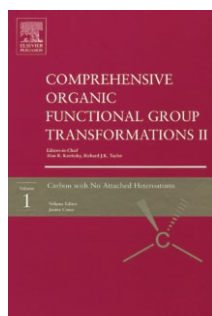




## Comprehensive Organic Functional Group Transformations II



6+1 Bde. Herausgegeben von Alan R. Katritzky und Richard J. K. Taylor. Elsevier Science, Amsterdam 2005. 8878 S., geb., 5145.00 €.—ISBN 0-08-044256-0

*Comprehensive Organic Functional Group Transformations* hat sich das Ziel gesetzt, das riesige Gebiet der Einführung und Umwandlung funktioneller Gruppen anhand eines einfachen, dennoch rigorosen Ordnungssystems Synthesechemikern, die in allen Bereichen der präparativen organischen Chemie arbeiten, zugänglich zu machen. Die erste Auflage erschien im Jahre 1995, die vorliegenden sieben Folgebände belegen – bei exakt gleicher Gliederung – die im letzten Jahrzehnt erzielten Fortschritte.

Band 1 widmet sich den Methoden zum Aufbau von C-H- und C-C-Bindungen. Hierbei geht es natürlich einerseits um die Gliederung zahlloser Einzelbeobachtungen und eines sehr umfangreichen Datenmaterials, das gerade im letzten Jahrzehnt stark zugenommen hat. Aber andererseits werden diese Transformationen auch in einem größeren Rahmen diskutiert, d.h., es wird nicht nur darüber berichtet, wie eine bestimmte C-X-Bindung durch eine C-H- oder C-C-Bindung ersetzt wird, sondern auch wie sich die Konfiguration auf diese Prozesse auswirkt, welchen Einfluss entfernte stehende

Substituenten oder das Lösungsmittel ausüben etc.

In sich ist dieser Band in drei große Unterabschnitte gegliedert: Teil 1 beschreibt die Herstellung vierfach koordinierter Kohlenstoffsysteme durch Reduktion von Bindungen an Heteroatomen oder durch Addition an C-C-Doppelbindungen. Teil 2 stellt Methoden zur Herstellung von C-C-Doppelbindungen vor, gleichgültig wie diese substituiert sind und welcher Reaktionstyp zum Einsatz kommt (Additionen, Eliminierungen, Kondensationen, pericyclische und andere Umlagerungen etc.). Der große Umfang dieses Teils erklärt sich auch damit, dass er die Reaktionen von Kohlenstoff-zentrierten Anionen, Kationen und Radikalen einschließt, ein Gebiet, auf dem sich in den letzten Jahren sehr vieles getan hat. Auch Teil 3, der sich den Allenen, Cumulen und Alkinen widmet, zeigt sehr schön, dass diesen ungesättigten Systemen, die lange eher als Kuriosa in der Synthesechemie galten, mittlerweile eine große praktische Bedeutung zukommt, wobei auch hier das reaktive Verhalten entsprechender Ionen, Radikale und Carbene berücksichtigt wird.

In Band 2 werden Transformationen beschrieben, die zu Kohlenstoffatomen führen, an die ein Heteroatom mit einer Einfachbindung gebunden ist. Dass dieser Band – neben Band 1 – der umfangreichste der gesamten Serie ist, überrascht nicht, werden hier doch einige der wichtigsten funktionellen Gruppen der organischen Chemie vorgestellt (u.a. Alkohole, Amine). Die Einzelkapitel beginnen immer auf der rechten Seite des Periodensystems und gehen dann zunächst sukzessive zu den Metallen und anschließend zu den ungesättigten Substituenten über. Man beginnt also mit den Alkylhalogeniden und endet zunächst bei den Alkylmetallverbindungen, springt dann zu den Vinylderivaten zurück und überstreicht schließlich das Gebiet der Arylhalogenderivate bis zu den Arylmetallen. Während Radikale und Ionen, die durch Heteroatome stabilisiert werden, eine eher bescheidene Rolle in der Synthesechemie spielen, ist das Gebiet der Alkynylhalogenverbindungen und Alkylchalkogenide in den letzten Jahren kräftig gewachsen.

