

Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, herausgeg. von S. L. Friess, E. S. Lewis und A. Weissberger. Band 8 Teil I der Serie: *Technique of Organic Chemistry*, herausgeg. von A. Weissberger. Interscience Publishers, New York-London 1961. 2. Aufl., XII, 702 S., zahlr. Abb. und Tab., geb. \$ 23.50.

Band 8 der Reihe „Technique of Organic Chemistry“ beschäftigt sich mit der Untersuchung der Kinetik und des Mechanismus organischer Reaktionen. Seit der ersten Auflage (1953) hat sich dieser Zweig der physikalischen organischen Chemie überaus stürmisch entwickelt. Die Neuauflage erscheint deshalb nun in zwei Teilen.

Der völlig neu bearbeitete erste Teilband, der den kinetischen Methoden zur Untersuchung langsamer Reaktionen gewidmet ist, gliedert sich in dreizehn Abschnitte, für deren wissenschaftliche Güte die Namen bekannter Autoritäten bürgen. Nach einer kurzen allgemeinen Einführung in die Methoden zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus (E. S. Lewis) folgen Kapitel über die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit (R. Livingston), methodische Grundlagen kinetischer Messungen (R. Livingston), Zeitmessung und Registrierung kinetischer Daten (E. F. MacNichol jr.), Auswertung und Interpretation kinetischer Daten (R. Livingston, J. F. Bunnett), Anwendung von Rechenmaschinen zur Lösung mechanistischer Probleme (J. Higgins), Konkurrenzreaktionen (G. A. Russell), kinetische Isotopeneffekte (W. H. Saunders jr.), homogene Gasphasenreaktionen (A. Maccoll), homogene Reaktionen in Lösung (B. Kathleen Morse), homogene Katalyse in Lösungen (S. A. Bernhard) und heterogene Reaktionen und heterogene Katalyse (J. C. Junger und J. C. Balaceanu). Die Abschnitte selbst die schwierigen – sind in der so schätzenswerten, leicht faßlichen und eingängigen Art geschrieben, die das Lesen amerikanischer Bücher häufig mehr zu einem Vergnügen als zu einer Arbeit macht. (Ein Musterbeispiel ist J. F. Bunetts Abhandlung über die Interpretation kinetischer Daten). Selbstverständlich sind die Artikel reichlich mit Hinweisen auf Originalarbeiten versehen. Überschneidungen sind bei so vielen Autoren kaum zu vermeiden; wie die Herausgeber im Vorwort vermerken, hat man sie der Geschlossenheit der Beiträge halber absichtlich stehengelassen. Dies mag als überflüssig empfunden werden, dürfte sich aber für den mit der Materie wenig Vertrauten vielleicht sogar als vorteilhaft erweisen.

Alles in allem scheint dem Referenten das Buch wohl gelungen und als Nachschlagewerk für den Fachmann wie als Lehrbuch für den Studenten geeignet. Freilich dürfte dem zuletzt genannten Zweck häufig der Preis entgegenstehen, – er mag für amerikanische Verhältnisse „acceptable“ sein, für deutsche Verhältnisse sind 94 DM nicht wenig. Auf jeden Fall bleibt zu empfehlen, von der Möglichkeit der Einsichtnahme in den Institutsbibliotheken regen Gebrauch zu machen.

G. Koch/Karlsruhe [NB 917]

Principles and Practice of Gas Chromatography, herausgeg. von R. L. Pecsok. John Wiley & Sons, Inc., New York und Chapman & Hall, Ltd., London 1959. 1. Aufl., XII, 226 S., geb. \$ 6.75.

In diesem Buch wurden Vorlesungen über bestimmte Schwerpunkte aus Theorie und Anwendung der Gaschromatographie vereinigt. Die Verfasser der insgesamt 13 Kapitel schöpfen aus eigenen Erfahrungen; praktische Gesichtspunkte wurden entschieden in den Vordergrund gestellt. So ist ein einfaches Laboratoriumslehrbuch entstanden, welches unmittelbar am Arbeitsplatz und keineswegs nur vom Akademiker gelesen werden kann. Man braucht infolgedessen nicht zu befürchten, daß das nun schon über zwei Jahre alte Büchlein, das der Praktiker auch in Deutschland schon lange kennt, heute bereits antiquiert sei. Wer allerdings den theoretischen Grundlagen in ihren Grenzbezirken und im Detail nachgehen will, wird sich besser auf die Literaturzusammen-

stellung beschränken, die lediglich im Hinblick auf frühe Arbeiten lückenhaft ist, wie Stichproben zeigen. Es fehlen z. B. sämtliche Arbeiten von Wicke, Damköhler, Theile sowie Röck. Der Anhang „Liste von Geräteherstellern“ beschränkt sich konsequent auf amerikanische Firmen und vermittelt somit ein falsches Bild, auch wenn man die für 1959 gültigen Maßstäbe anlegt. Um den Gebrauchswert des Büchleins als Laboratoriumshandbuch zu testen, hat der Rezensent versucht, Antwort auf zwei grundsätzliche und für die Praxis wichtige Fragen zu erhalten:

1. Wie ermittelt man das spezifische Retentionsvolumen V_g einer Substanz und welche Korrekturen sind zu seiner richtigen Berechnung erforderlich?

