

- injiziert, die Reaktionsmischung wird noch 1–3 h (10f: 16 h) bei –78°C gerührt und dann mit 30 mmol Essigsäure versetzt. Nach Erwärmen auf 0°C wird mit 50 mL 10proz. NaK-Tartratlösung und mit 50 mL Ether ausgeschüttelt und wie üblich [1a] aufgearbeitet. Isolierung von 10 durch Mitteldruck-Chromatographie an Silicagel (Ether/Petroether).
- [12] Die stereochemische Zuordnung ist durch Abbau zu bekannten 3-Hydroxyalkansäuren [1a] (10a, 10d) oder durch Umwandlung in bekannte γ-Lactone (10b [16], 10f [1c], 10g [1f, 17]) gesichert.
- [13] Wir führen die mit 12b verbesserte Regioselektivität auf erhöhte α-Se-

- lektivität des Li/Al-Austausches zurück. – 12a reagiert mit lithiierten 2-Butenylethern ausschließlich zu γ-Alanen; vgl. M. Koreeda, Y. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 845.
- [14] P. A. Grieco, T. Oguri, Y. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.* 1978, 419.
- [15] Arbeitsvorschrift sowie Literaturzusammenstellung zu γ-Lacton-Synthesen mit Homoenolat-Reagentien siehe [1c].
- [16] M. Masuda, K. Nishimura, *Chem. Lett.* 1981, 1333; vgl. auch zit. Lit.
- [17] J. Huang, J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 861; und zit. Lit. – Synthese von „cis“-14g: [1f].

## NEUE BÜCHER

**Technische Chemie I. Grundverfahren.** Von W. Brötz und A. Schönbucher. Verlag Chemie, Weinheim 1983. XVI, 338 S., geb. DM 68.00.

Der erste Band dieses zweibändigen Werkes stellt die allgemeinen Grundlagen der Technischen Chemie dar. Abgestimmt auf das „Lehrprofil Technische Chemie“ des Dechema-Unterrichtsausschusses vom Mai 1981 ist dieses klar gegliederte Lehrbuch besonders auf Verständlichkeit angelegt. Die Autoren geben einen Überblick über die drei Hauptfachrichtungen der Technischen Chemie, die an Hochschulen im allgemeinen durch Mechanische Verfahrenstechnik, Thermische Verfahrenstechnik und Chemische Reaktionstechnik abgedeckt werden.

Der Darstellung der Grundverfahren dieser drei Schwerpunkte ist ein Grundlagenteil vorangestellt, der im wesentlichen die aus Physik, Physikalischer Chemie, Strömungslehre und Thermodynamik des Stoff- und Wärmetransportes erforderlichen Grundkenntnisse umfaßt. Eine große Zahl von tabellarischen Zusammenstellungen, die von Maßeinheiten über dimensionslose Kennzahlen, Widerstandsbeiwerte, Diffusions- und Stoffübergangskoeffizienten bis zu Berechnungshilfen für Wärmeübergangs- und Wärmedurchgangskoeffizienten reichen, tragen dazu bei, diesem Band auch den Charakter eines Nachschlagewerkes zu verleihen.

Unter den mechanischen Grundverfahren sind alle die Grundoperationen zusammengefaßt, die ohne stoffliche Veränderung (ohne chemische Umsetzung) durchgeführt werden. Anhand von Diagrammen und zahlreichen Schnittzeichnungen von Apparaten wird im einzelnen eingegangen auf Lagerung, Transport und Mischen von Flüssigkeiten, Gasen und Schüttgütern, die Trennung von disperßen Systemen (fest/flüssig, fest/gasförmig) sowie auf das Klassieren, Sortieren und Zerkleinern von Schüttgütern. Unter den Oberbegriffen Kontaktieren von Schüttgütern mit Fluiden und von Fluiden mit Fluiden werden Apparate und ihre Auslegung vorgestellt, die bei den thermischen und reaktionstechnischen Grundverfahren zum Einsatz kommen. So werden die wichtigsten Einflußgrößen bei der Auslegung von Festbetten, Wirbelschichten, Rührwerken und Drehrohren zusammengestellt und jeweils die Hauptanwendungsgebiete angegeben. Gleichermaßen gilt für die Fluid-Fluid-Kontaktapparate wie Rieselfilmapparaturen, Füllkörpersäule, Sprühturm, Blasensäule und Bodenkolonnen.

