



Photochemically-Generated Intermediates in Synthesis

Vernünftigerweise kann man eine wissenschaftliche Disziplin dann als „reif“ bezeichnen, wenn man die wesentlichen Inhalte nicht mehr zwischen zwei Buchdeckeln unterbringen kann. Was die photochemische Synthese angeht, so ist dieses Kriterium bereits seit einiger Zeit erreicht. Der genaue Zeitpunkt ist naturgemäß schwerlich anzugeben, es gibt jedoch klare Indizien: wenn bekannte Reaktionsprinzipien plötzlich auf breiter Basis synthetische Anwendungen finden ohne dass in jedem Fall eine tiefeschürfende mechanistische Betrachtung angestellt wird. Für die organische Photochemie ist der Einsatz von Arylkationen in der Synthese ein gutes Beispiel. Dass diese hochreaktiven Intermediate bei der Photolyse von Aryldiazoniumverbindungen gebildet werden, ist lange bekannt. Der Einsatz dieser Reaktion sowie der Erzeugung von Arylkationen durch Photolyse der einfacher verfügbaren Halogenarenen ist erst im letzten Jahrzehnt, insbesondere durch die Autoren des hier besprochenen Buches, untersucht worden. Und die seit geraumer Zeit prosperierende Übergangsmetallkatalyse bekommt mit den neuen Anwendungen der photochemischen Redoxkatalyse unerwartet starke Konkurrenz.

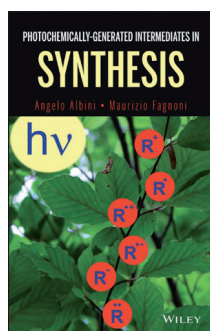
In den letzten Jahren sind mehrere umfangreiche Übersichtswerke zu diesem Thema erschienen, dies bestätigt meine Einschätzung dieser Disziplin als wissenschaftlich reif und prosperierend. Die Autoren des hier vorliegenden Werkes nehmen eine Fokusverschiebung vor und stellen die neueren Entwicklungen auf dem Gebiet der synthetischen Photochemie aus dem Blickwinkel der dabei durchlaufenen Zwischenstufen dar. Dabei werden die elektronisch angeregten Zustände, die am Anfang aller Reaktionen stehen, sowie weitere elektronisch angeregte Intermediate nicht berücksichtigt und somit nur Grundzustände betrachtet, sowohl offenschalige Intermediate wie Radikale, Biradikale und Radikationen als auch geschlossenschalige ionische Zwischenstufen und Carbene. Über 1000 Literaturstellen, davon viele aus dem Zeitraum 2000 bis 2013 belegen die Aktualität der hier beschriebenen Reaktionen und zeugen von einer bemerkenswert detaillierten Arbeit bei dieser Zusammenstellung.

Im ersten und letzten Kapitel stellen die Autoren grundlegende Zusammenhänge und wertvolle Informationen über photochemische Arbeitstechniken (Design und Dimensionierung von Photoreaktoren, Lösungsmiteleinflüsse, etablierte Belichtungssysteme wie Metaldampflampen, Ent-

ladungslampen oder Halogenlampen und neuartige Lichtquellen wie UV-LED, Excimerstrahler oder Solar-Bestrahlungsanlagen) sowie über die grundsätzlichen Methoden zur Erzeugung und Manipulation von Zwischenstufen auf photochemischem Wege (direkte Homo- bzw. Heterolyse, Sensibilisierung, Photokatalyse, photoinduzierter Elektronentransfer) vor. In beiden Kapiteln fehlen allerdings weitergehende Informationen zu Arbeitstechniken für die Bestimmung von Struktur, Energetik und Lebensdauer der gebildeten Intermediate, d.h. statische und zeitauflösende spektroskopische und andere kinetische Methoden. Dies hätte möglicherweise den Rahmen eines Lehrbuchs gesprengt, allerdings wäre eine tabellarische Zusammenstellung typischer Daten für die Eigenschaften der hier besprochenen Intermediate nützlich gewesen, entsprechende Literaturstellen werden jedoch gegeben. Der Titel des Buches könnte hier falsche Erwartungen erwecken.

