

Komplexe gelegt wurde, ist bei deren Bedeutung verständlich. Auch hier vermitteln gut angelegte Tabellen dem Leser einen Begriff vom gegenwärtigen Wissenstand, 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 be- scheiden 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 lebhafte 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 I 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. Hoffman* 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 Cyclalkylierung 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 Halogenalkenen (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. Birkofe*, *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. Mono-fluorcarbonsäureester oder Mono-fluorketone darstellen, so informiert man sich besser durch Arbeiten von *E. D. Bergmann*. Bemerkenswert ist, daß Fluorierungen mit Perchloryl-fluorid nicht erwähnt werden. Gleichfalls nicht besprochen

sind cycloaliphatische Fluorverbindungen, z. B. die pharmazeutisch bedeutungsvollen Fluorsterioide. Auch vermisst man Umsetzungen von N-Bromacetamid und Fluorwasserstoff mit Olefinen oder Reaktionen mit Difluorcarben oder Fluorchlorcarben.

Reaktionsmechanistische Zusammenhänge werden kaum diskutiert. Patentbeschreibungen sowie technologische Gesichtspunkte werden dagegen stärker hervorgehoben.

H. Machleidt [NB 233]

**Technique of Organic Chemistry.** Herausgeg. v. A. Weissberger, Vol. XI: Elucidation of Structures by Physical and Chemical Methods, Teil II. Herausgeg. v. K. W. Bentley. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, New York-London 1963. 1. Aufl., IX, 537 S., zahlr. Tab., geb. £ 7.7.0.

Der zweite Teil des elften Bandes [1] dieser Reihe enthält zehn interessante Aufsätze aus der Feder vieler bekannter Organiker. Z. Valenta zeigt, daß die Zinkstaubdestillation bei Berücksichtigung bekannter Umlagerungen immer noch eine sehr nützliche Methode zur Strukturaufklärung ist. B. C. L. Weedon bringt eine Übersicht über Anwendung von Alkalischmelzen und Umsetzungen in ihnen. Hierbei werden auch wenig bekannte Reaktionen wie Alkylübertragungen auf Ketone, spezielle Dehydrogenierungen von Alkoholaten und die Entmethylierung von Phenolen behandelt. J. K. N. Jones und M. B. Perry behandeln die Verfahren zum Abbau von Polysacchariden und methylierten Polysacchariden. K. W. Bentley zeigt die Anwendung bekannter Methoden zur C—O- und C—N-Spaltung hauptsächlich bei Alkaloiden. Wenig bekannt schien dem Referenten die von O. Diels gefundene  $\text{CH}_3\text{—N}$ -Spaltung mit Azodicarbonester und die  $\beta$ -Eliminierung mit  $\text{LiAlH}_4$ . E. Y. Spencer gibt auf 30 Seiten einen Abriß über den hydrolytischen Abbau und die Strukturaufklärung von Polypeptiden und Proteinen, auch unter Berücksichtigung der oxydativen Methoden. K. T. Potts zeigt die Anwendung bekannter Methoden der C=C-Spaltung in der Naturstoffchemie. Weniger bekannt sind die interessanten Spaltungen mit alkalischem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ein zweiter Aufsatz von K. W. Bentley über die C=C-Spaltung bringt im wesentlichen geläufige Methoden; sehr instruktiv sind die Beispiele anomaler Ozon-Spaltungen. Der Aufsatz von N. Polgar über die Abbau-Methoden von Seitenketten und langkettigen Verbindungen ist ebenfalls nützlich und bringt wenig bekannte Reaktionen.

Leider fehlt der Platz, um auf den hervorragenden Artikel von B. Belleau näher einzugehen, der auf 150 Seiten über die sterische Zuordnung von Naturstoffen mit chemischen Methoden berichtet. Der Artikel, der auch die neuesten Erkenntnisse über Reaktionsmechanismen berücksichtigt, sei als Grundlage für stereochemische Vorlesungen empfohlen. Im letzten Artikel bringt P. de Mayo eine äußerst fesselnde Übersicht über Umlagerungsreaktionen bei Naturstoffen. — Von den wenigen Druck- und Formelfehlern ist nur einer (S. 1095) nicht sofort erkennbar. Hier ist zweimal ein angreifendes Proton genau über eine anguläre Methylgruppe gezeichnet. — Das Buch kann wärmstens empfohlen werden.

H. Plieninger [NB 256]

**Mass Spectrometry of Organic Ions.** Herausgeg. v. F. W. McLafferty. Academic Press, Inc., New York-London 1963. 1. Aufl., XII, 730 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 24.—.

In den letzten Jahren hat sich die Massenspektrometrie einen bedeutenden Platz in der Chemie erobert. Im vorliegenden Sammelband geben mehrere Autoren einen Überblick über ihr Arbeitsgebiet. Die Themen wenden sich an Chemiker und Physikochemiker und umfassen theoretische wie praktische Aspekte der Massenspektrometrie. Es ist ein vielseitiges Buch entstanden, das für alle Interessierten anregend und nützlich ist.