2. Welche Beziehung besteht zwischen dieser Größe und dem daraus zugänglichen Aktivitätskoeffizienten?

Das Ergebnis ist enttäuschend. Im Inhaltsverzeichnis wird unter „specific retention volume“ auf die Seiten 26, 137 verwiesen. Dort ist aber nicht einmal eine Definition der Größe V_g angegeben. Vielleicht findet man zufällig dann vorn unter „symbols“ die Definition $V_g = \frac{273 \cdot H}{T \cdot \rho_T}$, doch dann ist man schon am Ende, und man sieht ein, weshalb mancher Versuch, eine Sammlung vertrauenswürdiger V_g -Werte zusammenzutragen, scheitern mußte. Man begnügt sich eben mit relativen Größen oder tut nicht einmal dies. „Many practical gas chromatographers will probably continue to think in terms of retention times or inches of chart“ (S. 26) Wenn dem auch gelegentlich so ist und wohl auch so sein darf, sollte es doch Ziel eines Elementarkurses in Gaschromatographie sein, den Praktikanten die wichtigen und wesentlichen Begriffe nahezubringen. Es ist nicht verwunderlich, daß unter diesen Voraussetzungen die zweite Frage ebenso wenig zu beantworten war wie die erste, obwohl S. A. Green in seinem sonst wirklich lesenswerten Kapitel 4 „Mobile Phase“ alles gut vorbereitet hat. Beim Lesen des gesamten Buches fallen zahlreiche Wiederholungen auf. So wird zum Beispiel die van Deemter-Gleichung mindestens dreimal diskutiert (S. 13, S. 44, S. 57).

Die zahlreichen Randbemerkungen und verborgenen Winke lassen die Lektüre des Buches für den Praktiker gewinnbringend erscheinen.

H. Kelker [NB 921]

Thermodynamics. Proceedings of the Symposium on Thermodynamics, held in Fritzens-Wattens, Austria, August 1959. Butterworth & Co., London 1961. 1. Aufl., 338 S., zahlr. Abb., geb. £ 2.10.0d.

Im August 1959 veranstaltete die Sektion für Physikalische Chemie der IUPAC in Fritzens-Wattens (Österreich) ein Symposium über Thermodynamik. Die Vorträge, die bereits in *Pure and Applied Chemistry* (Bd. 2, Nr. 1 und 2) veröffentlicht wurden, liegen nunmehr auch als Sammelband vor. Er gliedert sich in zwei Abschnitte: A) Fortschritte der Thermodynamik, mit den Unterabschnitten 1. Experimentelle Methoden, 2. Bindungsenergien, 3. Spezielle Untersuchungen, 4. Allgemeine Thermodynamik, und B) Thermochemische Umwandlungen in kondensierten Phasen, mit den Unterabschnitten 1. Grundlegende Untersuchungen, 2. Spezielle Untersuchungen. Die Arbeiten sind in den Konferenzsprachen (Englisch, Französisch oder Deutsch) abgefaßt, in manchen Fällen sind nur die Kurzfassungen wiedergegeben.

G. Koch/Karlsruhe [NB 918]

Organic Peroxides, von A. G. Davies. Butterworths & Co., Ltd., London 1961. 1. Aufl., X, 215 S., geb. £ 2.10.0d.

In den letzten zehn Jahren hat die Zahl der Interessenten des Peroxydgebietes erheblich zugenommen, vor allem in der Technik. Zwar haben sich die Grenzen des Gebietes in diesem Zeitraum nicht mehr sehr verschoben; dafür wurde weitgehend Klarheit über die Reaktionen der Peroxyde geschaf-

fen. Der Zeitpunkt für eine zusammenfassende Darstellung ist daher günstig gewählt.

