

C-1 Building Blocks in Organic Synthesis

Die selektive Erweiterung einer Molekülstruktur ist eine der größten Herausforderungen, mit denen sich Chemiker in der organischen Synthese konfrontiert sehen. Vor allem die Addition eines Kohlenstoffatoms (C-1) an ein Substrat ist aus verschiedenen Gründen sehr bedeutsam: Zum einen sind C-1-Bausteine in der Regel preisgünstig. Zum anderen kann unter milden Reaktionsbedingungen eine hohe Chemoselektivität erreicht werden, wenn die Addition unter Übergangsmetallkatalyse durchgeführt wird. Zudem stehen vielfältige Methoden zur Verfügung, um C-1-Bausteine, deren Variantenspektrum zugegebenermaßen begrenzt ist, in ein Molekül einzuführen. Aufgrund dieser Faktoren spielt die Addition von C-1-Einheiten nicht nur in der Forschung, sondern auch in der industriellen Produktion von Zwischenstufen und Grundchemikalien eine wichtige Rolle.

Während umfangreiche Übersichtsartikel für bestimmte Methoden der Addition von C-1-Bausteinen bereits publiziert worden sind, existierte bisher keine allgemeine Abhandlung über die am häufigsten angewendeten Additionsverfahren. Mit der zweibändigen Ausgabe *C-1 Building Blocks in Organic Synthesis* ist es ausgezeichnet gelungen, diese Lücke zu schließen. Wie die Aussage „...how one can add a C-1 unit to a certain functional group?“ des Herausgebers zeigt, werden in diesen Bänden, anders als in existierenden Publikationen zum Thema, die C-1-Additionen nicht nach Methoden geordnet, sondern nach der C-1-Verlängerung bestimmter Funktionalitäten. Außerdem werden nur Additionen an Kohlenstoffatome beschrieben, d. h. C-Heteroatom-Verknüpfungen werden nicht behandelt. Band 1 ist den Additionen von C-1-Einheiten an Alkene, Alkine und Carbonylverbindungen gewidmet. In Band 2 wird das Thema auf Alkenierungen, Kreuzkupplungen, Insertionen, Substitutionen und Halogenmethylierungen von verschiedenen funktionalisierten Substraten erweitert. Die von insgesamt 54 Experten verfassten Beiträge spiegeln den aktuellen Stand der Forschung ausgezeichnet wider. Die große Zahl der Autoren bedingt aber auch Unterschiede zwischen den Beiträgen. Während einige Autoren sich auf die Umsetzung an sich konzentrieren, gehen andere auch auf den Reaktionsmechanismus und andere Effekte näher ein. Ob dieser Unterschied nun auf der Informationsfülle in einigen Bereichen oder auf der Freiheit, die den jeweiligen Autoren bei der Abfassung ihres Berichts gestattet wurde, beruht, ist nicht ersichtlich. Alle Kapitel sind jedenfalls sehr gut lesbar. Nur sehr wenige Fehler sind aufgefallen. Die Beiträge enthalten Verweise

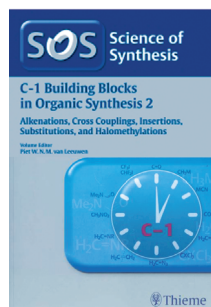
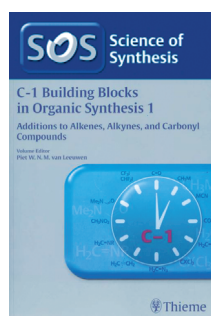
auf Arbeiten bis 2012 und bieten einen guten Überblick über das jeweilige Thema.

Jedes Kapitel beginnt mit einer 1- bis 2-seitigen Einführung. Es folgen klare Beschreibungen von Methoden und Reaktionsbedingungen mit anschaulichen Reaktionsschemata und Tabellen. In allen Beiträgen außer dem über industrielle Hydroformylierungen finden sich detaillierte Angaben über typische Experimente, die fast alle im Millimol-Maßstab durchgeführt werden können. Neben diesen für Laborexperimente sehr nützlichen Details hätten meines Erachtens besonders in den Berichten über industriell genutzte Reaktionen wie Hydroformylierungen, reduktive Carboonylierungen, Hydrocyanierungen usw. auch großtechnische Prozesse näher beschrieben werden können.

