

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 Literaturzitate 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