

Freie-Enthalpie-Beziehungen, soweit sie den Lösungsmittel-einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit empirisch beschreiben, werden im folgenden Kapitel zusammengestellt. Schließlich behandeln die beiden letzten Abschnitte neben dem qualitativen Solvationsmodell von *E. D. Hughes* und *C. K. Ingold* weitere spezielle Lösungsmittelleffekte wie selektive Solvation, Käfigeffekte, primäre und sekundäre Salzeffekte und H-Brückenbindungsvermögen.

Die Darstellung der oft komplizierten Materie wird anhand vieler Beispiele, 26 Abbildungen und 30 Tabellen aufgelockert. Das Schwergewicht liegt mehr auf theoretisch-physikalischem als auf chemischem Gebiet. Beim Umfang des behandelten Themas ist es wohl unausbleiblich, daß einige für den Organiker besonders wichtige Aspekte fehlen. So vermißt man Hinweise auf die große Bedeutung, welche die dipolaren aprotischen Lösungsmittel für nucleophile und elektrophile Substitutionsreaktionen erlangt haben (*A. J. Parker*), desgleichen Hinweise auf die Beeinflussung der Reaktivität ambidenter Anionen und Kationen durch das Lösungsmittel (*N. Kornblum*).

Der Wert des ausführlichen Literaturverzeichnisses (ca. 500 Zitate; die Literatur wurde teilweise bis 1965 berücksichtigt) wird leider durch zahlreiche Druckfehler vermindert (z. B. Zitate 16, 18 (S. 29); 33 (S. 57); 48, 56, 59, 65, 74 (S. 119 bis 120); 4, 6, 11, 15, 36, 41 (S. 145–146); 8, 43 (S. 181–182); 24, 25, 80, 108, 110, 113, 135, 136, 153, 157, 166 (S. 251–255)). Einige Reaktionsgleichungen sind typographisch ungeschickt oder fehlerhaft (z. B. Gl. 2.67; 5.16; 7.16; 7.17; 7.18; 7.124; 7.132; 7.143 und 7.144). Zwischen Mesomerie- und Gleichgewichtspfeilen wird nicht streng unterschieden.

Insgesamt ist das vorliegende Buch, dessen Benutzung durch ein gutes Autoren- und Sachregister erleichtert wird, gleichermaßen zur Einführung wie zur Weiterbildung von Anorganikern und Organikern geeignet und kann als wertvolle Hilfe zur Diskussion von Geschwindigkeiten und Mechanismen chemischer Reaktionen in Lösung dienen.

C. Reichardt [NB 647]

**Encyclopedia of Polymer Science and Technology.** Plastics, Resins, Rubbers, Fibers. Herausgeg. von *H. F. Mark*, *N. G. Gaylord* und *N. M. Bikales*. Band 2: Amino Resins – Casein. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, New York-London-Sydney 1965. 1. Aufl., XIII, 871 S., zahlr. Abb. u. Tab., Einzelpreis 375s; Subskr.-Preis 300s.

Der 2. Band des Handbuchs<sup>[\*]</sup> enthält 41 Beiträge; die meisten der 56 Autoren sind in der Industrie in USA tätig. Die große Mannigfaltigkeit des behandelten Stoffgebietes ist aus den folgenden Angaben ersichtlich.

Unter dem Stichwort „Amino Resins“ (94 S., 101 Zitate) werden nicht nur anhand zahlreicher übersichtlicher Formeln die grundlegenden Reaktionen behandelt, sondern es wird auch auf die technische Seite näher eingegangen. Mit der Herstellung von Polymeren befassen sich die Abschnitte „Anionic Polymerization“ (mit 143 Zitaten, leider sind wichtige, in den Jahren 1963 und 1964 erzielte Fortschritte nicht darin enthalten), „Block and Graft Copolymers“ (44 S., 254 Zitate, Darstellung, Eigenschaften und Verwendung dieser Copolymeren), „Cage Effect“ (6 S. unter spezieller Berücksichtigung der bei der Polymerisation auftretenden Erscheinungen) und „Bulk Polymerization“ (24 S., 82 Zitate). Im letztgenannten Beitrag ist zu beanstanden, daß die Polymerisationswärme von Vinylchlorid mit 14,4–16,7 kcal/mol angegeben wurde, ohne nähere Hinweise, die bei einer so starken Streuung notwendig wären; ferner ist die Tabelle über die Dichten der Monomeren und der zugehörigen Polymeren etwas dürftig.