Bei den thermischen Grundverfahren werden zunächst die Probleme der Wärmezufuhr und -abfuhr ausführlich dargestellt. Nach Abhandlung der Prozeßwärme- und -kälteerzeugung sowie Wärmeträgermedien nimmt die eigentliche Ausstattung für den Wärmeaustausch und die Auslegung dieser Apparate einen breiten Raum ein. Die folgenden Kapitel der Grundoperationen Destillieren und Rektifizieren, Absorbieren, Extrahieren, Adsorbieren, Trocknen und Kristallisieren sind jeweils so aufgebaut,

dass nach der Darstellung der thermodynamischen Grundlagen auf die Verfahrensauslegung eingegangen wird; somit werden grundlegende Informationen relativ schnell zugänglich. Sehr ausführlich ist vor allem die Trocknung, speziell die Anwendung des Mollier-Diagramms, dargestellt.

Die reaktionstechnischen Grundverfahren sind in die thermischen, elektro-, photo- und biochemischen Reaktionen unterteilt, wobei die thermischen Reaktionen den weitaus größten Raum einnehmen. Der hier verwendete Begriff der thermischen Reaktion ist dadurch begründet, dass die Reaktionshemmung durch die Wahl der Temperatur der Reaktionsmasse überwunden wird. Nach Besprechung der Reaktortypen werden für die Modellreaktoren Rührkessel (kontinuierlich und diskontinuierlich) und Rohrreaktor die Berechnungsmöglichkeiten und das prinzipielle Verhalten am Beispiel einer einfachen Reaktion 1. Ordnung dargestellt; ein übersichtlicher Leistungsvergleich folgt. Ferner wird auf die Verweilzeitverteilung und ihre meßtechnische Erfassung sowie auf komplexe Reaktionen eingegangen. Der Einfluß von Wärme- und Stofftransport auf das Reaktionsgeschehen und die Folgen für Auswahl und Dimensionierung des Reaktors sind in sehr gut faßlicher Form zusammengestellt. Die elektro-, photo- und biochemischen Reaktionen werden auf nur wenigen Seiten angerissen.

Dieses Buch dürfte neben dem ausgebildeten Verfahrenstechniker vor allem dem in der Industrie tätigen Chemiker eine optimale Einführung in die Grundverfahren der Technischen Chemie geben. Als Lehrbuch kann das Werk dem Studienanfänger der Technischen Chemie und Verfahrenstechnik einen leicht verständlichen Überblick über die Schwerpunktfächer seines Studiums vermitteln. Zur Vertiefung ist die umfangreiche Zusammenstellung weiterführender Literatur von großem Nutzen.

B. Egerer [NB 620]  
Arbeitsbereich Verfahrenstechnik I  
der Technischen Universität Hamburg-Harburg

**The Chemistry of the Allenes.** Herausgegeben von S. R. Landor. Academic Press, London 1982. Band 1: Synthesis, XIV, S. 1–234, geb. \$ 66.00; Band 2: Reactions, XIV, S. 235–578, geb. \$ 86.00; Band 3: Stereochemical, Spectroscopic and Special Aspects, XIV, S. 579–882, geb. \$ 86.00. – Jedem Band ist das Gesamtsachregister angefügt (26 S.).

In einer kurzen Einführung (1. Kapitel, 17 S.) stellt S. R. Landor im ersten Band die Themen aller drei Bände vor. Den restlichen Raum des ersten Bandes nehmen die von P. D. Landor beschriebenen Synthesen von Allenen ein. Im 2. Kapitel finden wir die Herstellungsmethoden für die Kohlenwasserstoffe, die halogenhaltigen Allene, dann für die Allene mit Alkohol-, Ether-, Aldehyd-, Keten-, Carbonsäu-

