



The Pauson-Khand Reaction

Mithilfe der Pauson-Khand-Reaktion, einer universellen metallvermittelten Cyclisierung, können Cyclopentenone aus einem Alken und einem Alkin in Gegenwart einer CO-Quelle synthetisiert werden. Die Reaktion wurde in den 1970er Jahren von Pauson und Khand an der Universität Strathclyde entwickelt. Ursprünglich wurde ein Hexacarbonyl(alkin)dicobalt-Komplex mit einem Alken erhitzt, in modernen Varianten werden Katalysatoren und auch andere Übergangsmetalle wie Rh, Ir, Ru und Ni verwendet. Zwar existieren zahlreiche Übersichtsartikel zum Thema, aber dieses Buch ist die erste umfassende Abhandlung über die Pauson-Khand-Reaktion und somit eine sehr willkommene Ergänzung der verfügbaren Literatur.

Kapitel 1 ist eine Einführung, in der die Entwicklung der Reaktion und der historische Hintergrund geschildert und wichtige Aspekte wie Regioselektivität, der Unterschied zwischen stöchiometrischen und katalytischen Prozessen, inter- und intramolekulare Reaktionen und die Verwendung von Aktivatorerörtert werden. In Kapitel 2 steht der Reaktionsmechanismus im Mittelpunkt. Einzelne Reaktionsschritte der cobaltvermittelten Umsetzung werden analysiert und neuere computergestützte Untersuchungen des Mechanismus und der Regioselektivität werden vorgestellt.

In Kapitel 3 wird die Reaktion unter allgemeinen Aspekten betrachtet, wobei auch auf katalytische Varianten mit Cobaltkomplexen eingegangen wird. Die folgenden drei Kapitel sind der asymmetrischen Pauson-Khand-Reaktion gewidmet. Der Autor beschäftigt sich hier mit dem „Chiralpool“-Ansatz, chiralen Hilfsmitteln, Aktivatorer und Liganden. Eine Beschreibung katalytischer Reaktionen mit anderen Übergangsmetallen als Cobalt folgt in Kapitel 7. Sehr angenehm und nützlich ist eine Tabelle, in der die Katalysatoren und die Reaktionsbedingungen kurz zusammengefasst werden. Tandemreaktionen werden ebenfalls kurz erwähnt. Ein weiteres Kapitel ist der heterogenen Katalyse gewidmet. Hier ist zu bemängeln, dass in jeder Tabelle hinsichtlich der Produkte nicht angegeben wird, welcher Katalysator verwendet worden ist. Es ist verwirrend, wenn der Leser jedesmal im Text nachschauen muss. Abgesehen von diesem Manko ist das Kapitel eine nützliche Ergänzung der vorangehenden Ausführungen über die homogene Katalyse und für die auf diesem Gebiet Forschenden sehr interessant.

Da viele Strukturen von Naturstoffen Fünfringe enthalten, ist es nicht überraschend, dass die Pauson-Khand-Reaktion ausgiebig in Totalsynthesen

verwendet worden ist. Derartige Anwendungen und Anwendungen in Synthesen anderer Verbindungen wie Annulene werden in einem Kapitel beschrieben. Einige Schemata sind leider winzig und dadurch schwierig zu entziffern, das Kapitel an sich sollte aber für viele Leser von Interesse sein. Im letzten Kapitel werden Alternativen zur Pauson-Khand-Reaktion, in erster Linie Übergangsmetallvermittelte Cycloadditionen, vorgestellt. Dieses Kapitel ist eine reizvolle Ergänzung, die einen Vergleich der verschiedenen Methoden untereinander erlaubt.

In einigen Kapiteln werden zwar Sachverhalte wiederholt beschrieben, aber dies ist in facto kein Kritikpunkt, denn der Blickwinkel ist immer verschieden. Es ist allerdings lästig, dass am Anfang fast jedes Kapitels eine allgemeine Definition der Pauson-Khand-Reaktion zu finden ist. Durch eine sorgfältigere redaktionelle Bearbeitung hätte dies vermieden werden können. Außerdem sollten die Literaturverweise in den Kapiteln ein einheitliches Format haben. Trotz dieser Kritik und einiger Druckfehler ist das Layout recht gefällig, viele Schemata und Abbildungen veranschaulichen die Ausführungen. Obgleich alle wichtigen Entwicklungen der Pauson-Khand-Reaktion angemessen behandelt werden, hätte man vielleicht auch auf die Hetero-Pauson-Khand-Reaktion und ungewöhnliche Substrate wie Allene kurz eingehen können.

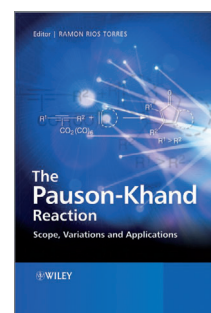
Die Pauson-Khand-Reaktion wurde in den letzten Jahren immer weiterentwickelt: Katalytische und asymmetrische Methoden sowie alternative CO-Quellen wurden eingeführt. Dennoch bereiten bestimmte Substrate noch große Schwierigkeiten. Mit wenig reaktiven Alkenen werden beispielsweise sehr häufig unbefriedigende Ausbeuten erhalten. Zudem ist das Gebiet der asymmetrischen Pauson-Khand-Reaktionen eng begrenzt. Die Effizienz und die Selektivität dieser $[2+2+1]$ -Reaktion muss gesteigert werden. Das vorliegende Buch bietet hierfür nützliche Ansatzpunkte.

Das Buch wird vor allem jene interessieren, die sich mit metallorganischer Chemie beschäftigen, aber auch Forscher auf den Gebieten Naturstoffchemie, heterogene Katalyse und asymmetrische Synthese werden interessante Berichte vorfinden. Für Studierende ist das erste Kapitel eine instruktive Einführung in die Pauson-Khand-Reaktion, aber die folgenden Kapitel sind für einen Neuling schon sehr anspruchsvoll. Insgesamt bietet das Buch eine nützliche und detaillierte Beschreibung der Entwicklungen der Pauson-Khand-Reaktion.

Nina Kann

Chalmers University of Technology
Göteborg (Schweden)

DOI: 10.1002/ange.201207470



The Pauson-Khand Reaction
Scope, Variations and Applications.
Herausgegeben von
Ramon Rios Torres. John
Wiley & Sons, Hoboken,
2012. 328 S., geb.,
129.00 €, ISBN 978-
0470970768