



Science of Synthesis.



(Houben-Weyl, Methods of Molecular Transformations). Category 1: Organometallics, Volume 4: Compounds of Group 15 (As, Sb, Bi) and Silicon Compounds. Herausgegeben von Ian

Fleming. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 2002. XLVI + 1120 S., geb. 1750.00 €.— ISBN 3-13-112171-8

Der hier besprochene Band ist Bestandteil der neuen Reihe „Organometallics“ (Category 1) im Houben-Weyl-Gesamtwerk mit insgesamt 8 projektierten Bänden. Die Themenzusammensetzung von Band 4 ist heterogen, da die elementorganischen Verbindungen der schweren Pnicogene (Pentete) As, Sb, Bi mit denen des Siliciums kaum erkennbare Gemeinsamkeiten haben. Die Zusammenlegung der Kapitel in einem Band ist also wohl unter anderen Gesichtspunkten erfolgt.

Im Vorwort stellt der Herausgeber des Bandes fest, dass die Anordnung der Gebiete und die Organisation des Materials von den für die ganze Serie gültigen Regeln bestimmt sind, die zwar für sich genommen bewundernswert logisch seien, aber trotzdem nicht notwendigerweise das Grundmuster der Chemie der betroffenen Elemente erkennen lassen (frei übersetzt für: „Although admirably logical in itself, it (the rule) is not designed to reveal underlying patterns in the chemistry of the four elements“.)

Wenn man, von diesem etwas rätselhaften Vorspann gewarnt, beginnt,

das Werk zu „benützen“, so stellt man zunächst fest, dass die wegen des geringen Umfangs überschaubaren Kapitel über organische Arsen-, Antimon- und Bismutverbindungen im Aufbau nicht problematisch sind. Für den Hauptteil des Bandes, die Organosiliciumverbindungen, trifft dies dagegen nicht in gleicher Weise zu, wofür später Beispiele gegeben werden.

Der Rezensent steht mit seiner Meinung sicher nicht alleine, wenn er einen Houben-Weyl-Band primär als Nachschlagewerk versteht, in dem man für ein präparatives Problem rasch die am besten geeigneten Lösungsvorschläge finden möchte. Dies gilt für die Nacharbeitung bereits etablierter Synthesen ebenso wie für neue Zielverbindungen, für die man kritisch ausgewählte Synthesevarianten angeboten sehen möchte. Dazu braucht der Band eine Gliederung des Stoffes nach einem sofort offensichtlichen System und ein gutes Stichwortverzeichnis. Für As, Sb und Bi ist prinzipiell beides vorhanden. Stichproben zeigen, dass präparative Methoden für Prototypen aller wichtiger organischer Verbindungen dieser Elemente schnell zu finden sind und das Angebot an Synthesemethoden größtenteils aktuell und kompetent zusammengestellt ist. Die drei verschiedenen Autoren setzen jedoch unterschiedliche Gewichte, so dass bei einem Element bestimmte Stoffklassen stärker berücksichtigt werden als die Analoga bei den anderen Elementen. Hier zeigen sich klare Nachteile gegenüber den klassischen Gmelin-Bänden mit ihrem absoluten Anspruch auf Vollständigkeit oder gegenüber den durchaus vorhandenen aktuellen Monographien der Arsen-, Antimon- und Bismut-Chemie. Der Verweis auf die frühere Houben-Weyl-Serie (hier Band 13/8) ist nicht nur unbequem, sondern hilft auch nur bedingt weiter, da dort naturgemäß nur ältere Literatur zu finden ist.

Insgesamt hat der Rezensent den Eindruck, dass die drei Kapitel (As, Sb, Bi) angesichts der Fülle des aktuellen Materials mit insgesamt 116 Seiten doch etwas zu knapp geraten sind. Die hochaktuelle Stereochemie der inversionsstabilen chiralen tertiären Arsine wird völlig ignoriert. (Wie stelle ich ein enantiomerenreines tertiäres Arsin her?). In der Systematik fehlen die

Aromatenkomplexe der Arsen-, Antimon- und Bismuthalogenide (Menshutkin-Komplexe).

