

Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester. Von G. Schrader. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1963. 3. neubearbeitete Aufl., VII, 444 S., Gzln. DM 44.—.

Anfangs der fünfziger Jahre nahm eine in zwei Auflagen erscheinende Monographie über die Entwicklung neuer Insektizide, organischer Fluor- und Phosphorverbindungen [1], die Aufmerksamkeit der Fachwelt gefangen. Die eindruckliche Breiten- und Tiefenentwicklung dieses Gebietes hat den Verfasser zu einer Neubearbeitung veranlaßt; wer wäre zu einer Gesamtdarstellung berufener als er, dem nicht nur das Verdienst und die Ehre zufallen, am Anfang dieser Entwicklung gestanden zu haben, sondern der auch an ihr in außerordentlich tätiger Weise teilgenommen hat, wie schon ein Blick auf das Autorenregister zeigt?

Die schmalen Monographien von einst haben sich dabei in einen respektablen, hervorragend ausgestatteten Band verwandelt. Dieser gibt zunächst eine Einleitung über die Entwicklung der Organophosphorverbindungen unter allgemeinen Gesichtspunkten; es folgen 49 den wichtigsten Einzelverbindungen gewidmete Kapitel. Jedes von ihnen bietet in schöner Vollständigkeit Einzelheiten über Herstellungsverfahren, chemische, physikalische, toxikologische, insektizide Eigenschaften, analytische Fragen, die nächsten strukturverwandten Verbindungen und die praktische Bedeutung. Vielfach fehlt auch ein detaillierter historischer Kommentar nicht (Beispiele TEPP, DDVP, Rogor), und weil die Materie erlebt wurde und erlebt geschildert ist, wird das Buch für den interessierten Leser zur spannenden Lektüre, ein Prädikat, das auch angesichts der Flut heute erscheinender Fachliteratur selten erteilt werden kann. Für das wohlabgerundete Opus verdienen Gerhard Schrader und der Verlag Chemie Lob und Dank.

E. Knüsli [NB 216]

Elimination Reactions. Von D. V. Banthorpe. Band 2 der Reihe: Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, herausgeg. v. E. D. Hughes. Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1963. 1. Aufl., VIII, 215 S., 17 Tab., geb. DM 25.—.

D. V. Banthorpe hat selbst über Eliminierungsreaktionen gearbeitet. So konnte ein flüssig und mit viel Sachkenntnis geschriebenes Buch entstehen, das mit 482 Literaturziten den Stand der Kenntnisse bis Anfang 1962 widerspiegelt. Auswahl und Darstellung des Stoffes tragen subjektives Gepräge und akzentuieren bewußt den klassischen Fall der β -Eliminierung an gesättigten Systemen. Vier Abschnitte behandeln die Grundmechanismen der Olefinbildung, die Einflüsse der Struktur auf den Reaktionsverlauf, Orientierungsregeln und deren Interpretation sowie Eliminierungen an cyclischen Systemen, letztere mit dem Schwerpunkt auf basen-initiierten Reaktionen. Zwei Kapitel sind säurekatalysierten und pyrolytischen Eliminierungen gewidmet.

Man wird heute schwerlich eine bessere Darstellung dieses Sachgebietes antreffen; bedauerlich ist nach Meinung des Referenten aber die stellenweise ein wenig zu „klassische“ Konzeption des Buches, welche dem Kapitel „Less Usual Elimination Reactions“ nur wenig Platz einräumt, freilich nicht ohne auf Übersichtsartikel aus anderer Feder zu verweisen. So werden Eliminierungen an Olefinen auf drei, Fragmentierungen auf nur zwei Seiten abgehandelt. Wenig mehr Raum ist den α -Eliminierungen gewidmet. Dies steht in keinem rechten Verhältnis zu der Bedeutung, welche diesen Mechanismen heute zukommt. Ihre vertiefte Darstellung sowie eine Aufnahme der wichtigen, seit Beendigung der Niederschrift erschienenen Arbeiten sollten in einer hoffentlich folgenden Neuauflage des Buches berücksichtigt werden, dessen Studium im übrigen dem fortgeschrittenen Studenten und allen an Reaktionsmechanismen Interessierten empfohlen sei.

G. Köbrich [NB 255]

[1] Vgl. Angew. Chem. 64, 332 (1953).

Friedel-Crafts and Related Reactions. Herausgeg. von G. A. Olah. Band I: General Aspects. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, New York-London 1963. 1. Aufl., XXXIV, 1031 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. £ 11.0.0.

