



Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry Toward Heterocycles and Natural Products



Herausgegeben von **Albert Padwa** und **William H. Pearson**. John Wiley & Sons, Hoboken 2003. 940 S., Broschur, 69.95 £.— ISBN 0-471-28061-5

Die Chemie der 1,3-dipolaren Cycloadditionen und ihre Anwendung in organischen Synthesen wurden erstmals in dem von Albert Padwa 1984 herausgegebenen Werk *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry – General Heterocyclic Chemistry Series* beschrieben. Inzwischen hat man gerade bei den Anwendungen der 1,3-dipolaren Cycloadditionen in organischen Synthesen bedeutende Fortschritte erzielt: Bestehende Methoden wurden modifiziert, neue Anwendungen wurden entwickelt. Das vorliegende Buch, der 59. Band der Reihe „The Chemistry of Heterocyclic Compounds“, behandelt die nützlichen Anwendungen von 1,3-dipolaren Cycloadditionen in der organischen Synthese, wobei in erster Linie die Entwicklungen auf diesem Gebiet nach 1984 berücksichtigt werden.

In Kapitel 1 werden 1,3-dipolare Cycloadditionen mit Nitronen vorgestellt. Ihr Einsatz in Synthesen von Naturstoffen wie Nucleosiden, Lactamen, Chinolizidinen, Indolizidinen, Pyrrolizinen, Peptiden, Aminosäuren und Kohlenhydraten wird detailliert beschrieben. Außerdem werden in einem

Abschnitt über die Synthese von Isoxazolidinen die bedeutendsten Veröffentlichungen über eine neuartige Nitron-Cycloadditionsreaktion zusammenfasst.

Das 2. Kapitel ist in vier Abschnitte unterteilt, in denen die Struktur, die allgemeine Reaktivität, die Herstellung und die Reaktion von Nitronaten behandelt werden. Zunächst werden physikalische, strukturelle und spektroskopische Eigenschaften der Nitronate vorgestellt. Im nächsten Abschnitt wird auf den Mechanismus der dipolaren Cycloaddition mit Nitronaten sowie die Regio- und Stereoselektivität dieser Reaktion näher eingegangen. Anschließend werden die Herstellung, Reaktion und nachfolgende Funktionalisierung von Silyl- und Alkylnitronaten beschrieben. Der Einsatz der dipolaren Cycloaddition mit Nitronaten in der kombinatorischen Synthese und Naturstoffsynthese sowie die Selektivität chiraler Nitronate werden ebenfalls erörtert.

Die wichtigsten Entwicklungen in der Chemie der Azomethin-Ylide seit 1984 werden in Kapitel 3 präsentiert. Im Einzelnen wird über die Siliciumbasierte Herstellung von Azomethin-Yliden und alternative Generierungsmethoden, asymmetrische Reaktionen unter Verwendung von chiralen Dipolarophilen und chiralen Yliden, intramolekulare Cycloadditionen und Metallvermittelte Reaktionen berichtet.

Kapitel 4 ist den Carbonyl-Yliden gewidmet. Der Beschreibung neuer Herstellungsverfahren und der Reaktivität von Carbonyl-Yliden folgt ein Überblick über deren Verwendungen in der organischen Synthese. Tandemverfahren wie die Carbonyl-Ylid-Bildung/1,3-dipolare Cycloaddition mit intramolekularer Carbenoid-Carbonyl-Cyclisierung von Diazocarbonylverbindungen werden eingehend besprochen.

Im folgenden Kapitel werden Herstellungsmethoden und Reaktionen von Thiocarbonyl-Yliden, unterteilt in intra- und intermolekulare Prozesse, beschrieben. Über Anwendungen dieser Ylide in Synthesen von Heterocyclen wird anhand mehrerer Beispiele berichtet.

Kapitel 6 über Nitril-Oxide ist mit 112 Seiten das längste. Die Verwendungsmöglichkeiten von Nitril-Oxiden in der organischen Synthese haben in den letzten Jahrzehnten stetig zugenommen. Die Fortschritte auf dem Gebiet

der Nitril-Oxid-Cycloadditionen und Anwendungen dieser Cycloadditionen in Synthesen werden in diesem Abschnitt beschrieben.

In Kapitel 7 werden die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften, Erzeugung, [3+2]-Cycloadditionen und Elektrocyclisierungsreaktionen mit Nitril-Yliden und Nitril-Iminen vorgestellt. Reaktionen dieser Verbindungen mit Nucleophilen werden ebenfalls präsentiert.