Etwas mehr als die Hälfte des Buches von A. G. Davies befaßt sich mit der Herstellung der Peroxyde, wobei der Stoff nach den erhaltenen Verbindungen unterteilt wird (Alkylhydroperoxyde, Dialkylperoxyde, Persäuren, metallorganische Peroxyde usw.). Umfangreiche Tabellen vermitteln einen Eindruck von der weiten Verbreitung der Peroxyde in fast allen bekannten Verbindungsklassen. Die zweite Hälfte des Buches behandelt die Reaktionen der Peroxyde. Die Reaktionsmechanismen sind heute soweit geklärt, daß sie als Einteilungsprinzip dienen können. Man findet die Reaktionen unterteilt in „O–O-Heterolyse: Intermolekulare nucleophile Substitution am Sauerstoff“, „O–O-Heterolyse: Intramolekulare nucleophile Umlagerung“, „Thermisch induzierte O–O-Homolyse“ und „Redoxreaktionen mit Metallionen“. Epoxydierung mit Persäuren, Hock'sche Phenolsynthese, Radikalerzeugung mit Di-tert.-butylperoxyd und Tieftemperatur-Polymerisation sind repräsentative Beispiele für die vier Gruppen von Reaktionen. Ein Kapitel „Nachweis und Analyse; Gefahren und Schutzmaßnahmen“ beschließt das Buch. Das Buch ist zügig geschrieben. Der Autor steht über dem Stoff und ist daher nie in Gefahr, sich im Aufzählen von Einzelheiten zu verlieren.

Unvorteilhaft ist die Zusammenstellung der Literatur an den Enden der Kapitel. Wer beim Lesen die Literaturzitate mit verarbeiten will, ist zu dauerndem Blättern gezwungen. Dadurch ist auch das Autorenregister, das auf die Seitenzahlen verweist, nur mühsam zu gebrauchen. Das Buch ist fast frei von Druckfehlern; nur der Name *Treibs* ist konsequent „Triebs“ geschrieben.

Ernst Schmitz [NB 910]

Cahiers de Synthèse Organique – Méthodes et Tableaux d'Application, von J. Mathieu und A. Allais (mitbearbeitet von J. Valls und P. Poirier), herausgeg. von L. Velluz. Verlag Masson et Cie, Paris 1957/62. 1. Aufl., Bd. I: XI, 232 S., geb. NF 42.–. Bd. II: 322 S., geb. NF 44.–. Bd. III: 266 S., geb. NF 46.–. Bd. IV: 272 S., geb. NF 55.–. Bd. V: 394 S., geb. NF 85.–. Bd. VI: 418 S., geb. NF 120.–. Bd. VII: 310 S., geb. NF 110.–. Bd. VIII: 234 S., geb. NF 85.–. Bd. IX: 326 S., geb. NF 100.–.

Von diesem bemerkenswerten, auf 12 Bände geplanten Werk sind, 1957 beginnend, in rascher Folge bereits 9 Bände mit insgesamt 20 Kapiteln erschienen, der letzte 1962. Die ersten vier behandeln in 11 Kapiteln Aufbau-, der fünfte in 2 Kapiteln Abbaureaktionen, Band VI Umlagerungen, Band VII bis IX Ringschlußreaktionen.

Die Konzeption des Werkes entstammt einem Vorlesungszyklus des ersten Autors über Organische Synthese. Daher rührt, an Conrad Weygands „Chemische Experimentierkunst“ erinnernd, aber mit der ganzen Klarheit und Brillanz des *esprit gaulois* durchgeführt, die Systematik, die in ihrer Konsequenz wohl einzigartig dasteht. Sie ist nicht nach dem Beilstein-Prinzip der Stoffklassen, sondern streng nach den Reaktionstypen aufgebaut, besser gesagt: nach der Verknüpfungstypen.

Diese Übersichtlichkeit ist auch das dominante Prinzip der in jedem der (bisher) 20 Kapitel wiederkehrenden Unterteilung:

1. „Synoptique“: sie bringt für die einzelnen Reaktionstypen die generalisierten Strukturformeln der Ausgangsverbindung(en) wie des Endproduktes, die Codifizierung und die Seitenziffer der späteren Einzeldiskussion im Text. Diese kurze Formelübersicht bietet wirklich eine Synopsis, da nur wenige verallgemeinernde Zeichen (wie X für Halogen und R für Alkyl) gebraucht werden. Sie ist ohne Einarbeitung auf einen Blick hin überschaubar; bei den späteren Bänden (z. B. VI, VIII und IX), wo zwangsläufig noch Y und Z, eventuell noch Y' und Z' als allgemeine Zeichen für die verschiedenen funktionellen Gruppen benötigt werden, wird man sich auch rasch einarbeiten.

2. „Principes“ bringen auf wenigen Seiten (ohne Literaturangaben) eine Übersicht über die prinzipiellen Möglich-

keiten bzw. Varianten zur Durchführung des jeweiligen Reaktionsschrittes, ebenfalls vorbildlich knapp und rasch überschaubar.