Band I der insgesamt 4 Bände (6 Bücher mit rd. 4000 Seiten) beginnt mit einer Übersicht über die entscheidenden, ja dramatischen Zeitabschnitte der Entdeckung der Reaktion, besonders eindringlich durch zahlreiche Faksimile-Drucke, darunter Auszüge aus dem von Friedel und Crafts gemeinsam geführten Laborjournal (Kap. I: G. A. Olah und R. E. A. Dear).

Auf 120 Seiten konzipiert G. A. Olah (Kap. II) Umfang und Abgrenzung der „Friedel-Crafts and Related Reactions“, unter denen er allgemeiner jegliche Substitutionsreaktion, Isomerisierung, Eliminierung, Crack-Reaktion, Polymerisation und Addition verstanden sehen will, sofern sie von Lewis- oder Protonen-Säuren katalysiert werden. — Es folgt eine kurze, durch Klarheit bestechende Abhandlung von R. J. Gillespie über „Brønsted- und Lewis-Säuren“ (Kap. III), in der einerseits der Einfluß von Strukturparametern auf die Säurestärke, zum anderen die Bedeutung starker Protonen-Säuren als Solventien betont wird. — Unter „Katalysatoren und Lösungsmitteln“ versteht G. A. Olah (Kap. IV) nicht mehr ausschließlich Lewis-Säuren vom Metallhalogenid-Typ, sondern nunmehr fügen sich auch Metallalkyle, Metallalkoxyde, saure Oxyde und Sulfide, Kationen-Austauscher, schließlich auch Substanzen, die wie etwa AgClO_4 oder AgBF_4 Kationen bilden können, zwanglos in das Schema. Ausführlich wird die Rolle des Cokatalysators bei Friedel-Crafts-Reaktionen behandelt, wobei je nach den eingesetzten Katalysatoren der Bedeutung kleiner Wasser- oder Sauerstoff-Mengen als essentiellen Cokatalysatoren besonderes Augenmerk geschenkt wurde.

Die Rolle der Lewis-Katalysatoren in nichtwässrigen Systemen behandeln M. Baaz und V. Gutmann (Kap. V). Der Wert dieses Kapitels liegt u. a. in einem wohl kaum an anderer Stelle so ausführlich zu findenden Tabellenwerk, das übersichtlich die Reaktionen der Lewis-Säuren mit dem Lösungsmittel, die Ionisation der Donator-Acceptor-Komplexe u. ä. wiedergibt. — In den Kapiteln VI und VII werden von D. R. Martin die Koordinationsverbindungen der Bor-Halogenide, von J. M. Canon die der Aluminiumhalogenide besprochen. Wenngleich den Autoren für das gewiß mühselige Zusammenstellen etwa der Bor-Halogen-Verbindungen (eine Tabelle enthält nicht weniger als 464 Verbindungen!) Achtung zu zollen ist, so dürfte es sich im Interesse der Übersichtlichkeit des Gesamtwerkes empfehlen, dieses Kapitel (150 Seiten) entweder zu kürzen oder — besser noch — für Interessenten als gesonderte Monographie erscheinen zu lassen.

Sehr lesenswert ist wieder Kapitel VIII (G. A. Olah und M. W. Meyer), das über sämtliche bislang bei Friedel-Crafts-Reaktionen gefundene Zwischenverbindungen informiert. Zum Verständnis dieses Kapitels tragen nicht zuletzt die klaren Definitionen der π -, σ -, n -Komplexe bei, die aus der Wechselwirkung folgender Reaktionspartner resultieren: a) Katalysator/Cokatalysator, b) Katalysator/Substrat, c) Katalysator/Reaktant, d) Katalysator/Produkt, e) Katalysator/Lösungsmittel. Eine profunde Kenntnis des Herausgebers gerade auf diesem Gebiet kommt seiner kritischen Betrachtung der chemischen und physikalischen Methoden zum Nachweis solcher Zwischenkomplexe besonders zugute. — Als Ergänzung zum vorangegangenen Kapitel faßt D. Cook (Kap. IX) die spektroskopischen Versuche zur Aufklärung der im Rahmen von Friedel-Crafts-Reaktionen auftretenden Acceptor-Donator-Komplexe zusammen. Hierher gehören z. B. die Komplexe, welche die als Endprodukte entstehenden Ketone mit Lewis-Säuren liefern, sowie die Komplexbildung der Lewis-Säuren mit dem Solvens (etwa mit Nitrobenzol). Daß der Akzent auf die relativ leicht zugänglichen Nitronium- und Acylium-Ionen oder die von ihnen gebildeten

Komplexe gelegt wurde, ist bei deren Bedeutung verständlich. Auch hier vermitteln gut angelegte Tabellen dem Leser einen Begriff vom gegenwärtigen Wissensstand, der in vielen Fällen noch einer zusätzlichen Bestätigung durch weitere Methoden, z. B. der Röntgenstrukturanalyse, bedarf.

