

## Water in Organic Synthesis

Die Sorge um die Umwelt war in den letzten Jahrzehnten die treibende Kraft auf der Suche nach Synthesen, die in mehr oder weniger umweltverträglichen Reaktionsmedien durchgeführt werden können. Aus naheliegenden Gründen wäre Wasser das Lösungsmittel der Wahl, wenn sich denn organische Verbindungen darin gut lösen würden. Mit seinem Buch will Shū Kobayashi Organiker davon überzeugen, dass diese „kleine“ Einschränkung vernachlässigt und Wasser sehr wohl als Lösungsmittel für organische Reaktionen verwendet werden kann.

Das vorliegende Buch ist meines Erachtens das umfangreichste, das dem Thema organische Synthesen in Wasser und wasserhaltigen Lösungsmitteln gewidmet ist. Es enthält 8 Kapitel, einschließlich der vom Herausgeber verfassten Kapitel „Introduction“ und „Perspective“, in denen das Thema unter nahezu jedem Aspekt beleuchtet wird. In der Einleitung werden Lewis-Säure-katalysierte Reaktionen in Wasser vorgestellt. In Kapitel 2 beschreiben Otto und Engberts die Struktur von Wasser, seine Eigenschaften und die Wechselwirkungen mit organischen Molekülen. Diese Ausführungen sind besonders für Synthesechemiker nützlich, denn oft werden die Gründe für Wechselwirkungen zwischen Wasser und dem gelösten Stoff, die die Kinetik und die Selektivität der Umsetzungen beeinflussen können, gar nicht zur Kenntnis genommen.

Jedes der folgenden Kapitel vereinigt eine Anzahl von Übersichtsartikeln über wichtige Reaktionen, die in Wasser oder in Gegenwart von Wasser stattfinden. Alle Beiträge wurden von anerkannten Experten verfasst. In Kapitel 3 wird über Reaktionen an C-C-Mehrfachbindungen wie Oxidationen, Hydrierungen, Hydroformylierungen, Additionen, Cyclopropanierung und Metathesereaktionen berichtet. Die Beschreibungen sind sehr detailliert, und viele Daten werden in Tabellen präsentiert. Reaktionen von Verbindungen mit Carbonyl- und Iminogruppen, vor allem Reduktionen, metallkatalysierte Alkylierungen und Arylierungen, Aldolreaktionen und Mannich-Reaktionen, stehen in Kapitel 4 im Mittelpunkt. Auch hier werden die Reaktionen ausführlich beschrieben. Da in vielen Reaktionen sehr ähnliche katalytische Systeme verwendet werden, kommt es verständlicherweise ab und zu zu Wiederholungen.

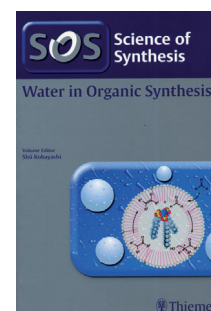
In Kapitel 5 werden Cycloadditionen, pericyclische Reaktionen, Kreuzkupplungen, Heck-Reaktionen, asymmetrische  $\alpha$ -Funktionalisierungen von Carbonylverbindungen, über freie Radikale verlaufende Reaktionen, Polymerisationen, nuc-

leophile Ringöffnungen an gespannten Heterocyclen, und Oxidationen behandelt. Somit werden in den Kapiteln 3–5 die meisten der in der organischen Synthese angewendeten Reaktionen vorgestellt, die in Wasser oder wasserhaltigen Medien ausgeführt werden können.