re- und Carbonsäurederivat-Funktionen und zum Abschluß für die Allene mit Organoelement-Substituenten. Das 3., weniger umfangreiche Kapitel umfaßt die Synthese von Allenen mit zusätzlichen Olefin-, Acetylen- und Allen-Einheiten. Jede Stoffklasse ist in einem eigenen Unterkapitel mit selbständigen Literaturteilen abgehandelt. Hier vermisst man zum ersten Mal ein zusätzliches Autorenregister (mit Zitatnummern und Seitenzahlen), durch das man im Fall der Allene mit mehreren funktionellen Gruppen Querverbindungen herstellen und die Vollständigkeit der Literaturangaben besser überprüfen könnte. Dies gilt nicht nur für den Syntheseband, sondern für die gesamte Buchreihe, da man mit einem Gesamtautorenregister sehr schnell die Publikationen aufspüren könnte, die neben der Synthese von Allen(-Derivaten) auch deren Reaktivität und/oder Eigenschaften beschreiben. Wie Stichproben im Syntheseband zeigten, ist die angegebene Literatur (bis einschließlich 1980) nicht lückenlos, die wichtigsten Zitate sind jedoch vorhanden. Ob Vollständigkeit oder lediglich eine Übersicht über die wichtigsten Methoden geplant war, geht aus dem Text nicht hervor. Außerdem vermisst man hier Angaben über etwas ältere, exzellente Übersichten über Teilgebiete der Allenchemie. In Anbetracht einer besseren Übersicht hätte sich der Rezensent gewünscht, daß in den Unterkapiteln zunächst zwischen den Reaktionen unterschieden worden wäre, bei denen Allene lediglich umgeformt werden, ohne daß der Cumulenbereich beteiligt ist oder verändert wird, und jenen Synthesen, bei denen das cumulierte System erst erzeugt wird. Eine Einteilung mehr nach mechanistischen als nach formalen Kriterien wäre ebenfalls wünschenswert gewesen: So werden z.B. bei der Synthese von Allenalkoholen in Abschnitt 2.3.1 („Reduction methods“) die Anlagerung des Hydridions an 1,3-Enine, die Einlagerung des Hydridions in die Carbonylgruppe von Allenketonen und die nucleophile Substitution ( $S_N2'$ ) von Halogenatomen in Propargylposition durch das Hydridion besprochen, während in Abschnitt 2.3.4 („Use of organometallic reagents“) neben den Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit Propargylhalogeniden und entsprechenden Epoxiden auch die Umsetzungen allenischer Grignard-Verbindungen mit Ketenen, von Grignard-Verbindungen mit Allenketonen sowie die Fragmentierung von Tosylhydrazenen mit Butyllithium behandelt werden. Die Addition metallorganischer Verbindungen an 1,3-Enine ist separat in Abschnitt 2.3.3 beschrieben. Die dort zum Schluß erwähnte Hydroxyalkylierung eines Allenethers mit Butyllithium und 3-Pentanon paßt methodisch nicht an diese Stelle. – Diese Kritik bezieht sich jedoch nur auf Formalien, nicht auf den Inhalt. Die Autorin versteht es, die Verfahren wissenschaftlich exakt vorzustellen und auch kritisch deren Grenzen und Anwendungsbreiten zu beleuchten.

Im 4. Kapitel (Band 2) berichtet *S. R. Landor* zunächst über Substitutionsreaktionen an 1- oder 3-, 4- und 5-Halogen-1,2-alkadienen. Die interessanteste Reaktivität weisen 1-Halogen-Derivate mit geminalem Wasserstoffatom auf, da diese mit starken Basen unter 1,1-Eliminierung allenische Carbene liefern können. Diese Carbene können mit Nucleophilen unter 1,1- oder 1,3-Addition reagieren oder mit Olefinen (siehe auch Abschnitt 2.1.1, c) unter Bildung von Allenylidencyclopropanen abgefangen werden. Nach einem relativ knappen, aber informativen Bericht von *H. Hopf* über sigmatrope Umlagerungen stabiler Allene stellt *T. L. Jacobs* die Übergangsmetall-Komplexe der Allene vor. Eine Liste mit Literaturzitaten und Kommentaren ermöglicht einen raschen Überblick über die bisher isolierten Allenkomplexe; es folgt die Besprechung von Synthesen, Struktur und Stereochemie. Auch für den Organiker

interessant dürften die im Anschluß besprochenen Oligo- und Polymerisationsreaktionen der Metallkomplexe sein. Daß es sich hier um ein recht junges Gebiet handelt, läßt sich aus den Literaturzitaten ablesen: Der Großteil stammt aus den siebziger Jahren mit einem Schwerpunkt in der zweiten Hälfte des Jahrzehnts. Das 5. Kapitel (Band 2) faßt praktisch alle Arten von Additionen und Cycloadditionen an Allenen zusammen: *S. R. Landor* berichtet zunächst kurz über Umsetzungen mit Carbenen, die zu einer Vielzahl interessanter Cyclopropane führen, anschließend über nucleophile Additionen von Hydridionen und metallorganischen Verbindungen. Nach einem kurzen Abschnitt über radikalische Additionen stellt *T. L. Jacobs* das große Feld der elektrophilen Additionen vor. Für eine erste Übersicht erweisen sich einige Tabellen als sehr hilfreich, in denen die Umsetzungen mit Protonensäuren, mit Sulfenylchloriden, mit Halogenen und mit Quecksilbersalzen in Kurzform zusammengefaßt sind. Im Anschluß daran werden die mechanistisch interessanten Epoxidierungsreaktionen besprochen; die primären Methylenoxirane sind nur bei sterisch aufwendigen Resten isolierbar. Die drei letzten Abschnitte von Kapitel 5 enthalten eine Übersicht über Cycloadditionen der Allene. Während die Zahl der Umsetzungen mit 1,3-Dipolen relativ gering ist (*S. R. Landor*), scheinen [2+2]-Cycloadditionen größere präparative Bedeutung zu haben. *H. Hopf* beschreibt deren präparative und mechanistische Entwicklung zwischen 1970 und 1979; für frühere Ergebnisse verweist er auf Übersichtsartikel. Im Abschnitt über [4+2]-Cycloadditionen zeigt er, daß Allenene und Bisallene als Diene reagieren, während einfache Allene als Dienophile fungieren.