„Antibodies and Antigens“ ist in anbetracht der allgemeinen Bedeutung dieses Gebietes wohl etwas zu knapp (nur 12 S.). Dagegen kann der Beitrag „Biocides“ (22 S.) hinsichtlich der

[\*] Vgl. *Angew. Chem.* 78, 156 (1966).

Fülle des übersichtlich geordneten Materials als vorbildlich betrachtet werden. Die umfassende Liste der handelsüblichen Stabilisatoren in „Antioxidants“ (27 S.) ist ebenfalls zu begrüßen; eine ähnliche Zusammenstellung wird in „Antistatic Agents“ (25 S.) vermißt. „Aqueous Polymerization“ (144 Zitate, 37 S.) enthält zwar eine gute Zusammenfassung der verschiedensten Initiatortypen, jedoch sind die Angaben über die hier doch besonders interessierende Wasserlöslichkeit der Monomeren, auch bei verschiedenen Temperaturen, sehr kurz gehalten.

Mit mehr technischen Problemen befassen sich die Abschnitte „Annealing“ (mit 13 S. wohl etwas zu knapp), „Automotive Applications“ (12 S.), „Bag Molding“ (17 S.), „Belting“ (12 S.), „Biaxial Orientation“ (34 S. mit mehreren Abbildungen), „Bituminous Materials“ (36 S. mit 18 Übersichtstabellen), „Bleaching“ (46 S., zahlreiche apparative Angaben), „Blowing Agents“ (detaillierte Hinweise auf die Brauchbarkeit einzelner Verbindungstypen als Verschäumungsmittel), „Building and Construction Applications“ (mit mehreren Abbildungen aus der Praxis), „Calendering“ (19 S.) und „Casein“ (13 S.).

Spezielle Polymere werden in den Abschnitten „Bicycloheptene and -heptadiene Polymers“ (7 S.), „Boron Containing Polymers“ (hier sind die tabellarischen Übersichten besonders hervorzuheben, Literatur bis Ende 1964 berücksichtigt, 23 S.), „Butadiene Derivatives, Polymeric“ (12 S., 87 Zitate), „Butadiene Polymers“ (76 S., 262 Zitate), „Butylene Polymers“ (40 S., 79 Zitate) und „N-Carboxyanhydrides“ (23 S.) behandelt. Merkwürdigerweise werden bei den Butadienderivaten die Copolymeren gar nicht und bei den Butylenpolymeren nur sehr kurz gebracht; auch die Tabelle mit den r-Werten der Copolymerisation von Butadien sollte etwas vollständiger sein. In den Beiträgen für die speziellen Polymeren werden oft Listen der Handelsnamen vermißt; deshalb schlägt der Rezensent vor, später unter „Trade names“ eine ausführliche Tabelle zu bringen, alphabetisch geordnet sowohl nach den wissenschaftlichen Bezeichnungen als auch nach den Handelsnamen.

