-3527323913