Band 3 umfasst funktionelle Gruppen mit einem über eine Mehrfachbindung an Kohlenstoff gebundenen Heteroatom. Der erste und umfangreichste Teil befasst sich mit dreifach koordinierten Kohlenstofffunktionen der Form  $R_2C=Y$ . Zunächst werden Aldehyde und Ketone in sechs Kapiteln abgehandelt, wobei den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten und den Arylverbindungen jeweils eigene Kapitel gewidmet sind. Die allgemeinen Kapitel sind anfangs nach Ausgangsverbindungen, im Folgenden nach weiteren im Molekül enthaltenen funktionellen Gruppen strukturiert. Die Literatur der Jahre 1995–2003 wird breit abgedeckt, wobei sowohl neue Beispiele bekannter Methoden als auch neue Reagentien und Anwendungen vorgestellt werden. Ein umfangreiches Arsenal sowohl klassischer als auch metall-, organo- und enzymkatalysierter Reaktionen wird aufgezeigt. Zudem findet man moderne Anwendungen der asymmetrischen Katalyse, neuer und klassischer chiraler Auxiliare und der Festphasensynthese. Einige ungewöhnliche Verfahren wie die Ruthenium-katalysierte Propargylsubstitution mit Dialkylketonen sind ebenfalls vertreten. Es folgt ein Kapitel über Carbonyl-Ylide und -oxide, die als Intermediate in einer Vielzahl neuer Reaktionen Anwendung finden. Ein Schwerpunkt liegt auf der Interaktion von Carbonylgruppen mit in situ erzeugten Carbenen, wodurch neue Zugänge zu komplexen sauerstoffhaltigen cyclischen Verbindungen eröffnet werden. Kapitel 8 und 9 befassen sich mit Thio-, Seleno- und Telluroaldehyden und -ketonen. Es werden die überwiegend nach klassischen Methoden hergestellten neuen Vertreter dieser Substanzklassen sowie die Anwendung der instabilen Thio-, Seleno- und Telluroaldehyde in Cycloadditionen aufgeführt. Die folgenden drei Kapitel sind Iminen, Oximen, Hydrazonen und ihren Heteroanaloge gewidmet. Es wird ein umfassender und gut strukturierter Überblick über neue Vertreter dieser Substanzklassen und ihre Synthesen geboten. Allerdings sind einerseits Umwandlungen der Imine aufgeführt, die eher in den Kapiteln über die jeweiligen Reaktionsprodukte zu vermuten wären (wie asymmetrische Hydrierungen), andererseits sucht man einige wesentliche neue Synthesemethoden

wie die vielfältigen in jüngerer Zeit entwickelten Hydroaminierungen von Alkinen vergeblich. Zudem überschneiden sich einige Unterkapitel über N-Heteroatom-substituierte Oxim- oder Hydrazon-Analoga. Neben der Aufführung neuer Substrate für überwiegend klassische Herstellungsmethoden wird auf die Reaktivität von Phosphanen gegenüber aktivierten Mehrfachbindungen genauer eingegangen. Das letzte Kapitel des ersten Teils widmet sich Funktionen mit doppelt gebundenen Metallatomen. Die rasante Entwicklung der metallorganischen Chemie in diesem Bereich führt dazu, dass hier nur eine Auswahl geboten werden kann. Es sind jedoch einige sehr gute Beispiele für Übergangsmetall-Carbenkomplexe unter Verwendung moderner Liganden enthalten. Grundlegende Reaktionen wie die Metathesereaktion werden erklärt, die Vielzahl neuer Carben-Komplexe als Intermediate und Katalysatoren für diese Reaktion kann allerdings nicht abgedeckt werden.

Der zweite Teil von Band 3 widmet sich zweifach koordinierten Kohlenstofffunktionen der Form  $R_2C=C=Y$ . So findet man ein Kapitel über Ketene und ihre S-, Se- und Te-Analoga sowie ein Kapitel über Ketenimine und ihre P-, As-, Sb- und Bi-Analoga, wobei im abgedeckten Zeitraum über keine neuen Verbindungen der drei letztgenannten Typen berichtet wurde. Die Kapitel sind knapp und übersichtlich verfasst. Es werden neue Vertreter dieser Substanzklassen und sowohl klassische als auch mechanistisch neue Synthesewege vorgestellt.