[1] Vgl. Angew. Chem. 74, 999 (1962).

Die Abschnitte über die „Quasi-Equilibrium“-Theorie und die „Appearancepotentiale“ sind sehr klar und wohltuend kritisch. Der Anwendung der Massenspektrometrie auf die Untersuchung von Ion-Molekül-Reaktionen, Radikalen, elektrischen Entladungen und Flammen sind einige instruktive Kapitel gewidmet mit ausführlichen Angaben über experimentelle Technik, Apparaturen und bisherige Ergebnisse. Auch findet man einen Abschnitt über die Massenspektren negativer Ionen.

Für den Organiker zweifellos am interessantesten ist der zweite Teil des Buches, der sich mit der Korrelation von Massenspektren mit der Molekülstruktur beschäftigt. Nach einer zwar knappen, aber ausgezeichneten Erörterung allgemeiner Prinzipien folgen Kapitel, in denen exemplarisch die Arbeitsweise und Erfolge der Massenspektrometrie demonstriert werden. Die Untersuchung vieler Fettsäureester ermöglichte den Beweis von Fragmentierungswegen und erlaubte die Strukturmöglichkeiten einiger Naturstoffe. Die intensive Bearbeitung der Alkylbenzole ergab sehr überraschende Befunde über die Struktur einiger Ionen. Beide Kapitel unterscheiden in beispielhafter Weise zwischen bewiesenen und postulierten Fragmentierungen.

Welch komplizierte Naturstoffe mit Erfolg untersucht werden können, wenn chemische und massenspektrometrische Ergebnisse kombiniert werden, zeigt der Abschnitt über die Strukturaufklärung von Aminosäuren und Alkaloiden. Die erfolgreiche Untersuchung komplizierter Gemische gleichartiger Verbindungen wird am Beispiel des Erdöls demonstriert. Ein Abschnitt über hochauflösende Massenspektrometrie weist auf die großen Möglichkeiten dieser Methode hin. Leider ist das Kapitel über Terpene nicht empfehlenswert. Sehr zum Unterschied vom übrigen Buch werden hier die einzelnen Verbindungen zu summarisch behandelt; die wenigen Fragmentierungen sind allesamt unbewiesen. Ferner findet man Fehler (z. B. die Fragmentierung des Myrcens auf Seite 653).

Im ganzen jedoch ist das Buch sehr zu empfehlen. In ausgezeichneten Einzeldarstellungen beschreibt es das gesamte Gebiet der Massenspektrometrie, wobei Überschneidungen fast immer vermieden wurden. Die Literatur ist im allgemeinen bis Frühjahr 1962 erfaßt. Die durchweg kritische Beurteilung von Beobachtungsergebnissen sowie die reichliche Verwendung von Tabellen und Abbildungen muß besonders gelobt werden.

W. Benz [NB 254]

**Infrared Band Handbook.** Herausgeg. von H. A. Szymanski. Plenum Press, New York 1963. 1. Aufl., XII, 484 S., geb. \$ 7.50.

Das Buch ist ein Katalog von mehr als 8500 Banden im Bereich von  $3610$  bis  $617 \text{ cm}^{-1}$ , die an mehr als 1000 Substanzen ausgemessen wurden. Im Hauptteil des Buches sind die Banden nach fallender Wellenzahl geordnet. Für jede Bande ist (soweit möglich) angegeben: Substanz, Art der Probe, Auflösung des Instruments, Art der Schwingung, Intensität und Literaturzitat. Das Buch enthält ferner ein Substanz-Verzeichnis sowie Korrelationstabellen für Methyl-Deformations-Schwingungen und C—N-Valenzschwingungen, da diese Schwingungen im Hauptteil nicht berücksichtigt wurden. Die Literatur ist auf 25 Quellen bis etwa 1961 begrenzt. Vor allem wurde der Katalog des American Petroleum Research Institute, Project 44, ausgewertet. Jährliche Ergänzungen zum Preis von US-\$ 7,50 sollen den Bereich bis  $250 \text{ cm}^{-1}$  ausdehnen. Das Buch ist ein wertvolles Hilfsmittel für die Identifizierung unbekannter Substanzen und für die Lösung von Zuordnungsproblemen.

E. Lippert [NB 261]

**Air Chemistry and Radioactivity.** Von C. E. Junge. International Geophysics Series, Vol. 4. Herausgeg. von J. van Mieghem. Academic Press, New York-London 1963. 1. Aufl., XII, 382 S., 83 Abb., 66 Tab., Gzln. \$ 13.50.

Arbeiten über die Chemie der Atmosphäre sind über Zeitschriften vieler Forschungsgebiete verstreut. Es ist ein großes Verdienst des Autors, einen Überblick über den Stand der