Hilfsmittel für die Polymerisation und für die fertigen Polymerisate werden unter „Antiozonants“ (8 S.), „Azo Catalysts“ (sehr ausführliche Tabelle mit charakteristischen Eigenschaften von 71 Azoverbindungen), in „Antifoaming Agents“ (9 S.) und in „Brighteners, Optical“ (9 S.) gebracht. Für die Stichwörter „A-Stage“ und „B-Stage“, die sich auf die Herstellung von hitzehärtenden Harzen beziehen, wird in 2 bzw. 4 Zeilen nur die Definition gegeben (ohne Beispiele). Die Diffusion von gasförmigen Molekülen durch Polymerfilme wird in „Barriers, Vapor“ behandelt (13 S.). Schließlich ist noch auf die Kapitel „Boron Compounds“ (16 S., zahlreiche Einzelangaben über B-Verbindungen), „Bagasse“ (5 S.) und „Carbon“ (auf 18 S. werden die wichtigsten Rußtypen besprochen) hinzuweisen.

Neben diesen Stichwörtern gibt es zahlreiche weitere, die auf andere Stellen des Werkes hinweisen; z. B. kommt allein im vorliegenden Band der Hinweis auf „Biocides“ unter vier weiteren Stichwörtern vor. Durch eine solche Unterteilung wird der Gebrauch des Werkes wesentlich erleichtert.

O. Fuchs [NB 623a]

**Encyclopedia of Polymer Science and Technology.** Plastics, Resins, Rubbers, Fibers. Herausgeg. von *H. F. Mark*, *N. G. Gaylord* und *N. M. Bikales*. Band 3: Casting – Cohesive Energy. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, New York-London-Sydney 1965. 1. Aufl., XIII, 862 S., zahlr. Abb. u. Tab., Einzelpr. 375s; Subskr.-Preis 300s.

Im 3. Band (28 Beiträge von 48 Autoren) nehmen die Cellulose und ihre Derivate über die Hälfte des Buches ein. Die Cellulose selbst wird auf 97 Seiten mit 436 Zitaten behandelt; in 56 Abbildungen und 18 Tabellen sind die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften übersichtlich angeführt. Es treten allerdings Überschneidungen dieses Abschnittes mit „Cellulose, Biosynthesis“ (13 S., 43 Zitate),

„Cellulose, Graft Copolymers“ (44 S., 81 Zitate, eindrucksvolle mikroskopische Aufnahmen, auch unveröffentlichte Ergebnisse des Verfassers [Immergut]), „Cellulose Derivates“ (17 S., in denen nur die „nichtklassischen“ Cellulose-derivate wie Desoxy-, Aminodesoxy-, Halogendesoxy-Cellulosen u.ä., sowie oxidierte Cellulose und Derivate angeführt werden), „Cellulose, Microcrystalline“ (7 S.) und „Cellulose, Analytical Methods“ (mit 5 S. zu kurz) auf. Durch eine Vermeidung solcher Überschneidungen hätte Platz gespart werden können, der einer Erweiterung anderer Teile zugute gekommen wäre.

Auf die Cellulosefolie wird im Abschnitt „Cellophane“ (20 S., 150 Zitate, Herstellung, Anwendung) eingegangen; die Firma Kalle, der das Warenzeichen „Cellophan“ gehört, wird nicht erwähnt, wohl aber sind drei amerikanische Hersteller genannt. Weiter sind zu nennen: „Cellulose Esters, Inorganic“ (18 S. über Nitrate, eine halbe Seite über andere Ester; hier fehlt eine Tabelle über die Abhängigkeit der Löslichkeit der Ester vom Nitrierungsgrad), „Cellulose Esters, Organic“, unterteilt in „Manufacture“ (28 S., 102 Zitate, gute Übersichtstabellen), „Plastics“ (66 S., 74 Zitate, wobei technische Fragen zwar im Vordergrund stehen, daneben aber auch die Eigenschaften in größeren Tabellen zusammengefaßt sind), „Fibers“ (56 S., 58 Zitate, mehrseitige Tabellen über sonst oft vermiste Handelsnamen, ferner Herstellung und Verwendung) und „Miscellaneous Cellulose Esters“ (4 S.). „Cellulose Ethers“ (91 S., 181 Zitate) mit den Hauptteilen Äthyl-, Methyl-, Hydroxyalkylmethyl-, Hydroxyäthyl-, Na-Carboxymethyl-, Cyanomethyl- und Carbamoyläthyl-Cellulose, sowie schließlich weitere Celluloseäther; in den meisten dieser Beiträge fehlt eine klare Darstellung der für die Praxis doch so wichtigen Löslichkeits- und Weichmachereigenschaften.

