

Phase Transfer Catalysis in Organic Chemistry. Von W. P. Weber und G. W. Gokel. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977. 280 S., geb. DM 64,70. – **Phase Transfer Catalysis. Principles and Techniques.** Von C. M. Starks und C. Liotta. Academic Press, New York-San Francisco-London 1978. 365 S., geb. \$ 38,00.

Der Begriff Phasentransfer-Katalyse kennzeichnet einen wesentlichen Fortschritt der chemischen Synthese in der letzten Dekade. Nach mehreren Übersichtsartikeln^[*] liegen nun die ersten beiden Monographien vor (für eine dritte gibt es bereits Verlagsankündigungen^[**]), geschrieben von Autoren, die an der Entwicklung des Gebietes aktiv Anteil hatten, im Falle Starks' sogar namensgebend wirkten. Die Bücher sind angenehm lesbar konzipiert und gesetzt, und die Zahl der Druckfehler hält sich in Grenzen. Beide Bände sind etwas aufgebläht durch Wiederholungen desselben Sachverhalts in mehreren Kapiteln und durch tabellarische Auflistung jeder umgesetzten Verbindung mit Ausbeutenangabe, was bei Fehlen wesentlicher Unterschiede in homologen oder analogen Reihen unnötig erscheint. Der Stoff ist in beiden Büchern im synthetischen Teil ähnlich nach Umsetzungstypen geordnet: einfache Substitutionen, Alkylierungen und Kondensationen, Methoden zur Carbenerzeugung, Ylidreaktionen, Oxidationen und Reduktionen, vermischte weitere Phasentransfer-Katalysereaktionen (so bei Starks und Liotta). Es wird eine weitgehende Literaturerfassung angestrebt, die bei Weber und Gokel bis Ende 1976 geht (Anhang mit weiteren Stellen aus 1976/77 ist kapitelweise gegliedert, insgesamt 650 Zitate), während Starks und Liotta bis Ende 1977 knapp 700 von 900 ihnen bekannte Stellen verarbeiten. Die Entwicklung geht schnell weiter: Der Rezensent hat aus 1978/79 bereits über 200 neue Hinweise in seiner Kartei!

Deutliche Unterschiede zwischen den Büchern finden sich in den theoretischen Grundlagen (drei Kapitel mit 90 Seiten bei Starks und Liotta, ein Kapitel mit 17 Seiten bei Weber und Gokel) und beim Abdruck typischer Arbeitsvorschriften (fehlt bei Weber und Gokel). Während Weber und Gokel allgemeine, mechanistische und theoretische Fragen kurz abhandeln, haben Starks und Liotta viel Mühe auf das Sammeln von Daten zur Extraktion von Anionen und Kationen in organische Lösungsmittel, zum reaktiven Verhalten in verschiedenen Medien und zu anderen grundlegenden Fragen verwandt. Kinetik, Grenzbedingungen und mögliche mechanistische Alternativen werden diskutiert, Hinweise auf die Wahl des Katalysators und Lösungsmittels sowie der Bedingungen einer neuen Reaktion werden gegeben. All das kommt bei Weber und Gokel zwar auch vor, aber doch sehr summarisch. Obwohl man noch weit davon entfernt ist, die Katalysatoraktivität oder den exakten Reaktionsverlauf neuer phasentransfer-katalytischer Prozesse vorhersagen zu können, geben Starks und Liotta wesentliche Ansätze zu einer allgemeinen Theorie, die für Substitutionsreaktionen schon recht fortgeschritten ist. Schwierigkeiten treten bei der Erklärung der Alkylierung und Carbenerzeugung in Gegenwart konzentrierter Natronlauge auf. Die sonst stets kritisch wägende Haltung der Autoren Starks und Liotta ist hier nicht konsequent, wenn sie z. B. mit mehreren Werten für die selektive Extraktion von OH^- arbeiten (S. 173: Br^- wird 10^3 mal leichter als OH^- extrahiert, nach Tabelle 7, S. 24, jedoch nur 1650mal. Obwohl an anderer Stelle von der