3. „Mécanismes“ sind bewußt ganz kurz, in den späteren Bänden, schon um Wiederholungen zu vermeiden, immer kürzer gehalten, bisweilen sogar, wie in Band VIII, ganz weggelassen. Hier ist wieder mehr an klare Unterteilung als an die Herausarbeitung kausaler Beziehungen gedacht, etwa mit dem Prinzip: Mit scharfer Einteilung ist das Verständnis schon halb gewonnen. Manchen Leser wird enttäuschen, daß er auch in diesen kurzen Abschnitten keinerlei Literaturangaben findet, von einem Hinweis auf das französische Standardwerk über Reaktionsmechanismen abgesehen. Es sei aber betont, daß den „Cahiers“ ein eigener Band „*Principes de synthèse organique*“ (er liegt uns leider nicht vor) vorgangestellt wurde, der dem theoretischen Unterbau elektronischer und sterischer Art, den Mechanismen und dem sterischen Verlauf der Reaktionen speziell gewidmet ist.

4. „Applications“ bringen dann die Anwendungen, geordnet nach den Reaktionsprodukten, ebenfalls sehr übersichtlich durch die beigegebenen Schemata, z. B. in VII–IX für die Ringgröße und -Art.

5. Unmittelbar daran schließt sich der Hauptabschnitt an, in der Reihenfolge und Systematik der Synopsis die einzelnen Reaktionen gründlich abhandelnd, pro Seite mit durchschnittlich über 6 vollständigen Literaturstellen aus über 100 Zeitschriften und Zitaten aus etwa 50 viel benützten Sammelwerken und Monographien, davon 10 deutschsprachigen.

6. „Tableaux“. Sie bringen in gedrängter Kürze weiteres Einzelmaterial und führen tabellarisch die Namen der Ausgangsstoffe wie der Endprodukte, die Hilfsreagenzien und die Lösungsmittel, die Ausbeuten und sehr reichlich Literaturstellen auf, diesmal unter Einsparung der Autorennamen. Bei den Ringschluß-Bänden VII–IX erleichtern beigegebene schematische Ringformeln den Überblick außerordentlich, zumal darin auch die Verknüpfungsstellen der Cyclisation markiert sind. Lediglich in Band VI, ohnehin dem größten, fehlen diese Tabellen, was dort zu verschmerzen ist.

7. „Tables“. Sie finden sich am Ende jedes Bandes und stellen ein zwar allgemein gehaltenes, aber doch so erschöpfend unterteiltes Stoffklassenverzeichnis dar, daß der Leser wirklich findet, was er sucht. Diese Verzeichnisse umfassen in den späteren Bänden auch den Inhalt der vorhergehenden; speziell findet man in IV den gesamten Inhalt von I bis IV, in VI den von V und VI, und in IX nicht nur denjenigen von VII–IX, also der Ringschlußbände, sondern auch Angaben aus allen anderen Bänden, sofern sie eben zu Cyclisationsreaktionen Bezug haben. Diese Verzeichnisse enthalten wiederum den Einteilungs-Code der Reaktionen, dann die Band- und Seitenzahlen sowohl des Haupttextes wie der Übersichtstafeln.

Band I (1957): In Kapitel 1 (140 Seiten) werden die Möglichkeiten zur Angliederung eines einzigen, funktionsversehenen C-Atoms ($-\text{CH}_2\text{X}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OR}$, $-\text{CH}_2\text{SR}$, $-\text{CH}_2\text{NR}_2$, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{NO}_2$, $-\text{CHX}_2$, $-\text{CX}_3$, $-\text{CHN}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{CO}_2\text{H}$ und $-\text{CN}$) besprochen. Dabei sind allein in den 36 Seiten umfassenden Tabellen ca. 530 Beispiele mit Literatur (bis 1955) belegt.

Wie sich ein $-\text{CH}_2\text{X}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{SR}$, $-\text{CH}_2\text{NR}_2$, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CO}_2\text{H}$ oder $-\text{CN}$ -Rest in einen aromatischen Kern einführen läßt, ist auf den 68 Seiten des Kapitels 2 besprochen.

Band II (1957): Kapitel 3 (168 S.) ist, in 35 Untergruppen aufgeteilt, der Alkylierung von aliphatischen Substraten gewidmet. Kapitel 4 und 5 bringen die Alkylierung (91 Seiten, 33 Untergruppen) bzw. die Arylierung (26 Seiten, 11 Untergruppen) von Aromaten.

Band III (1957): Die diversen Kondensationsreaktionen unter Ausbildung von Alkyliden-Gruppierungen sind in den 11 Untergruppen des Kapitels 6 (74 Seiten) behandelt. Nicht von Eliminierung begleitet, zu aliphatischen Hydroxyalkyl- bzw. Amino-alkyl-Derivaten führende Kondensationen sind Gegenstand der 24 Untergruppen des Kapitels 7 (98 Seiten).