Der dritte Teil dieses Bandes beschäftigt sich mit zweifach koordinierten Kohlenstofffunktionen der Form  $RC\equiv Y$ . Die ersten beiden Kapitel befassen sich mit aliphatischen und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitrilen sowie Arylnitrilen. Sie sind nach Herstellungsmethoden und nach weiteren im Molekül enthaltenen funktionellen Gruppen strukturiert und präsentieren eine breite und vielseitige Auswahl moderner Methoden und interessanter Beispiele für Vertreter dieser Substanzklassen. Zudem werden viele asymmetrische metallkatalysierte Synthesen unter Verwendung moderner Liganden, enzymkatalysierte Reaktionen und Anwendungen chiraler Auxiliare behandelt.

Teil 3 schließt mit einem knappen Kapitel über N-substituierte Nitrile und deren Heteroanaloge. Neben neuen, durch klassische Methoden erzeugten Vertretern werden auch Anwendungen der Substanzen, insbesondere in Cycloadditionen, sowie viele metallorganische Komplexe aufgeführt.

Band 3 schließt mit einem Kapitel über monokoordinierte Kohlenstofffunktionen, den Isocyaniden und ihren Heteroanaloge. Die Synthesemethoden sind nach Ausgangsverbindungen, die heteroanalogen Isocyanide nach Heteroatomen geordnet. Das Kapitel konzentriert sich auf neue Vertreter, die nach bekannten Methoden erhalten wurden; einige moderne Anwendungen wie die mikrowellenunterstützte Synthese runden das Kapitel ab.

Band 4 umfasst funktionelle Gruppen mit zwei über Einfachbindungen an Kohlenstoff gebundenen Heteroatomen. Der erste Teil beschäftigt sich mit vierfach koordinierten Kohlenstofffunktionen der Form  $R_2CXY$  und ist sehr systematisch nach Heteroatomen gegliedert. Die ersten drei Kapitel stellen alle Kombinationen mit mindestens einem Halogenatom vor. Es werden moderne Reagentien und ihre Anwendungen sowie interessante Synthesebeispiele wie die Herstellung perfluorierter Kronenether beschrieben. Neben modernen Synthesemethoden bietet der Abschnitt über  $\alpha$ -metallierte Halogenide eine umfangreiche metallorganische Komplexchemie. Die anschließenden fünf Kapitel behandeln funktionelle Gruppen mit mindestens einem einfach gebundenen Chalkogen. Ausführlich wird auf die Verwendung von Lewis-Säuren eingegangen. Neue Anwendungen in der Schutzgruppentechnik und enantioselektive Transformationen, beispielsweise die asymmetrische Übergangsmetall-katalysierte Oxidation von Thioacetalen zu chiralen Monosulfoxiden, findet man ebenso wie die Herstellung und Anwendung wichtiger chiraler Auxiliare, z.B. chiraler 1,3,2-Dioxaborolane. Neben einer umfangreichen metallorganischen Komplexchemie wird die synthetische Anwendung  $\alpha$ -metallierter Sauerstofffunktionen näher beleuchtet. Es folgen drei Kapitel über funktionelle Gruppen mit mindestens einem einfach gebundenen Stickstoffatom. Der Abschnitt über