Schwerlöslichkeit des Tetrabutylammoniumhydroxids in Benzol gesprochen wird, ist in Tabelle 3, S. 18, ein offensichtlich falscher Extraktionswert nachgedruckt). Diese kleinen Mängel nehmen nichts weg von der Tatsache, daß ein sehr gutes Buch entstanden ist. Demjenigen, der die Entwicklung nicht weiter abwarten will, sei – trotz der besseren Aufmachung, des besseren Papiers und des angenehmeren Umbruchs bei Weber und Gokel – das Buch von Starks und Liotta an erster Stelle empfohlen.

Eckehard V. Dehmlow [NB 471]

Principles of Chemical Kinetics. Von G. G. Hammes. Academic Press, New York 1978. X, 268 S., geb. \$ 19,50.

Trotz erfreulicher Neuerscheinungen herrscht immer noch Mangel an in die Reaktionskinetik einführenden Büchern, die die Grundlagen der formalen Kinetik behandeln und zugleich an Schwerpunkte aktueller Forschung heranzuführen. Dem vorliegenden Buch gelingt es, diese Lücke teilweise zu schließen. Es basiert auf dem Werk von Amdur und Hammes, das von Hammes nach dem Tode von Amdur neu geschrieben wurde. Es enthält Kapitel über die formale Kinetik, die Stoßtheorie und die Theorie des Übergangszustandes. Nach Beispielen von bi- und unimolekularen Gasreaktionen und deren moderneren Theorien werden Molekularstrahlexperimente sowie Versuche zur Energieübertragung – auch neuere Laserexperimente – besprochen. Die Stoßwellentechnik wird in einem Anhang abgehandelt. Es folgt ein Überblick über Lösungsreaktionen, zunächst anhand elektrochemischer Beziehungen diskutiert, dann an neueren Untersuchungsmethoden wie Relaxationsverfahren und NMR-Spektroskopie orientiert. Nach einem Überblick über protonolytische Reaktionen und Säure-Base-Katalyse schließt das Buch mit einem Kapitel über Enzymkinetik.

Dem Autor ist eine lebendige und kompakte Darstellung ausgewählter Kapitel der modernen Reaktionskinetik gelungen. Es ist klar, daß bei einer Auswahl manche Gebiete gar nicht oder nur kurz berührt werden können. Wegen seiner aktuellen Themenauswahl ist das Buch als Einführung in einige Schwerpunkte moderner Forschung im Bereich der Reaktionskinetik und als Ergänzung zur Grundlektüre eines Kinetikkurses dem fortgeschrittenen Studenten sehr zu empfehlen.

Jürgen Troe [NB 466]

Inorganic Polymers. Von N. H. Ray. Academic Press, London 1978. VIII, 174 S. £ 8,40.

Das Buch gibt einen knappen Überblick über den derzeitigen Entwicklungsstand der anorganischen Polymere, die hier als Großmoleküle ohne Kohlenstoff im Skelett mit hauptsächlich kovalenten Bindungen verstanden werden. Polyphosphorsäureester und vor allem Silicone, die unter diese Definition fallen, werden wegen ihres hohen Anteils an organischen Seitengruppen nicht besprochen. Kurz diskutiert werden die wichtigsten physikalischen Parameter: Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit, Sprödigkeit, Löslichkeit und Glasübergangstemperatur. Aus der Tatsache, daß die meisten anorganischen Polymere, auch die hochvernetzten, ohne Zerstörung über die Glasübergangstemperatur hinaus erhitzt werden können – was bei organischen Polymeren in der Regel unmöglich ist – und sich so verarbeiten lassen, folgert der Autor, der bisherige Ansatz, anorganische Linearpolymere durch Herabsetzung der Funktionalität von Elementen wie B, Si oder P herzustellen, sei grundsätzlich falsch.

