



Catalytic Arylation Methods

Das Buch *Catalytic Arylation Methods* von Anthony J. Burke und Carolina Silva Marques unterscheidet sich schon von der Konzeption angenehm von vielen anderen Monographien zu einem bestimmten Thema: Da es nicht aus Beiträgen von vielen Autoren zusammengesetzt ist, sondern von einem Autorenpaar verfasst wurde, liegt ein Werk von durchgängiger Konzeption und Qualität vor. Bereits der Titel erinnert an das ebenfalls bei Wiley-VCH erschienene Buch *Modern Arylation Methods*, herausgegeben von Lutz Ackermann (Göttingen), in dem ebenfalls ein breiter Überblick über moderne Aspekte der Arylierungschemie gegeben wird. Das vorliegende Buch konzentriert sich insbesondere auf wichtige aktuelle Entwicklungen in der Arylierungschemie der letzten Dekade, bindet aber historisch bedeutsame Vorarbeiten ein. Die Autoren nehmen eine Einteilung in unterschiedliche Reaktionstypen vor, in der es jeweils um die Arylierung einer bestimmten funktionellen Gruppe geht, was dem Werk eine übersichtliche Gesamtstruktur in neun Kapiteln verleiht.

Das einleitende Kapitel beschäftigt sich mit den unterschiedlichen, insbesondere Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen, die seit der Verleihung des Nobelpreis für die Entwicklung dieser Verfahren natürlich eine besondere Stellung unter den Arylierungen einnehmen. Dieser Abschnitt schlägt einen Bogen von der Historie und den unterschiedlichen Namensreaktionen bis hin zu jüngsten Entwicklungen und Anwendungen.

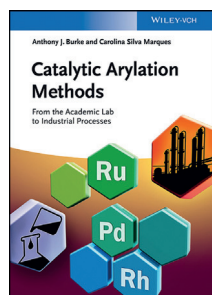
Das darauf folgende verwandte Kapitel beschäftigt sich mit Kupplungen von N-, O- und S-Nucleophilen, wie sie durch die Buchwald-Hartwig-Reaktion zu großer Bedeutung auch im technischen Maßstab gelangt sind, da aromatische Amine ein wichtiges Strukturelement in vielen technisch/pharmazeutisch genutzten Verbindungen darstellen. Thematisch zu diesen beiden Kapiteln passt Kapitel 8 über α -Arylierungen, die mittlerweile ein wichtiges C(sp³)-C(sp²)-Kupplungsverfahren darstellen, insbesondere durch die weite Verbreitung von Carbonylverbindungen. Die Entwicklung dieses Feldes wird anhand der damit einhergehenden Etablierung neuer Katalysatorsysteme eindrucksvoll aufgezeigt.

Kapitel 3 stellt die decarboxylierenden Kupplungen vor, die in den letzten Jahren eine enorme Entwicklung erfahren haben, da Carbonsäurederivate eine sehr vielseitige und dabei einfach handhabbare und leicht zugängliche Stoffklasse sind; zudem ist das entstehende gasförmige CO₂ einfach abzutrennen – zumindest in der Kupplungschemie.

Kapitel 4 beschäftigt sich eingehend mit C-H-Arylierungen, die momentan ein extrem dynamisches und aktives Feld darstellen, ermöglichen sie doch Arylierungen im Sinne einer nachhaltigen Chemie. Neben der C-C-Verknüpfung von zwei ungesättigten Fragmenten unter formaler Wasserstofffreisetzung spielen hier auch Additionen von C_{Aryl}-H-Bindungen an ungesättigte Moleküle, unter anderem unter Bildung von (aromatischen) Ringsystemen, eine bedeutende Rolle. Ein Block von drei Kapiteln beschäftigt sich dann mit verwandten Reaktionen: der konjugierten Addition von Arylnucleophilen an α,β -ungesättigte Molekülfragmente (Kapitel 5), der Arylierung von Iminen, die hoch attraktiv für die Synthese chiraler Amine ist (Kapitel 6), und der Addition von Arylnucleophilen an Carbonylverbindungen, insbesondere Aldehyde und Ketone (Kapitel 7). Letzterer Fall erscheint trivial angesichts der weiten Verbreitung von z.B. Grignard-Reaktionen, der Einsatz von Übergangsmetallkatalyse ermöglicht aber sowohl asymmetrische Synthesen als auch die Verwendung von einfach handhabbaren Nucleophilen wie Arylboronsäuren.

Das letzte Kapitel stellt einen Exoten im Vergleich zu den vorhergehenden Abschnitten dar. Während bislang vor allem die Übertragung von Arylgruppen im Mittelpunkt stand, werden in Kapitel 9 exemplarisch katalytische Cycloadditionen zum De-novo-Aufbau von aromatischen Systemen besprochen. Im Mittelpunkt stehen hier die [2+2+2]-Cycloadditionen und [3+2]-Cycloadditionen („Klick-Reaktionen“), die mittlerweile einen festen Platz im Repertoire des Synthetikers einnehmen und daher unbedingt in ein solches Buch gehören. Insbesondere die [2+2+2]-Cycloadditionen haben sich als strategische Reaktionen beim Aufbau komplexer Strukturen aus einfachen ungesättigten Startkomponenten ihre Meriten verdient.

Wie schon der Untertitel des Buchs besagt, spielt die Diskussion grundlegender neuer Forschungsergebnisse und praktischer Einsatzmöglichkeiten von Arylierungen bei der Synthese von aromatischen Verbindungen, insbesondere für pharmazeutische oder agrochemische Zwecke, durchweg eine Rolle. Dies sorgt für eine hohe Praxisverknüpfung des Buches. Neben den gängig eingesetzten Katalysatoren werden auch solche mit seltener verwendeten oder wenig erforschten relevanten Metallen beschrieben. Ein Bonus sind zudem die ausgewählten experimentellen Vorschriften am Ende eines jeden Kapitels, anhand derer sich der Leser einen Überblick über die praktische Durchführung einer bestimmten Reaktion (ohne sich direkt durch die Zusatzinformationen der Originalarbeiten klicken zu müssen) oder auch Anregungen zur Lösung eigener synthetischer Fragestellungen holen kann. Ungewohnt und als



Catalytic Arylation Methods
From the Academic Lab to Industrial Processes.
Von Anthony J. Burke und Carolina Silva Marques.
Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
528 S., geb., 162.00 €.—
ISBN 978-3527335183

zuweilen etwas leseunfreundlich wird der gelegentliche Druck im Querformat empfunden, der in vielen Fällen wohl auch hätte vermieden werden können. Während die Schemata und Abbildungen im Allgemeinen übersichtlich und informativ gehalten sind, haben sich in einigen wenigen Fällen Fehler bei den abgebildeten Produkten und Katalysatoren eingeschlichen (beispielsweise Schema 1.54 bzw. 9.8).

Anthony J. Burke und Carolina Silva Marques haben mit ihrem Buch einen gelungenen Überblick über aktuelle Entwicklungen bei katalytischen

Arylierungen geschrieben, der sich nicht zu sehr in Details verliert und einen anregenden Einstieg in eine vertiefte Beschäftigung mit dem Themenfeld bietet.

Marko Hapke

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT)
an der Universität Rostock

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201509471

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201509471