



Metal-Catalyzed Reactions in Water

Reaktionen in Wasser als Lösungsmittel spielten außer in ionischen Umsetzungen der anorganischen Chemie bei der organischen Chemie eine untergeordnete Rolle. Am ehesten waren Hydrierungen oder Transferhydrierungen an heterogenen Katalysatoren Beispiele für auch technisch und ökonomisch relevante Umsetzungen. Dies änderte sich mit der Entwicklung wasserlöslicher (oder in anderen Medien löslicher) Liganden und ihrer Anwendung in den ersten homogenkatalysierten, zweiphasigen Verfahren wie etwa des Shell-SHOP- oder des Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahrens. Parallel dazu erschien eine Reihe von Reviews (z.B. von Li und Chan), die Wasser als „grünes“ Lösungsmittel propagierten und damit das Modethema „grüne Synthese“ oder „grüne Katalyse“ beanspruchten. Spezialrichtungen des Einsatzes von Wasser beschäftigten sich mit Reaktionen „on water“, mit überkritischem Wasser, mit Wasser als Katalysator und anderen.

Das vorliegende Buch steht in dieser Tradition und ist eine in gewisser Art erweiterte und aktualisierte Fortsetzung des 2004 im gleichen Verlag erschienenen Werkes *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*. Legte jenes Buch noch Wert auf die erfolgreiche Einführung der seinerzeit neuen Methodik der wässrigen Organoübergangsmetallkatalyse in den Fundus der organisch-chemischen Umsetzungen anhand der damals bekannten Anwendungen (mit dem Fokus des wichtigen ökonomischen Verfahrens, der Hydroformylierung), so schildert das Buch von Dixneuf und Cadierno die inzwischen sehr breiten Anwendungen bei vielen und umfangreichen Grundreaktionen.

Entsprechend zeichnet das Buch in neun Kapiteln folgende chemischen Anwendungen nach: Bildung von C–C-Bindungen durch Kreuzkupplungen von Arylhalogeniden (von Shaughnessy) – Bildung von C–C-Bindungen nach C–H-Aktivierung (von Li und Dixneuf) – nukleophile Addition von Alkinen an Wasser (von Yao und Li) – Hydroformylierung (von Nguyen, Urrutigoity und Kalck) – Oxidationen (von Sheldon) – Hydrierungen und Transferhydrierungen (von Wu und Xiao) – Umlagerungen und Allylierungen (von Cadierno, Garcia-Alvarez und Garcia-Garrido) – Alkanmetathese in Wasser (von Grela, Gulajski und Skowerski) – und der Nanokatalyse (von Nasir Baig und Varma). Alle Kapitel geben ein sehr aktuelles Bild der entsprechenden Reaktionen, zeichnen das spannende Spektrum der homogenen Katalyse in Wasser nach und belegen ihre Vorteile, was Selektivität, Ausbeute und die Möglichkeit der so-

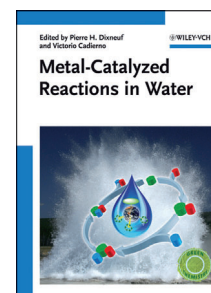
fortigen Trennung des Katalysators vom Produkt nach der Reaktion betrifft. Auf die Schilderung der Fülle der Informationen sei an diese Stelle verzichtet, doch müssen drei durchgängige Auffälligkeiten des Buches erwähnt werden.

Zum einen werden technische Anwendungen nur gestreift, selbst dort wo es sie gibt (beispielsweise bei der Suzuki-Kupplung oder einigen Oxidationen). Die Ausnahme ist das lesenswerte Kapitel über Hydroformylierungen von Kalck et al. Dass das entsprechende und seit 30 Jahren bekannte und etablierte Verfahren an anderer Stelle als „Rhône-Poulenc process“ apostrophiert wird (S. 3), ist eben nur die halbe Wahrheit und stellt dem Autor jenes Kapitels und seiner Sachkenntnis ein schlechtes Zeugnis aus. Über die Aufnahme von Nanokatalysatoren in das Buch von Dixneuf und Cadierno kann sehr wohl diskutiert werden. Die Autoren Nasir Baig und Varma begründen es damit, dass für sie Nanokatalysatoren eine Art heterogenisierter Homogenkatalysatoren seien, die von der Größe und der Zugänglichkeit ihrer aktiven Zentren her in das Gliederungsschema des Buches passen. Dies ist zwar richtig, müsste aber ebenso für andere Varianten der Immobilisierung homogener Katalysatoren gelten, beispielsweise für Cluster. Es ist dies auch eine Frage der Definition: In anderen Büchern wird die Grenze aus guten Gründen allerdings anders gezogen, zumal das Buch vom Titel her dann sogar auch viele heterogenkatalysierte Reaktionen in Wasser umfassen müsste.

Etwas bemüht wirkt die schon erwähnte dritte Auffälligkeit: die dauernde Erwähnung des Adjektivs „grün“ für Operationen in Wasser. Die Steigerung von Selektivität und Ausbeute von Reaktionen war immer und zu allen Zeiten das Bemühen der Chemiker, selbst solcher, die in vielstufigen und langwierigen Synthesen auf hochkomplizierte Verbindungen zielten und dabei vielleicht nur Ausbeuteverbesserungen im niedrigen Prozentbereich erzielten. Es sprechen Hochmut und eine gewisse Geringschätzung aller früheren Kollegen aus der heute modernen Überbetonung „grüner“ Verfahren; Methodiken, die früher mit dem gleichen Prinzipien, wenn auch unter anderem Namen, von unseren Vorgängern betrieben wurden. Dixneuf und Cadierno weisen in ihrem Buch nach, dass gerade die Katalyse in wässrigen Systemen eines der erfolgreichen Grundprinzipien einer nachhaltigen Chemie ist, wozu es nicht der vielen von Anastas und seinen Epigonen genannten anderen Trivialitäten einer so genannten „grünen Chemie“ bedarf.

Boy Cornils
Hofheim am Taunus

DOI: 10.1002/ange.201305528



Metal-Catalyzed Reactions in Water
Herausgegeben von Pierre H. Dixneuf und Victorio Cadierno. Wiley-VCH, Weinheim, 2013. 408 S., geb., 139.00 €, ISBN 978-3527331888