[*] Z. B. Angew. Chem. 86, 187 (1974), 89, 521 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 170 (1974), 16, 493 (1977).

[**] Phase Transfer Catalysis. Von E. V. und S. S. Dehmlow. Verlag Chemie International, New York und Weinheim, im Druck.

Die anorganischen Polymere werden nach der Koordinationszahl der (des) das Polymerskelett bildenden Elemente(s) wie folgt eingeteilt:

KZ 2: Linearpolymere: S, Se, Te, lineare Metaphosphate, Polycarborane und die derzeit viel diskutierten Polyphosphazene und SN-Polymere

KZ 3: Chalkogenidgläser wie As_2S_3 und Ultraphosphate

KZ 3–4: Borat- und Borphosphatgläser

KZ 4: Quarzglas, Alkalimetallsilicate, Borosilicatgläser, Glaskeramik, BeF_2 , Phosphoroxidnitrid, kristalline Silicate wie Leiter- und Schichtsilicate, dreidimensionale Netzwerke wie Feldspäte und Zeolithe, Bor- und Aluminiumphosphat

KZ > 4: Titan-, Zirkonium- und Zinnphosphat, SiP_2O_7 .

Der Schwerpunkt der Betrachtung liegt bei den Gläsern.

Es folgt ein Abschnitt über anorganische Fasern, z.B. auf der Basis von Al_2O_3 und ZrO_2 ; Glasfasern werden nicht besprochen, aber die Reaktionen beim Abbinden von Zement. Emails bleiben unerwähnt.

Die Betrachtungen des Autors zur Notwendigkeit, organische Polymere durch anorganische zu ersetzen – z.B. wegen des knapp werdenden Rohstoffs Erdöl –, sind recht anfechtbar.

An wen wendet sich das Buch? Es ist sicher ein Denkanstoß für den in Forschung und Entwicklung tätigen Chemiker. Zur kritischen Würdigung setzt es aber beim Leser recht erhebliche Kenntnisse der anorganischen und organischen Chemie sowie der Polymerchemie voraus.

Reinhard Schliebs [NB 463]

The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions.

Von V. Gutmann. Plenum Press, New York 1978. XVI, 279 S., geb. £ 33.00.

In den letzten zehn Jahren hat der Autor in einer Reihe vielbeachteter Arbeiten versucht, das Donor-Acceptor-Modell der Koordinationschemie zu einem einheitlichen Konzept zur Beschreibung aller Arten von molekularen Wechselwirkungen auszubauen. Die vorliegende Monographie enthält eine ausführliche Darstellung dieses Ansatzes.

In zwei relativ kurzen einführenden Kapiteln wird der Ansatz beschrieben: Die wesentlichen Auswirkungen einer Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen zwei Teilsystemen (zwei Molekülen, Molekül und Lösungsmittel, etc.) auf die Eigenschaften dieser Teilsysteme im Komplex lassen sich in drei Regeln über die Änderung der Bindungslängen (den „bond-length variation rules“) zusammenfassen. Die Fähigkeit der Teilsysteme zur Bildung von Donor-Acceptor-Bindungen wird durch empirische molekülspezifische Parameter (Donorzahl, Acceptorzahl) charakterisiert, die durch kalorimetrische, kinetische oder NMR-Messungen ermittelt werden können.

In den fünfzehn folgenden Kapiteln wird dieses Konzept auf eine große Vielfalt chemischer Phänomene angewendet, angefangen von der Bildung einfacher Koordinationsverbindungen isolierter Moleküle wie $\text{H}_3\text{N}^+\text{BF}_4^-$ über Lösungsmittelleffekte bis zu Enzymreaktionen. Jedesmal werden die Donor- und Acceptorzahlen der Teilsysteme in Beziehung gebracht zu den Eigenschaften des entstehenden Komplexes: geometrische Struktur, Partialladungen, Stabilität, chemisches Verhalten, Reaktionsmechanismen usw.