Die Synthese und Transformation von organischen Siliciumverbindungen werden auf 850 Seiten in 42 Kapiteln (Subklassen) von fast 50 verschiedenen Autoren behandelt. Das Ordnungsprinzip dieser Einzelbeiträge ist nicht klar, aber über die Inhaltsübersicht oder das Stichwortverzeichnis lässt sich das meiste finden, wenn ein Gebiet überhaupt in einem Kapitel behandelt wird. Es bleibt offen, ob hier eine umfassende Behandlung der Synthesen von und mit Organosiliciumverbindungen angestrebt wurde oder nicht. Der Rezensent vermisste vor allem ein Kapitel über Organosiloxane, die mit Abstand bedeutendste Substanzklasse der Organosiliciumchemie. Siloxane sind nämlich nicht nur die Grundstoffe der Silicone, sondern auch wichtige Reagentien. Außerdem sucht man vergeblich z. B. nach den Silylverbindungen der Ylide des Phosphors, Arsens und Schwefels, die erhebliche präparative Bedeutung haben. Im allgemein nicht wirklich zuverlässigen Stichwortverzeichnis sind nur die Arsonium-Ylide aufgeführt. Der Leser findet hier z. B. keinen Hinweis auf Diazosilylalkane (oder Silyldiazomethane), obwohl im Kapitel 4.4.26 diese Stoffklasse behandelt wird. Für ein Stichwortverzeichnis mit fast 2000 Stichworten sind solche Lücken erstaunlich.

Die größeren Kapitel zur Organosiliciumchemie sind überwiegend von hoher Qualität und bieten nach nützlichen Einleitungen die gesuchte Information in kompetent aufbereiteter Form an. Kleinere Kapitel werden dagegen zuweilen dem Anspruch nicht gerecht: Die Chemie der Silylacetylene (Silylalkine, Alkynylsilane) kann man nicht auf weniger als 8 Seiten und mit nur 42 Literaturzitate darstellen. Ein Verweis am Anfang des Kapitels auf die *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, ein Buch eines anderen Verlags, als Angebot für weiteres Studium entbehrt nicht der Ironie.

Der Wert und die Stärken des hier besprochenen Bandes liegen zweifellos in den Kapiteln über Substanzklassen, in denen Silicium die Affinität funktioneller Gruppen in spezifischer Weise modifiziert (Silylenolether; Silylacetamide; Silylazide, Silylcyanide und Silylperoxi-

de; Acyl-, Vinyl-, Allyl-, Propargyl- und Haloalkylsilane usw.). Dieser Aspekt ist vom Herausgeber in der Einleitung knapp, aber überzeugend herausgestellt worden (Seite 3–9). Durch die neuen siliciumhaltigen Reagentien wurde das synthetische Rüstzeug der Organischen Chemie enorm bereichert, und diese Entwicklung spiegelt der neue Houben-Weyl-Band bestens wieder. Die gute graphische Darstellung erleichtert den Überblick auch über komplexere Synthesen. In den meisten Fällen werden die zur Auswahl stehenden Möglichkeiten einander gegenübergestellt, was für die Erarbeitung einer Synthesestrategie von großem Vorteil ist.

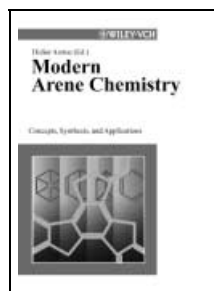
Als Nachschlagewerk für Standardpräparationen bestimmter Organosiliciumverbindungen ist das Werk dagegen weniger geeignet, denn die gesuchte Information ist oft nur mühsam oder gar nicht zu finden. Hierfür gibt es bessere Quellen.

Die technische Qualität des Bandes ist vorzüglich und der Text ist fast fehlerfrei. Der Rezensent musste es allerdings hinnehmen, dass sein Name viermal richtig und fünfmal falsch geschrieben wurde.

Hubert Schmidbaur

Anorganisch-Chemisches Institut
der Technischen Universität München

Modern Arene Chemistry.



Herausgegeben von *Didier Astruc*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002. 617 S., geb. 169.00 €. — ISBN 3-527-30489-4

Schon vor knapp 150 Jahren hat Perkin mit den Umsetzungen von Anilin und anderen aromatischen Verbindungen mehr Farbe in das tägliche Leben gebracht. Kann es nach so langer Zeit in einem traditionellen Gebiet der Chemie noch neuere Entwicklungen geben? In

diesem Buch werden dem Leser einige vorgestellt!

Die Monographie beschäftigt sich sowohl mit modernen Transformationen an Arenen als auch mit materialwissenschaftlichen Eigenschaften delocalisierter π -Systeme. Damit deckt es natürlich nur einen Teil der Forschungsarbeiten ab. D. Astruc hat zahlreiche namhafte Wissenschaftler dazu bewegen können, einen Beitrag für dieses Buch zu verfassen, in dem die Fortschritte der letzten beiden Jahrzehnte zusammengefasst sind. Aus der Anordnung der 16 Kapitel ist es allerdings schwierig, ein Konzept für die Gliederung des Werkes herauszulesen.