Ein Bericht über Cycloadditionsreaktionen von Diazoalkanen mit einer Reihe von Dipolarophilen folgt in Kapitel 8. Die Diskussion zur Theorie, zum Mechanismus und zur Kinetik der 1,3-dipolaren Cycloadditionen hält sich in Grenzen. Vielmehr werden die bedeutendsten Entwicklungen einschließlich der Synthesen neuer heterocyclischer Systeme und bekannter Heterocyclen wie Pyrazole und Pyrazoline mit neuartigen Funktionalitäten sowie stereoselektiver Cycloadditionen beschrieben.

In Kapitel 9 berichten die Autoren über wichtige 1,3-dipolare Cycloadditionen mit Aziden aus der Zeit von 1984 bis 2000. Neben Synthesen von Heterocyclen werden auch solche von komplexen Naturstoffen und Zwischenprodukten besprochen.

Synthesen und Cycloadditionen von mesoionischen Ringsystemen stehen im Kapitel 10 im Mittelpunkt. Vor allem die Anwendungen von 1,3-dipolaren Cycloadditionen mesoionischer Heterocyclen wie Münchnone (1,3-Oxazolium-5-olate) und Isomünchnone (1,3-Oxazolium-4-olate) in Synthesen werden dargestellt.

Der Effekt „externer“ Reagentien auf 1,3-dipolare Cycloadditionen mit Azomethin-Yliden, Nitril-Oxiden und Nitronen wird in Kapitel 11 diskutiert. Der Einsatz solcher Additive zur Steuerung der Stereo-, Regio- und Enantioselectivität von 1,3-dipolaren Cycloadditionen ist ein relativ neues, aber vielversprechendes Forschungsgebiet.

Einiges über asymmetrische Cycloadditionen von 1,3-Dipolen erfährt der Leser in Kapitel 12. Dieses Gebiet ist allerdings zu groß, als dass es umfassend in diesem Kapitel abgehandelt werden kann. Deshalb präsentieren die Autoren nur einige Beispiele, insbesondere metallkatalysierte Reaktionen, die sie im Hinblick auf Wichtigkeit und auf

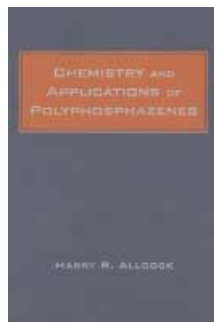
Ergänzung bereits erschienener Monographien ausgewählt haben.

Dieses Buch bietet einen hervorragenden Überblick über die Anwendungen von 1,3-dipolaren-Cycloadditionen in der Synthese ab dem Jahr 1984. Dass inhaltliche Wiederholungen bei der Beschreibung Metall-vermittelter Cycloadditionen auftreten und einige Druckfehler aufgefallen sind, fällt nicht ins Gewicht. Die Kapitel, die mit zahlreichen Literaturverweisen versehen sind, sind kompetent verfasst und lesenswert. Die Anschaffung dieses Werks ist nicht nur allen naturwissenschaftlichen Bibliotheken, sondern auch Forschern sehr zu empfehlen, die sich mit 1,3-dipolaren Cycloadditionen beschäftigen und/oder diese Reaktionen für Synthesen von Heterocyclen und Naturstoffen nutzen wollen.

Hiroyuki Suga
Shinshu University
Wakasato, Nagano (Japan)

DOI: 10.1002/ange.200385992

Chemistry and Applications of Polyphosphazenes



Von Harry R. Allcock. Wiley-Interscience, New York 2003. 725 S., geb., 379.00 €.—ISBN 0-471-44371-9

Die Polyphosphazene sind eine einzigartige Klasse von anorganischen Polymeren, deren Grundgerüst aus Phosphor- und Stickstoffatomen in alternierender Folge besteht. Zum ersten Mal wurde „anorganischer Gummi“, $[\text{NPCL}_2]_n$, im 19. Jahrhundert in einer Arbeit von Stokes erwähnt, wodurch er zu den ersten synthetischen Makromolekülen zu zählen ist. Heute, mehr als 100 Jahre nach dieser ersten Erwähnung, haben sich Phosphazene-basierte Materialien zu einem eigenständigen

Forschungsgebiet entwickelt, das ständig wächst. Das vorliegende Buch bietet einen umfassenden Überblick über den aktuellen Stand der Forschungen über diese faszinierenden Materialien, die mit Siliconen um die Rolle der wichtigsten anorganischen Polymere konkurrieren. Der Autor, Professor Harry R. Allcock, ist eine weltweit anerkannte Kapazität in der Phosphazenenchemie und hat bedeutende Pionierarbeit auf diesem Gebiet geleistet. Er stellt fest, dass „because of the enormous breadth of the field, no single volume can cover the entire subject in detail“. Mit diesem Buch ist es ihm fast gelungen, diese Aussage zu widerlegen.