Dem Autor ist es gelungen, eine Fülle weit auseinanderliegenden Materials aus allen Teilbereichen der Chemie unter einheitlichen Gesichtspunkten zu diskutieren und eine Vielfalt unterschiedlicher Reaktionen in einem Konzept zusammenzufassen. Manchmal scheint der Ansatz zu einfach zu sein, manchmal ist es auch wenig befriedigend, daß das Konzept rein auf empirischen Parametern aufgebaut ist, ohne daß je versucht wird, die Details einer chemischen Bindung zu verstehen und zu diskutieren. Aber man muß dem Autor

schon beipflichten, wenn er im Vorwort meint, daß das Donor-Acceptor-Modell ein nützliches allgemeines Konzept ist, mit dem sich viele Phänomene erklären und vorhersagen lassen.

Volker Staemmler [NB 472]

Neuerscheinungen

Die im folgenden angezeigten Bücher sind der Redaktion zugesandt worden. Nur für einen Teil dieser Werke können Rezensionen erscheinen, da die Seitenzahl, die für den Abdruck von Buchbesprechungen zur Verfügung steht, begrenzt ist. Alle aufgeführten Werke können über die Buchhandlung Chemie, Boschstraße 12, D-6940 Weinheim, bezogen werden.

Mass Spectrometry, Part A. (Practical Spectroscopy Series, Vol. 3). Herausgegeben von C. Merritt, Jr., und C. N. McEwen. Marcel Dekker, New York 1979. XI, 284 S., geb. \$ 35.00. – ISBN 0-8247-6749-7

Immobilized Enzymes. Research and Development. Herausgegeben von I. Chibata. John Wiley & Sons, New York 1978. VIII, 284 S., geb. \$ 46.00. – ISBN 0-471-26531-0

Atomic Absorption Spectroscopy. Vol. 25. Von M. Slavin. John Wiley & Sons, New York 1978. 2. Aufl. XIII, 193 S., geb. \$ 26.00. – ISBN 0-471-79652-2

General and Synthetic Methods. Vol. 2. Senior Reporter: G. Pattenden. The Chemical Society, London 1979. XI, 263 S., geb. DM 130.00. – ISBN 0-85186-910-6. – Ein Band der Reihe „Specialist Periodical Reports“

Molecular Structure and Bonding. The Qualitative Molecular Orbital Approach. Von G. M. Gimarc. Academic Press, New York 1979. IX, 224 S., geb. \$ 18.00. – ISBN 0-12-284150-6

Advances in Organometallic Chemistry. Vol. 17. Herausgegeben von F. G. A. Stone und R. West. Academic Press, New York 1979. XI, 511 S., geb. \$ 49.50. – ISBN 0-12-031117-8

Korrosionsschutz – Beschichtungsschäden auf Stahl. Von K.-A. van Oeteren. Bauverlag, Wiesbaden 1979. XVIII, 213 S., geb. ca. DM 60.00. – ISBN 3-7625-1200-0

Drug Design. Vol. VIII. Herausgegeben von E. J. Ariens. Academic Press, New York 1979. XVII, 420 S., geb. \$ 42.00. – ISBN 0-12-060308-X

For Ilya Prigogine. Advances in Chemical Physics, Vol. XXXVIII. Herausgegeben von S. A. Rice. John Wiley & Sons, New York 1978. 472 S., geb. ca. \$ 50.85. – ISBN 0-471-03883-0

Advances in Catalysis. Vol. 27. Herausgegeben von D. D. Eley, H. Pines und P. B. Weisz. Academic Press, New York 1978. XIII, 399 S., geb. \$ 38.00. – ISBN 0-12-007827-9

Advances in Quantum Chemistry, Vol. II. Herausgegeben von P.-O. Löwdin. Academic Press, New York 1978. XII, 487 S., geb. \$ 47.50. – ISBN 0-12-034811-X