Aminale stellt neben neuen Vertretern dieser Substanzklasse interessante Beispiele für ihre Anwendung als chirale Auxiliare vor. Neben klassischen Synthesemethoden werden auch Festphasensynthesen, mikrowellenunterstützte Synthesen und katalytische Methoden behandelt. Auf die als Aminosäure- oder Peptidmimetika bekannten Aminophosphonate, -phosphinate und Phosphonopeptide wird näher eingegangen. Schließlich finden sich im Abschnitt über die metallierten Verbindungen interessante Anwendungen in der Synthese. Der systematischen Gliederung folgend schließen sich vier Kapitel über analoge funktionelle Gruppen mit je mindestens einem einfach gebundenen P-, As-, Sb-, Bi-, Si-, Ge- oder B-Atom an. Die Kapitel sind knapp gehalten, es werden aber strukturell interessante Verbindungen und einige neue Methoden vorgestellt. Der erste Teil schließt mit zwei Kapiteln über bismetallierte vierfach koordinierte funktionelle Gruppen. Hier findet sich eine Vielzahl strukturell interessanter metallorganischer Komplexe, Cluster und Oligomere, wobei Fe-, Ru-, Os- und Co-Verbindungen besonders stark vertreten sind. Ihre Anwendungen im Bereich der homogenen Katalyse werden jedoch nicht aufgezeigt.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit dreifach koordinierten Kohlenstofffunktionen der Form  $R_2C=CXY$ . Die systematische Einteilung nach Heteroatomen wird beibehalten, wobei die einzelnen Kapitel zusätzlich nach Herstellungsmethoden gegliedert sind. So beschreiben die ersten beiden Kapitel Gruppen, die mindestens ein Halogenatom enthalten. Hier werden neue Vertreter der einzelnen Kombinationsmöglichkeiten, aber nur wenige neue Methoden oder Anwendungen aufgeführt. Auf die Verwendung  $\alpha$ -lithierter Vinylhalogenide als Alkylidencarbenoide wird detaillierter eingegangen. Es folgen zwei Kapitel über funktionelle Gruppen mit mindestens einem Chalkogen, wie Ketenacetale und ihre Analoga, die eine gut strukturierte Auflistung der neu entwickelten Substanzen darstellen. Das folgende Kapitel über die stickstoffhaltigen Analoga ist ähnlich aufgebaut, allerdings etwas umfangreicher. Im Kapitel über phosphorhaltige Ketenacetal-Analoga finden sich

äußerst interessante phosphorhaltige cyclische Systeme, neue phosphorhaltige Liganden und eine Vielzahl strukturell bedeutender chiraler metallorganischer Komplexe. Ähnlich verhält es sich mit dem letzten Kapitel des zweiten Teils, das die siliciumhaltigen Verbindungen genannten Typs beschreibt. Neben interessanten chiralen Metallkomplexen finden sich siliciumhaltige Makro- und Polycyclen sowie einige neuartige Cyclisierungsreaktionen.

Der letzte, sehr knappe Teil des vierten Bandes beschäftigt sich mit dreifach und zweifach koordinierten Ionen, Radikalen und Carbenen mit zwei jeweils einfach gebundenen Heteroatomen. In der Hauptsache werden Carbene behandelt, insbesondere neue Herstellungsmethoden für diese reaktiven Intermediate. Die modernen N,N-Carbene von Imidazolen oder Triazolen sowie ihre Metalladdukte sind vielfältig vertreten, auf Anwendungen dieser metallorganischen Komplexe im Bereich der homogenen Metallkatalyse wird jedoch nicht eingegangen.

Band 5 ist zum großen Teil den Carbonsäurederivaten gewidmet. Den Anfang machen neue Methoden zur Synthese von Carbonsäurehalogeniden ausgehend von den verschiedensten Verbindungsklassen. Ein großes Kapitel umfasst die Synthese von einfachen und funktionalisierten Carbonsäuren aus allen nur erdenklichen Vorstufen, geordnet nach Hydrolysen, Carbonylierungen und Carboxylierungen, Oxidationen und vermischten Reaktionen. Das Kapitel erlaubt einen schnellen Einstieg in dieses sehr breite Gebiet und liefert Informationen bis hin zur Synthese von komplexen Oligosaccharidcarbonsäuren oder der enzymatischen Carbonsäuregewinnung. Auch aktuelle Trends wie festphasengestützte Techniken oder die Fluorphasensynthese werden präsentiert. Ähnlich gut zusammengefasst sind die vielfältigen Zugangswege zu Estern und Lactonen sowie zu Amidinen und Lactamen aller Ringgrößen. Aktivierungsmethoden der Carboxyfunktion werden tabellarisch präsentiert. Darüber hinaus werden die