Mit der Herstellung von Polymeren und mit der Polymerisationskinetik befassen sich die Abschnitte „Cationic Polymerization“ (25 S., 66 Zitate, der Mechanismus wird ausführlich gebracht, die Katalysatoren sind nur beispielsweise angeführt), „Catalysis“ (kurze Beschreibung der Methoden zur Herstellung von Makromolekülen, 9 S.), „Ceiling Temperature“ (mit einer Seite zu kurz, nur vier Beispiele, Literatur nur bis 1958), „Chain-Reaction Polymerization“ (26 S., 112 Zitate, hier und in „Catalysis“ werden u.a. auch die Ziegler-Katalysatoren gestreift, ausführlicher erst im letzten Band), „Chain Transfer“ (36 S., 126 Zitate, Bestimmung der Übertragungskonstanten und Ergebnisse, spezielle technische Anwendungen) und „Chemically Resistant Polymers“ (30 S., 57 Zitate, darunter zahlreiche aus 1963 und 1964, besondere Berücksichtigung der für die Raketentechnik geeigneten Polymeren).

Mehr anwendungstechnischen Charakter besitzen „Casting“ (20 S., enthält überflüssige Abbildungen), „Coating Methods“ (69 S., ausführliche Beschreibung der Verfahren, 89 Abbildungen) und „Cellular Materials“ (51 S., 152 Zitate, Verfahren, statistische Angaben, Eigenschaften). Die einzelnen Typen von Polychloropren sind in „2-Chlorobutadiene Polymers“ beschrieben (36 S., 79 Zitate, Herstellung, Anwendung u.a.).

Auf analytische Methoden wird in folgenden Abschnitten eingegangen: „Characterization of Polymers“ (21 S., 77 Zitate, wobei aber einige charakteristische Strukturmerkmale wie Verzweigung, Sequenzlängenverteilung in Blockcopolymeren, Probleme der Bestimmung der chemischen Uneinheitlichkeit, Kopf-Kopf-Strukturen, Fremdgruppen, Netzwerke u.a. nur gestreift oder überhaupt nicht erwähnt werden), „Chemical Analysis“ (34 S., 197 Zitate, neben den chemischen Methoden werden auch die physikalischen wie IR- und NMR-Spektren sowie Differentialthermoanalyse u.a. kurz genannt) und „Chromatography“ (32 S., 76 Zitate, Methoden, Beispiele). An Einzelverbindungen werden „Castor Oil“ (6 S.) und „Chitin“ (11 S.) behandelt. Der Band schließt mit „Cohesive-Energy Density“ (30 S., 75 Zitate bis einschließlich 1964, Tabellen für die Löslichkeitsparameter von nieder- und hochmolekularen Verbindungen, Sonderfälle bei Vorliegen von stärker polaren Gruppen).

Insgesamt ist festzustellen, daß auch dieser Band eine Fülle von Daten aus dem Polymergebiet enthält, die man sonst nur mühsam in der Spezialliteratur finden kann. Die Enzyklopädie stellt daher angesichts der stürmischen Entwicklung von Wissenschaft und Technik der makromolekularen Stoffe eine wertvolle Hilfe dar.

O. Fuchs [NB 623b]

**Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Band VI, Teil 3: Sauerstoffverbindungen I.** Herausgeg. von Eugen Müller. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965. 4. Aufl., XLVIII, 382 S., 4 Abb., 70 Tab., geb. DM 212.—.

Der vorliegende Band VI/3, Sauerstoffverbindungen I des Houben-Weyl setzt die Folge dieser Monographien über die Methoden der präparativen organischen Chemie in gewohnter Gründlichkeit und kaum verbesserungsfähiger Weise fort.