Nach einem kurzen, aber sehr interessanten Abriss der Geschichte aromatischer Verbindungen wird im ersten Beitrag über die Aldol-Trimerisierung von cyclischen Ketonen zu symmetrisch substituierten Benzolen berichtet. Im anschließenden Kapitel werden mehrfach ungesättigte polycyclische Verbindungen behandelt. Dabei werden neben den aromatischen vor allem antiaromatischen Strukturen vorgestellt.

Die beiden folgenden Übersichten beschäftigen sich mit palladiumkatalysierten Arylierungen. Zunächst beschreibt A. Suzuki die nach ihm benannte Reaktion. Er gibt einen umfassenden Überblick, der nach den verwendeten Substraten geordnet ist. Die gut ausgewählten Beispiele aus der Naturstoffsynthese unterstreichen die Leistungsfähigkeit dieser Reaktion. Leider werden die verwandten Kupplungsreaktionen nach Stille oder Kumada-Negishi in diesem Buch nicht berücksichtigt, obwohl sich diese thematisch anschließen sollten. Der Aufsatz über die Arylierung von Amininen ist gut gelungen, findet sich jedoch in sehr ähnlicher Form vom gleichen Autor (J. F. Hartwig) oder von S. L. Buchwald in anderen aktuellen Monographien.

Kurz, aber prägnant wird ein in einem weiteren Beitrag über neue Methoden zum Aufbau von aromatischen Verbindungen aus Dreifachbindungssystemen berichtet. Zwei Artikel über Acetylenverbrückte aromatische Verbindungen schließen sich an. Die aromatischen Struktureinheiten haben in diesen Substanzen eine stabilisierende Funktion. Sowohl die Ausführungen von F. Dieckerich als auch die von H. F. Bunz

führen auf eine materialwissenschaftliche Anwendung hin.

Den Schwerpunkt dieses Werkes bilden die vier Kapitel über Metall-Aren-Komplexe, deren Abfolge jedoch abrupt durch einen sehr aktuellen Beitrag über dirigierte *ortho*-Metallierung unterbrochen wird. Zunächst steht die Dötz-Reaktion im Mittelpunkt des Interesses. Dieser Beitrag wurde vom Erfinder der Reaktion selbst verfasst. Ein Exkurs über Osmium- und Rhenium-vermittelte selektive Dearomatisierung schließt sich an. Nach dem Kapitel über die nucleophile Substitution an Chrom-Aren-Komplexen folgt ein Beitrag von D. Astruc über entsprechende Reaktionen an Cyclopentadienyleisen-Aren-Komplexen. Im 13. Kapitel werden die Einflüsse des „Charge-Transfers“ auf die Struktur und Reaktivität von aromatischen Verbindungen diskutiert. Da in diesem Abschnitt die theoretischen Grundlagen für ein tieferes Verständnis von vielen der übrigen Kapitel vermittelt werden, sollte er am Anfang des Buches seinen Platz finden. Die beiden folgenden Beiträge haben die oxidative Umsetzung von elektronenreichen aromatischen Verbindungen zum Thema. Sowohl die oxidative Aromatenkupplung als auch die thematisch verwandte Transformation von Phenolen in die entsprechenden Chinole bzw. Chinolether werden umfassend behandelt. Den Abschluss des Buches bildet ein Beitrag über Rotaxan-basierte supramolekulare Maschinen und Schalter. In diesem Themengebiet werden die aromatischen Verbindungen wegen ihrer Fähigkeit zu ausgeprägten π - π -Wechselwirkungen lediglich als Bauelement benutzt. Auch diese Übersicht ist in ähnlicher Form in anderen Monographien bereits enthalten.

Die einzelnen Kapitel sind klar strukturiert, die Themen werden umfassend dargestellt. Den meisten Abhandlungen kommt ein Lehrbuchcharakter zu. Wenngleich eine solche Monographie natürlich nicht alle Themengebiete beinhalten kann, fehlen doch einige wichtige Methoden zum Aufbau von aromatischen Gerüsten, z. B. die Boger-Reaktion.

Das vorliegende Buch wurde sorgfältig angefertigt. Die Anzahl der Fehler im Text und den Zeichnungen bewegt sich in einem erträglichen Rahmen.