Mit welchem Gewinn sich markierte Verbindungen auf dem Friedel-Crafts-Gebiet zu mechanistischen Studien, insbesondere über die technisch interessierenden Alkylierungen, Entalkylierungen, Umlagerungen und Fragmentierungen heranziehen lassen, stellen überzeugend *R. M. Robert* und *G. J. Fonken* dar (Kap. X). Hinter dem umfangreichen experimentellen Material tritt die von einem bemerkenswert kritischen Standpunkt vorgenommene theoretische Auswertung bescheiden zurück. — Im Kapitel XI, „Reactivity and Selectivity“, zeigt *G. A. Olah*, daß die Gesamtwirkung eines Katalysator/Cokatalysator-Systems in jedem Fall als komplexes Abbild zahlreicher mit- und gegeneinander spielender Faktoren aufzufassen ist. Hierzu gehören die unterschiedlichen Elektronegativitäten der Halogen-Liganden bei Lewis-Säuren-Halogeniden, die Dissoziationsenergien dimerer Metallhalogenide, die Elektronegativitäten der als Donatoren reagierenden Moleküle, Bindungslängen und -stärken innerhalb der Donator-Acceptor-Komplexe, Gitter- und Solvationsenergien und die sterischen Effekte. Der Leser wird gerade dieses Kapitel, das zu den gehaltvollsten zu zählen ist, mit Gewinn heranziehen können, da für die wichtigsten Reaktionstypen empirische Sequenzen der relativen Reaktivitäten von Katalysatoren, Cokatalysatoren, Acylhalogeniden usw. zusammengestellt sind. Enthält eine Verbindung mehr als eine reaktive Gruppe, so sind Friedel-Crafts-Reaktionen wegen der häufig beobachteten Unspezifität der eingesetzten Lewis-Säuren erheblichen Einschränkungen unterworfen. Zahlreiche geschickt ausgewählte Beispiele informieren über die verschiedenen Möglichkeiten zu selektiven Friedel-Crafts-Reaktionen bei polyfunktionellen Verbindungen. Den Theoretiker wie den Praktiker werden die in diesem Zusammenhang besonders eingehend besprochenen Fragen der Stellungs-Selektivität bei der elektrophilen Substitution von Aromaten interessieren.

Eine kurze Einführung in die thermodynamische Betrachtungsweise von Friedel-Crafts-Reaktionen findet man im Kapitel XII, von *D. R. Stull* verfaßt. Berechnungen über den Ablauf von zehn verschiedenen Reaktionen — im wesentlichen Alkylierungen und Acylierungen — werden, da im Anhang sämtliche benötigten thermodynamischen Größen übersichtlich tabelliert sind, auch dem auf diesem Gebiet nicht so bewanderten Organiker ein leichtes Einarbeiten ermöglichen, zumal bewußt auf komplizierte Reaktionen verzichtet wurde. — Der wohl allgemein anerkannte Carbonium-Ion-Mechanismus der Friedel-Crafts-Reaktion findet durch die mehr oder weniger vollständige Racemisierung entsprechender optisch aktiver Alkylierungsmittel eine zusätzliche Stütze. Die bislang nicht eben zahlreichen Befunde aus stereochemischen Studien hat *H. Hart* im letzten Kapitel — erfreulicherweise ohne allzu breiten theoretischen Hintergrund — trefflich zusammengefaßt.

Es ist mit Sicherheit zu erwarten, daß sich dieser 1. Band des Gesamtwerkes, der auf die folgenden hoffen läßt, seinen verdienten, ja unentbehrlichen Platz im Hochschul- wie im Industrielaboratorium erobern wird.

J. Gosselck [NB 298]

Friedel-Crafts and Related Reactions. Herausgeg. von *G. A. Olah*. Band II: Alkylation and Related Reactions, Teil 1 und Teil 2. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, New York-London-Sydney 1964. 1. Aufl., Teil 1 und Teil 2 zus. 1362 S., zahlr. Tab., geb. £ 18.18.0.

Standen in Band I des Gesamtwerkes die allgemeinen Gesichtspunkte im Vordergrund, so wird in Band II, „Alkylation and Related Reactions“, die Diskussion detaillierter fortgesetzt. Das lebhafteste Interesse das der Aromaten-Alkylierung seit jeher von der Forschung — insbesondere der industriellen — entgegengebracht wurde, hat sich in einem nur

noch mühsam zu bewältigenden Literaturmaterial niedergeschlagen. Dem Herausgeber und seinen Mitarbeitern ist es deshalb zu danken, daß sie sich der nicht leichten Aufgabe unterzogen haben, hier ein ordnendes Prinzip hineinzubringen. Die bis 1961 — teilweise auch bis 1962 — angeführten Literatur- und Patentangaben umfassen hauptsächlich die letzten 15 Jahre, doch sind mehrfach (z. B. S. 2, 475, 979) Hinweise auf wichtige Zusammenfassungen früherer Untersuchungen zu finden.