Das Buch beginnt mit Kapiteln über Darstellungen und Umwandlungen der Äther, Acetale, Orthocarbonsäureester und Oxoniumsalze, wobei die Literatur bei den Äthern bis einschließlich 1962, bei den übrigen drei Substanzklassen bis 1963 berücksichtigt wurde. Aus der Feder H. Meerweins stammend, lassen diese Kapitel hinsichtlich Klarheit der Darstellung, Vollständigkeit der Syntheseverfahren sowie Vielzahl der eingearbeiteten experimentellen Erfahrungen keine Wünsche offen. Die folgenden Kapitel befassen sich mit Methoden der Herstellung und Umwandlung von Epoxiden, Oxetanen und Dihydro- bzw. Tetrahydrofuran-derivaten, wobei die Literatur bis 1963 berücksichtigt ist. Auch diese Kapitel zeichnen sich durch straffe Systematik und besondere gründliche Bearbeitung aus.

Das Kapitel „Äther“ ist unterteilt in rein aliphatische, arylaliphatische und rein aromatische sowie in die Gruppe der ungesättigten Äther, so daß methodische Variationen vergleichbarer Verfahren auch unter dem Aspekt der Reaktivität der einzelnen Stoffklassen gesehen werden können. Es sei besonders hervorgehoben, daß auch die Methoden der Zuckeralkylierung geschlossen abgehandelt werden, was besonders für den präparativ arbeitenden Biochemiker von Nutzen ist. Die Methode der Ätherumwandlung umfassen alle bei Äthern beobachteten Oxidations-, Spaltungs- und Umlagerungsreaktionen in systematischer Ordnung. Auch der meist vernachlässigte sterische Gesichtspunkt ist für den Fall der Alkoholaddition an ungesättigte Äther berücksichtigt (S. 42).

Im Kapitel über die Methoden der Acetal- und Ketal-Herstellung wird neben den älteren Verfahren besonderes Augenmerk auf die allgemein anwendbaren Verfahren mit Orthoestern hingewiesen. Vermißt werden vielleicht die Verfahren zur Darstellung von Spiroketalen, die ja einer Reihe von Naturstoffen zugrundeliegen (z. B. F. Bohlmann et al., Chem. Ber. 94, 3193 (1961)); man findet sie allerdings später in anderem Zusammenhang erwähnt (S. 552 u. 699ff.). Auch Ketenacetale sollten in einer späteren Auflage berücksichtigt werden; lediglich ein Beispiel ist im Kapitel „Epoxyde“ (S. 484) erwähnt.

Beim Thema „Umwandlungen von Oxoniumsalzen“ sind die synthetischen Möglichkeiten unter Verwendung von Pyryliumsalzen nur verhältnismäßig knapp erwähnt (S. 352 bis 358 u. 363–365). Andererseits sind die säure- und basenkatalysierten Ringöffnungsreaktionen der Epoxide zweimal (S. 42ff. u. S. 448ff.) beschrieben. So etwas läßt sich wohl nicht ganz vermeiden, wenn Kapitel von verschiedenen Autoren geschrieben werden. Bei den Umwandlungsreaktionen der Epoxide wäre die präparativ interessante Abspaltung des Sauerstoffatoms durch Triphenylphosphin unter Olefinbildung vielleicht erwähnenswert. Bei der Behandlung der Methoden der Oxetanherstellung durch Cycloaddition von Olefinen an Ketone (S. 503) fehlt der Hinweis auf die photochemische Oxetanbildung (Paterno-Büchi-Reaktion) aus Olefinen und Carbonylverbindungen, da diese Methode „präparative“ Mengen darzustellen gestattet und in vielen Fällen stereospezifisch verläuft. Im Zusammenhang mit den Dihydrofuran-Dien-Addukten (S. 559) im Kapitel zur Herstellung fünfgliedriger cyclischer Äther wäre eine Bemerkung