In Kapitel 6 werden spezielle Reaktionstechniken erläutert. Beispielsweise die organische Synthese unter „On-water“-Bedingungen: Damit sind heterogene Gemische von organischen Verbindungen mit Wasser gemeint. Chanda und Fokin zeigen anhand vieler Beispiele, dass unter diesen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert und/oder die Selektivität verbessert werden konnte. Obwohl die Ursache dieser Effekte noch unklar ist, ist die „On-water“-Synthesetechnik aus praktischer Sicht sehr interessant, was auch viele der vorgestellten Reaktionen beweisen. Faszinierend ist auch die folgende Beschreibung von Umsetzungen in unter- oder überkritischem Wasser durch Kruse und Dinjus. Viele Leser werden überrascht sein von den zahlreichen synthetisch nützlichen Umsetzungen, die bei Temperaturen oberhalb 200 °C durchgeführt werden können! Ein weiterer Übersichtsartikel behandelt die Chemie von  $\beta$ -Cyclodextrin in Wasser, wobei auf viele der in den Kapiteln 3–5 beschriebenen Reaktionstypen eingegangen wird.

Industrielle organische Reaktionen in wässrigen Medien werden in Kapitel 7 besprochen. Die Verwendung von Wasser anstelle von organischen Lösungsmitteln in der Industrie ist ein wesentliches Kriterium für den Anspruch als „grünes Lösungsmittel“. Der detaillierte Bericht von Wiebus, Schmid und Cornils über die Hydroformylierung von Propen zu Butanal nach dem Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren ist eine eindrucksvolle Bestätigung dieses Anspruchs. Bei diesem Zweiphasenprozess, der im Hunderttausend-Jahrestonnen-Maßstab ausgeführt wird und effizienter und selektiver (für *n*-Butanal) ist als konventionelle Prozesse, fallen weniger als 100 g Abfall pro kg Produkt an. Im zweiten Übersichtsartikel dieses Kapitels werden Anwendungen wässriger Prozesse in der pharmazeutischen Industrie behandelt. Die Produktionsmengen sind in diesem Fall zwar weniger spektakulär als bei der Zweiphasen-Hydroformylierung, aber dennoch werden vielfältige Umsetzungen in wässrigen Medien vorgestellt, mit deren Hilfe biologisch aktive Substanzen im kg-Maßstab synthetisiert werden können.

Im abschließenden Kapitel „Perspectives“ wird berichtet, dass die Gegenwart von Wasser in vielen Reaktionen notwendig ist. Eine detailliertere Diskussion dieser Aspekte sowie der Vorteile des Lösungsmittels Wasser für die Umwelt in den anderen Kapiteln hätte die Attraktivität des Buchs noch gesteigert.



**Water in Organic Synthesis**  
Science of Synthesis Work-  
bench Edition. Herausgege-  
ben von Shū Kobayashi.  
Thieme, Stuttgart, 2012.  
960 S., Broschur,  
249.00 €, ISBN 978-  
3131693518

Dank der umfangreichen Sachwort- und Autorenverzeichnisse sind gewünschte Themen leicht zu finden. Anhand der vielen, detaillierten Reaktionsbeschreibungen lässt sich eine Reaktion gut beurteilen, ohne dass unbedingt die Originalarbeiten eingesehen werden müssen.

*Water in Organic Synthesis* sollte in jeder gut sortierten chemischen Bibliothek einer Hochschule oder industriellen Forschungsabteilung zu finden sein. Das Buch ist Chemikern, die sich für umweltverträglichere organische Reaktionen und neue Ansätze in der organischen Synthese interessieren, sehr zu empfehlen.

Arkadi Vigalok

School of Chemistry, Universität Tel Aviv (Israel)

DOI: 10.1002/ange.201209278

**Photoinitiators for Polymer Synthesis**

Aufgrund ihrer Temperaturunabhängigkeit sowie der zeitlichen und räumlichen Auflösungsmöglichkeiten nimmt das Interesse an photoinitierten Prozessen innerhalb der letzten Jahre für Anwendungen in der Industrie und der universitären Forschung zu. Ein Großteil dieser Anwendungen benötigt einen passenden Initiator – einen so genannten Photoinitiator – mit Eigenschaften die von der jeweiligen Anwendung abhängen. Die Herausforderungen liegen in der Synthese neuer Photoinitiatoren sowie der Bestimmung ihrer Zerfallsmechanismen, -geschwindigkeiten und -produkte. Ein weiterer wichtiger Aspekt sind die analytischen Methoden zur Molekülstrukturuntersuchung der jeweiligen Reaktionsprodukte, welche in den meisten Fällen Polymere oder strahlengehärtete Materialien sind.