In den zentralen Kapiteln 2–4 werden photochemische Reaktionen beschrieben, bei denen Kohlenstoff- bzw. Heteroatomradikale, Biradikale oder Radikalpaare durchlaufen werden. Für zahlreiche Beispiele sind diese Annahmen durch spektroskopische Methoden oder durch radikal-spezifische Nachweismethoden gerechtfertigt, es gibt naturgemäß auch hier viele Fälle, die sich durch Analogieschluss ergeben. Kohlenstoffradikale können durch homolytische Spaltung von C-Hal- oder C-H-Bindungen erzeugt werden, durch Decarboxylierung von Carboxyradikalen, durch Denitrogenierung von Azoverbindungen, durch Homolyse von C-S- oder C-Se-Bindungen. Diese Bindungsspaltungen können in seltenen Fällen durch direkte Photolyse ausgelöst werden, sonst müssen Transferradikale erzeugt werden oder, wie im Fall der Barton-Ester, labile N-O-Bindungen als Vorläufermotive eingebaut werden. Alle Methoden, die zu zwei C-Radikalen als Primärprodukte führen wie die Norrish-Typ-I und Norrish-Typ-II-Carbonylreaktionen, werden im Kapitel über Biradikale und Radikalpaare ausgeführt. Diese Einteilung führt zu einer gewissen Fragmentierung ähnlicher Reaktionen über verschiedene Kapitel. Letztlich sind alle Reaktionen einfach verständlich, da die labilen Bindungen eindeutig identifiziert werden und sich der Reaktionsverlauf somit klar darstellen lässt. Biradikale, denen ein eigenes Kapitel gewidmet ist, sind die am intensivsten untersuchten photochemisch erzeugbaren Zwischenstufen, da sie nahezu bei allen lichtinduzierten Cycloadditionen, Cyclisierungen, Umlagerungen oder Atomtransferreaktionen durchlaufen werden, insbesondere, wenn diese Reaktionen aus elektronisch angeregten Triplettzuständen gestartet werden.

Das umfangreichste Kapitel beschäftigt sich mit Radikationen als Zwischenstufen, die zumeist



Photochemically-Generated Intermediates in Synthesis
By Angelo Albini und Maurizio Fagnoni. John Wiley and Sons, Hoboken, 2013.
380 S., geb., 132.00 €. —
ISBN 978-0470915349

durch photoinduzierten Elektronentransfer (PET) erzeugt werden. Die Theorie hinter diesen Prozessen, die Thermodynamik und die Kinetik von PET-Prozessen sowie der Einsatz von PET-Sensibilisatoren und deren limitierenden Eigenschaften (Redoxenergien, Spinzustände, Lebensdauern) werden konsequenterweise hier nicht beschrieben und es wird auf entsprechende Referenzen verwiesen. Die grundlegenden Prozesse für PET-Katalyseprozesse werden durch die bekannten Kreisprozess-Diagramme dargestellt. Um die zum Teil komplexen Reaktionsverläufe zu systematisieren, werden zunächst etablierte und intensiv untersuchte Reaktionstypen wie die Photo-NOCAS oder die photochemische $S_{RN}1$ -Reaktion beschreiben, die zahlreiche Varianten aufweisen. Hiermit sind auch die leistungsfähigsten und zurzeit intensiv bearbeiteten Anwendungen beschrieben: Additionen an/mit π -Systeme(n) und Substitutionen an aromatischen Substraten. Im Folgenden werden zahlreiche aktuelle Syntheseanwendungen vorgestellt, unter anderem auch organokatalytische Versionen, die zu enantioselektiven Additionen

eingesetzt werden können (enantioselektive Photoredoxkatalyse), aromatische Ringschlussreaktionen, aromatische Arylierungen, Alkylierungen und Vinylierungen. Oxidative Heteroatom-initiierte PET-Additionen, Cycloadditionen und Cyclisierungen (unter anderem die synthetisch sehr wertvolle Iminiumionen-Photochemie) schließen dieses Kapitel ab. Die Rolle von Carbokationen und Carbanionen werden in einem Abschnitt zusammen behandelt. Hier sind die Beiträge der Autoren besonders hervorzuheben, die auf diesem Gebiet exzellente Arbeiten publiziert haben.

Zusammengefasst nimmt dieses Buch einen neuen und hochinteressanten Blickwinkel auf das aktuelle Gebiet der organischen Photochemie ein und ist als Motivationshilfe für alle potenziellen Anwender sehr zu empfehlen.

Axel G. Griesbeck

Department Chemie, Universität zu Köln

DOI: 10.1002/ange.201400117