Herstellung und Reaktivität solcher Carbonsäurederivate im Detail behandelt, in denen die C=O-Doppelbindung durch eine C=N-, C=S-, C=P oder C=Si-Funktion ersetzt ist. Sehr schön werden auch die Fischer-Carbenkomplexe in Beziehung zu den Carbonsäurederivaten gesetzt. Auch nach den „Exoten“ unter den Carbonsäurederivaten, wie den schweren Ester- oder Amidhomologen, sucht man in diesem Band nicht vergeblich. Acyltellurverbindungen werden ebenso referiert wie N-Sulfenylamide oder Acylbismuthverbindungen. Der Band widmet sich ausführlich auch den nur formal zu den Carbonsäurederivaten zählenden Acylelementverbindungen wie den Acylsilanen und dokumentiert deren gewachsene Bedeutung für die organische Synthese. Acyl-Übergangsmetall-Verbindungen werden ebenfalls umfassend und kompakt abgehandelt. Selbst auf bisher unbekannte Klassen wie Acylborverbindungen oder Thionoanhydride wird hingewiesen und somit zumindest potenziell Interesse geweckt. Der fünfte Band schließt mit der Besprechung der wichtigen Isocyanate, Isothiocyanate, Carbodiimide, Cyanate und ihrer schweren Homologen.

In Band 6 erhöht sich die Dichte und Vielfältigkeit funktioneller Gruppen an einem Kohlenstoffatom weiter. Trifluormethylverbindungen und andere Verbindungen wie das chirale CHFClBr werden diskutiert. Orthocarbonsäurederivate aller Strukturmuster und selbst 1,1,1-Trimetallalkane werden behandelt. Vierfach heterosubstituierte Methanderivate schließen sich an, und der Bogen spannt sich von den Tetrahalogenmethanen über die Orthokohlensäuren bis hin zu den Tetrametallomethanen. Der letzte Teil ist den von der Kohlensäure abgeleiteten Verbindungen vorbehalten. Hier findet der Leser alle nötigen Informationen zu Herstellung und Reaktivität. Die Anordnung ist ähnlich wie die der vorher besprochenen Carbonsäurederivate und erlaubt so wertvolle Vergleiche zwischen den verwandten Substanzklassen.

Band 7 enthält einen ausführlichen Index. Zunächst werden noch einmal die Inhalte aller sechs Einzelbände und die beitragenden Autoren aufgelistet, dann schließt sich ein detaillierter, 269 Seiten umfassender kumulativer Index an, der seinen Wert selbstverständlich erst im Alltagsgebrauch beweisen kann. Da in vielen modernen Büchern Schlagwortverzeichnisse eher nachlässig behandelt werden, lässt allein der Umfang des hier vorliegenden Sorgfalt und Nützlichkeit erwarten. Andererseits ist auch hier wieder das Fehlen eines Autorenindex zu beklagen: Da Chemiker nahezu zwanghaft chemische Sachverhalte mit Wissenschaftlernamen verknüpfen, wäre ein derartiger Index gerade in einem Werk wie diesem eine große Suchhilfe gewesen.

Insgesamt ist das Werk ein wichtiger und nützlicher Beitrag zur modernen Syntheseliteratur. Dass es über den ScienceDirect-Dienst von Elsevier auch in elektronischer Form vorliegt, erhöht selbstverständlich seinen Gebrauchswert enorm. Sehr gut ist die am Anfang jedes Kapitels befindliche Zusammenfassung von Übersichtsartikeln und Monographien zum jeweiligen Thema, die einen schnellen Zugang zu Informationen ermöglicht, die jenseits des Kontextes dieses Werkes liegen. Lobenswert auch die einheitliche Gestaltung der Bände hinsichtlich der Verwendung von Literaturstellen, Formelschemata und Tabellen. Es ist sehr einfach, intuitiv (= ohne Vorkenntnisse) mit dem Werk zu arbeiten, da sich der Inhalt nach dem eingängigen Schema des Substitutionsmusters strukturiert. Das macht es dem Leser sehr leicht, Querverbindungen zwischen Substanzklassen und deren Verhalten in entsprechenden Transformationen der funktionellen Gruppen herzustellen und für die tägliche Arbeit zu nutzen.

Edgar Haak, Henning Hopf, Ullrich Jahn  
Institut für Organische Chemie  
Technische Universität Braunschweig

DOI: 10.1002/ange.200585302