*Photoinitiators for Polymer Synthesis* beschreibt die Grundlagen und Anwendungen von lichtinduzierten Polymerisationen im Bereich der Polymer- und Materialwissenschaften und deckt alle momentan verfügbaren lichtinduzierten Systeme ab. Des Weiteren diskutiert das Buch die neuesten Entwicklungen in diesem Bereich und bietet eine sehr gute Übersicht über Photoinitiatoren und ihre grundlegenden Reaktionsmechanismen.

Das Handbuch ist in vier Teile gegliedert. Teil I besteht aus sieben Kapiteln, die die grundlegenden Konzepte der photoinduzierten Polymerisation

beschreiben, z.B. Lichtquellen, experimentelle Aufbauten, Anwendungen, mögliche lichtinduzierte Polymerisationen, lichtempfindliche Systeme und analytische Techniken um die photochemische Reaktivität und die chemische Reaktivität zu untersuchen sowie die Effizienz von lichtinduzierten Polymerisationen zu bestimmen (Kapitel 1–7). Für Wissenschaftler, die mit Photoinitiatoren arbeiten, fasst Teil I somit alle wesentlichen Aspekte zusammen.

Der Hauptteil des Buches ist Teil II. Dieser besteht aus vier Kapiteln und befasst sich mit photoinduzierten radikalischen Systemen. In Kapitel 8 und 9 werden jeweils die wichtigsten photoinduzierten Ein- und Zweikomponentensysteme hervorgehoben. Desweiteren beschreibt Teil II photoinduzierte Multikomponentensysteme (Kapitel 10) sowie spezielle Systeme (z.B. selbstorganisierte Photoinitiator-Monoschichten; Kapitel 11). Bedauerlicherweise bleiben massenspektrometrische Post-Mortem-Analysen von photochemisch erzeugten Polymeren, mit der Zielsetzung, quantitative Initiierungsinformationen für die individuellen Radikalfragmente abzuleiten, weitestgehend unerwähnt.

In Teil III werden alle nichtradikalisch photoinduzierten Systeme diskutiert. Inbegriffen sind kationische Systeme (Kapitel 12), anionische Photoinitiatoren (Kapitel 13) sowie Photosäure- und Photobase-Erzeugersysteme (Kapitel 14 und 15).

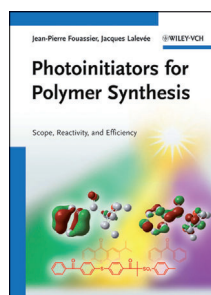
Teil IV beinhaltet eine allgemeine Diskussion über die Reaktivität und Effizienz von photoinduzierten Systemen. Kapitel 16 beschreibt die Einflüsse verschiedener experimenteller Bedingungen auf das Verhalten von radikalischen Photoinitiatoren. Die Reaktivität und Effizienz von radikalischen Photoinitiatoren in unterschiedlichen Reaktionsmedien wird in Kapitel 17 diskutiert. Kapitel 19 fasst die Radikalreaktivität gegenüber Sauerstoff, Wasserstoffüberträgern, Monomeren, Additiven und Oxidationsprozessen zusammen.

Insgesamt lässt sich sagen, dass *Photoinitiators for Polymer Synthesis* sehr gut strukturiert ist und eine wichtige – allerdings nicht ganz vollständige – Informationsquelle für erfahrene Wissenschaftler, aber auch für Hochschulabsolventen darstellt. Studenten können dieses Buch – zum Teil – als nützliches Hilfsmittel für die Nachbereitung von Vorlesungen im Bereich der Polymerchemie verwenden.

Dominik Voll, Christopher Barner-Kowollik

Karlsruher Institut für Technologie

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie



**Photoinitiators for Polymer Synthesis**  
Scope, Reactivity, and Efficiency. Von Jean-Pierre Fouassier und Jacques Lalavée. Wiley-VCH, Weinheim, 2012. 476 S., geb., 149.00 €.— ISBN 978-3527332106