Das Thema Hydroformylierung von Alkenen nimmt, unterteilt in fünf Kapitel mit Beiträgen von 13 verschiedenen Autoren, die ersten 200 Seiten des 1. Bands ein. Sehr umfassend werden hier klassische und moderne Hydroformylierungen unter allen Aspekten beschrieben, wobei über verschiedene Klassen von Ausgangsmaterialien, Katalysatoren, asymmetrische und Tandem-Reaktionen, alternative Reaktionsmedien sowie industrielle Anwendungen berichtet wird. Wegen der großen Bedeutung der Hydroformylierung in der Industrie ist dieser Teil bei weitem der umfangreichste in der zweibändigen Ausgabe. Die Hydrocyanierung von Alkenen, eine für die Industrie ebenso wichtige Reaktion, wird in einem nur 30-seitigen Beitrag von M. E. Taichert beschrieben. Dieses deutlich kürzere Kapitel liefert einen präzisen Bericht über die wichtigsten Katalysatoren, Liganden und Reaktionsdetails. Die Herstellung von Adiponitril, der Ausgangsverbindung von 1,6-Nylon, durch Hydrocyanierung von Butadien zieht sich wie ein roter Faden durch diesen ausgezeichneten Beitrag.

Wie der Herausgeber betont, sind die Berichte auf Beschreibungen von C-C-Knüpfungen beschränkt. Folglich finden sich auch nur zwei Kapitel über Additionen von CO_2 . In beiden, von J. Takaya und N. Iwasawa verfassten Beiträgen werden Additionen von CO_2 an acyclische Kohlenwasserstoffe wie Alkene, Alkine, Allene usw. behandelt. Außerdem wird auf die klassische Carboxylierung metallorganischer Verbindungen und entsprechende übergangsmetallkatalysierte Reaktionsvarianten näher eingegangen, wobei Katalysamechanismen und stabile Intermediate wie Metallacyklen beschrieben werden. Anschauliche Schemata und Tabellen runden die Texte ab.

Neben den Kapiteln über die wichtigsten Additionen von C-1-Bausteinen finden sich auch Beiträge über weniger bekannte Additionen. So berichtet H. Ibrahim in seinem 13-seitigen Beitrag in Band 2 über die Ringerweiterung von Aziridin-



C-1 Building Blocks in Organic Synthesis
Science of Synthesis Workbench Edition. Zwei Bände. Herausgegeben von Piet W. N. M. van Leeuwen. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2014, 1168 S., Broschur, 549.00 \$.—ISBN 978-3131765116

derivaten durch Insertion von CO zu vier- bis sechsgliedrigen Lactamen unter Verwendung von metallorganischen Cobalt-, Rhodium- und Palladiumkatalysatoren.

Die beiden vorliegenden Bände bieten einen Überblick über die vielfältigen Methoden, um C-1-Bausteine in Moleküle einzufügen. Keine wichtigen Themen werden ausgelassen. Allerdings hätte der Herausgeber meines Erachtens mehr darauf achten sollen, dass sich die Kapitel hinsichtlich Prägnanz und Breite einheitlicher präsentieren und in jedem Kapitel eine Diskussion des jeweiligen Reaktionsmechanismus vorhanden ist.

C-1 Building Blocks in Organic Synthesis ist sehr empfehlenswert, da die beiden Bände einen breiten und detaillierten Überblick über ein schwer einzugrenzendes Gebiet geben. Das neue Prinzip, die Additionen von C-1-Bausteinen gemäß der Frage „... how one can add a C-1 unit to a certain

functional group?“ zu ordnen, überzeugt. Für die kommenden Jahre steht mit diesen Bänden ein umfassendes Nachschlagewerk zur Verfügung, nicht zuletzt wegen der in jedem Kapitel vorhandenen aktuellen Literaturhinweise. Da die Kapitel auch viele detaillierte Beschreibungen von Experimenten enthalten, können die Bände auch im praktischen Unterricht und in Seminaren verwendet werden. Alle Chemiker, die sich mit Forschung und Entwicklung beschäftigen, sollten auf dieses Werk zugreifen können.

Anders T. Lindhardt

Department of Engineering, Interdisciplinary
Nanoscience Center (iNANO)
Aarhus University (Dänemark)

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201501947

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201501947