Chemistry and Applications of Polyphosphazenes ist eine willkommene Bereicherung der Bibliotheken von Forschern, die sich mit Hauptgruppenelementen oder Polymerchemie beschäftigen. Es ist das erste Buch, das ausschließlich höheren Phosphazene-Polymeren gewidmet ist. Das Werk ist übersichtlich in drei Hauptabschnitte mit jeweils mehreren Kapiteln eingeteilt, die spezielle Themen der Phosphazenenchemie behandeln. Jedes Kapitel verfügt über eine umfangreiche Liste von Literaturverweisen, deren Gesamtzahl mehr als 1000 beträgt. Ein ausgezeichnetes Stichwort- und Inhaltsverzeichnis erlaubt das schnelle Auffinden interessierender Themen.

Der erste, einleitende Abschnitt enthält Informationen zur Nomenklatur und eine allgemeine Übersicht über die Herstellungsmethoden. Außerdem wird die Idee, molekulare Spezies als Modelle für Polymere zu verwenden, vorgestellt. Im zweiten Abschnitt wird auf die Synthesemethoden für Polyphosphazene genauer eingegangen. Unter anderem sind hier Kapitel über die Synthese von cyclischen Trimeren (z.B. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$), die thermische Ringöffnungspolymerisation und die aktuellen aufregenden Fortschritte auf dem Gebiet der Kondensationspolymerisationen zu finden. Die makromolekulare Substitution, bisher nur bei Polyphosphazenen zu beobachten, wird detailliert beschrieben. Des Weiteren wird über die Versuche berichtet, Cyclophosphazene enthaltende Polymere und organische Phosphazene-Hybridpolymere herzustellen. Die bemerkenswerten Eigenschaften von Polyphosphazenen werden im

dritten Abschnitt des Buchs behandelt. Potenzielle Anwendungen werden in Kapiteln über Biomaterialien, Membranen, polymere Festelektrolyte, optische Polymere und Elastomere diskutiert. Dass Polyphosphazene zur Zahnbehandlung, für Kraftstoffleitungen und feuerhemmende Materialien verwendet werden, unterstreicht ihre Vielseitigkeit. Immer wieder weist der Autor darauf hin, wie sich die Materialeigenschaften durch Modifizierung der Seitenketten und Vernetzung gezielt verändern lassen.

Die interessanten Bindungsverhältnisse in den Phosphazenen und Polyphosphazenen hätten intensiver erörtert werden können. Die Rolle der d-Orbitale bei der Bildung des „P=N“-Skeletts der Polyphosphazene ist noch immer Gegenstand von Diskussionen; deshalb ist es unglücklich, dieses Thema auf nur weniger als zehn Seiten, verteilt über zwei Kapitel, abzuhandeln. Es wäre angemessener gewesen, die verschiedenen Bindungstheorien in einem separaten Kapitel vorzustellen.

Das Buch enthält zahlreiche Reproduktionen von Schwarzweißfotos und ausgezeichnete Graphiken. Allerdings hätte durch Verwendung von Farbe, besonders im Abschnitt über Anwendungen, die Qualität des Layouts noch gesteigert werden können. Vom Standpunkt des Praktikers aus gesehen, ist die Aufnahme von mit „Experimental Considerations“ überschriebenen Passagen sehr zu begrüßen. Die ausführliche Beschreibung der Verfahren und die bildliche Darstellung des Experimentaufbaus ist nicht nur für Forscher sehr nützlich, sondern auch für die Planung und Durchführung von Praktika für Studierende.

Harry R. Allcock hat eine hervorragende und hochwillkommene Monographie über ein faszinierendes Gebiet verfasst, in dem sich anorganische Chemie und Polymerchemie treffen. Ohne jegliche Einschränkung ist diese Lektüre jedem Interessierten zu empfehlen.

Derek P. Gates
Department of Chemistry
University of British Columbia, Vancouver (Kanada)