



### Cleavage of Carbon-Carbon Single Bonds by Transition Metals

Durch Reaktion von Kohlenstoff-Halogen-Bindungen mit Metallkatalysatoren gebildete metallorganische Zwischenstufen haben die organische Synthese grundlegend beeinflusst. Aktuell verschiebt sich der Schwerpunkt aber auf die Bildung solcher Zwischenstufen durch die Aktivierung vergleichsweise inerte Bindungen; dabei winkt die Entwicklung neuer, umweltverträglicher Synthesestrategien, und in einigen Fällen auch eine Route zu Verbindungen, die auf anderen Wegen schwer zugänglich sind. Auch wenn in dem Buch *Cleavage of Carbon-Carbon Single Bonds by Transition Metals* von Murakami und Chatani bemerkenswerte Fortschritte beschrieben werden, ist die metallkatalysierte Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen als Gebiet nicht so gut ausgearbeitet wie die metallkatalysierte Aktivierung und Funktionalisierung von Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen.

Kinetische und thermodynamische Hindernisse, die diesem unterschiedlichen Entwicklungsstand zugrunde liegen, werden im ersten Kapitel des Buchs erklärt. Erwartungsgemäß haben sich einige Substratklassen (z. B. Verbindungen mit gespannten kleinen Ringen, tertiäre Alkohole sowie acyclische Ketone und Nitrile) herauskristallisiert, bei denen diese Barrieren durch verschiedene Aktivierungsverfahren überwunden werden können (z. B. oxidative Addition,  $\beta$ -Kohlenstoff-Eliminierung und Retroallylierung).

Die Reaktivität von Kleinringverbindungen wird in den beiden darauf folgenden Kapiteln beschrieben, die jeweils nach Substratklassen untergliedert sind. Mit dem Forschungsgebiet weniger gut vertraute Leser könnte die Präsentation in Kapitel 2 streckenweise verwirren. Beispielsweise hätten einige zusätzliche Schemata mit wichtigen Katalysezyklen es erleichtert, die erstaunlichen Umlagerungen von Bicyclo[1.1.0]butanen (Kapitel 2.3) nachzuvollziehen. Andere Unterkapitel (z. B. Kapitel 2.8) zeigen hingegen deutlich mehr Details. Kapitel 3 über Vierringverbindungen ist viel leichter verständlich, weil das Material zu jeder Unterklasse nach Mechanismen geordnet präsentiert wird. Dieses Kapitel deckt allerdings nur Literatur bis 2013 ab, sodass wichtige neue Entwicklungen fehlen.<sup>[1]</sup> Nichtsdestotrotz wird ein gutes Bild von diesem Forschungsfeld vermittelt.

Kapitel 4 zeigt die Anwendung metallkatalysierter Spaltungen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen auf acyclische Substrate, etwa beim Einsatz von Carbonsäuren und tertiären Alkoholen als Reaktionspartner in Kreuzkupplungen.

In Kapitel 5 erfährt man dann, wie die metallkatalysierte Retroallylierung von Allylalkoholen, und ihre Varianten mit Homopropargyl- oder Allenylalkoholen, zur Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungs-bildung herangezogen werden können. Die Reaktionsmechanismen werden im Detail diskutiert, und dreidimensionale Diagramme sowie zahlreiche Schemata machen diese für Studenten wie erfahrene Forscher gleichermaßen gut verständlich.

Die metallkatalysierte Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen in Ketonen und Nitrilen und ihre Anwendung in der Synthese werden in Kapitel 6 diskutiert. Die Gründe für die inhärente Reaktivität dieser Substrate sind in der Einleitung zu diesem Kapitel gut erklärt.

Das vorletzte Kapitel fasst die Reaktionen diverser Substrate zusammen, darunter auch einige Beispiele für die metallkatalysierte Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen. Möglicherweise hätten Kreuzkupplungen ausgelöst durch metallkatalysierte Decarbonylierung von Aldehyden bereits in Kapitel 4 behandelt werden können, und möglicherweise hätten Decarbonylierungen unter Bildung von Heterocyclen<sup>[2]</sup> in diesem Kapitel (oder anderswo im Buch) eine ausführlichere Diskussion verdient gehabt. Die wenigen Ringvergrößerungen von Cyclopentan-Derivaten hätte man darüber hinaus Kapitel 3 zuschlagen können, weil die Studien mit Ergebnissen für Cyclobutan-Derivate verglichen werden.

Metallkatalysierte Spaltungen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen können große Vorteile in Totalsynthesen bringen. Dies wird im abschließenden Kapitel des Buchs angesprochen, das organischen Synthesechemikern aller Stufen die Möglichkeiten der zuvor vorgestellten Methoden vor Augen führen soll.

Bei der metallkatalysierten Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen sind noch viele Fragen offen. Für eine verbreitete Anwendung der Methoden gilt es, das Substratspektrum zu vergrößern, die Verträglichkeit mit verschiedenen funktionellen Gruppen zu verbessern und die erforderlichen Katalysatormengen zu verringern. Dieses Buch gibt einen guten Überblick eines Teilgebiets der homogenen Katalyse, das eine neue Forschergeneration inspirieren sollte.

Christophe Aïssa

Department of Chemistry

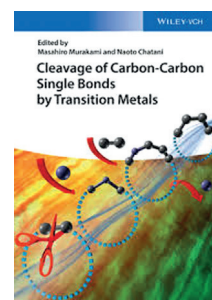
University of Liverpool (Großbritannien)

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201604142

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201604142

[1] L. Souillart, N. Cramer, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9410.

[2] T. Kurahashi, S. Matsubara, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1703.



Cleavage of Carbon-Carbon  
Single Bonds by Transition  
Metals

Herausgegeben von Masha-  
hiro Murakami und Naoto  
Chatani. Wiley-VCH, Wein-  
heim, 2015. 296 S., geb.,  
135.00 €, ISBN 978-  
3527336326