In Teil 1 werden nacheinander besprochen: Die Methoden der Alkylierung von Aromaten mit Alkenen und Alkanen (Kap. XIV, *S. H. Patinkin* und *B. S. Friedman*), mit Dienen und substituierten Alkenen (Kap. XV, *R. Koncos* und *B. S. Friedman*), mit Alkinen (Kap. XVI, *V. Franzen*), mit halogenierten Alkanen (Kap. XVII, *F. A. Drahowzal*), mit Alkoholen und Äthern (Kap. XVIII, *A. Schriesheim*), mit Aldehyden und Ketonen (Kap. XIX, *J. E. Hofman* und *A. Schriesheim*) sowie schließlich mit Estern anorganischer Säuren und Alkylarylsulfonaten (Kap. XX, *F. A. Drahowzal*). Teil II behandelt die Haloalkylierung (Kap. XXI, *G. A. Olah* u. *W. S. Tolgyesi*), die Cyclialkylierung von Aromaten (Kap. XXII, *L. R. C. Barclay*), die dehydrierende Kondensation (Scholl-Reaktion, Kap. XXIII, *A. T. Balaban* u. *C. D. Nenitzescu*), die Isomerisierung aromatischer Kohlenwasserstoffe (Kap. XXIV, *D. A. McCauley*), die Alkylierung gesättigter Kohlenwasserstoffe (Kap. XXV, *L. Schmerling*), die Kondensation von Halogenalkanen mit Alkenen und Halogenalkanen (Kap. XXVI, *L. Schmerling*), die Alkylierung von Alkenen mit Carbonyl-Verbindungen (Kap. XXVII, *C. W. Roberts*), die Isomerisierung gesättigter Kohlenwasserstoffe (Kap. XXVIII, *H. Pines* u. *N. E. Hoffman*), den Wasserstoffaustausch in aromatischen Verbindungen (Kap. XXIX, *V. Gold*) und die Polymerisation (Kap. XXX, *D. C. Pepper*).

Beide Bücher des Band II sind offenbar in erster Linie als Handbücher gedacht, denn man hat sich bemüht, möglichst viele experimentelle Befunde tabellarisch wiederzugeben (mehr als 320 ganzseitige Tabellen), so daß sich der Leser rasch über die ihn interessierende Reaktion informieren kann. Auf eingehende theoretische Betrachtungen, die Band I über weite Abschnitte den Charakter eines Lehrbuches verliehen, wurde im allgemeinen verzichtet; man findet solche nur vereinzelt, etwa im Kap. XXIX (Wasserstoffaustausch) und XXX (Polymerisation, hier jedoch unter bewußter Ausklammerung der Ziegler-Natta-Polymerisationen).

Die gut ausgestatteten Bände wenden sich vornehmlich an den Praktiker, der ihren Besitz, dessen glaubt der Rezensent sicher zu sein, schon in Kürze nicht mehr missen möchte.

J. Gosselck [NB 299]

Chemie und Technologie aliphatischer fluororganischer Verbindungen. Von *D. Osteroth*. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Beiträge. Neue Folge 59. Begründet von *F. B. Ahrens*, herausgeg. von *R. Pummerer*, *L. Birkofer*, *J. Goubeau*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1964. 1. Aufl., VIII, 195 S., 8 Abb., 41 Tab., Gzln. DM 58.—.

Der Verfasser hat sich bemüht, eine Übersicht über die Entwicklung der Chemie und Technologie aliphatischer Fluorverbindungen bis etwa 1961 zu geben. Die Synthesen fluorierter Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und fluorierter stickstoff- und schwefelhaltiger Verbindungen sowie ihre chemischen Reaktionen werden besprochen.

Bei der raschen Entwicklung und dem Umfang der Fluorchemie darf man von keinem Autor eine vollständige kritische Beschreibung aller Reaktionen erwarten. Bei der erfaßten Literatur vermißt der Referent jedoch zahlreiche Arbeiten von präparativer Bedeutung. Will man z. B. Monofluorcarbonsäureester oder Monofluorketone darstellen, so informiert man sich besser durch Arbeiten von *E. D. Bergmann*. Bemerkenswert ist, daß Fluorierungen mit Perchlorylfluorid nicht erwähnt werden. Gleichfalls nicht besprochen