Besonders hervorzuheben ist in Band 3 das 6. Kapitel über die Stereochemie der Allene, in dem *W. Runge* zunächst das Phänomen der Allenchiralität erklärt, dann auf die Synthese chiraler Allene eingeht und zum Schluß einige ausgewählte Reaktionen erläutert, deren Verlauf durch die Konfiguration beeinflußt wird. Allerdings sollte der Autor bei einigen trisubstituierten Olefinen statt der verwirrenden Begriffe *cis* und *trans* lieber die *E/Z*-Nomenklatur verwenden. Im 7. Kapitel informiert *S. R. Landor* sehr lebendig über alle bisher in der Natur gefundenen Allene, über ihre Isolierung und über gelungene und mißlungene Syntheseversuche. *A. Claesson* stellt im 8. Kapitel die bisher bekannten biologisch wirksamen Allen-Derivate vor (93 Literaturzitate). Im 9. Kapitel mit dem Titel „Allenic Intermediates in Organic Synthesis“ beschreiben *A. Claesson* und *L.-J. Olsson* die Umsetzungen stabiler und auch instabiler, nur intermediär auftretender Allene unter dem Blickwinkel der so erreichbaren Stoffklassen. Thematisch paßt dieser Teil besser in den zweiten Band, wo auch ein Großteil der hier erwähnten Reaktionen bereits beschrieben ist. Von großem Nutzen für den spektroskopisch interessierten, synthetisch arbeitenden Chemiker dürfte das von *W. Runge* verfaßte 10. Kapitel über die spektroskopischen Eigenschaften sein; man findet hier endlich eine schöne Zusammenstellung vieler phänomenologischer Daten über UV-, IR-, Photoelektronen-, NMR- und Massenspektroskopie, während die Allene sonst in Büchern über spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie meist nicht genügend erwähnt werden. Im letzten, sehr kurzen Kapitel berichtet *P. D. Landor* über die Herstellungsmethoden von neun speziellen, verschiedenen funktionalisierten Allenen; eine Erweiterung dieses Teils wäre wünschenswert.

Die vorliegende dreibändige Monographie ist gut lesbar, da die Texte sehr reichhaltig mit Konstitutionsformeln versehen sind. Druck und Formelsatz sind sehr gut und bis auf wenige, in der ersten Auflage wohl nicht vermeidbare

Kleinigkeiten fehlerfrei. Der hohe Wert dieser Buchreihe gründet sich auf zwei Fakten: Die Teile sind von hervorragenden Fachleuten geschrieben worden, und zum ersten Mal liegt eine Gesamtübersicht über fast alle Aspekte der Allenchemie vor. (Man hätte sich entschließen sollen, die drei Bände zu einem Buch zusammenzufassen; dies hätte sicherlich zu einer Preissenkung geführt.)

Ungeachtet der hier genannten kleineren Mängel kann diese Monographie allen, die sich mit der Allenchemie beschäftigen oder beschäftigen wollen und die sich rasch einen umfassenden Überblick aneignen wollen, bestens empfohlen werden. Der hohe Preis erlaubt sicher nicht in allen Fällen eine persönliche Anschaffung; die Bereitstellung in Fachbibliotheken sollte jedoch gesichert werden, so daß auch Diplomanden und Doktoranden Einsicht nehmen können. Dem Fachmann bietet die Buchreihe eine solide Basis, die alle wesentlichen Publikationen bis 1980 enthält und von der ausgehend er dann selbst die Literatur der letzten Jahre recherchieren kann. Letzteres ist sehr notwendig, da wir uns in einer Phase sehr rascher Fortentwicklung der Allenchemie befinden.

*Gerhard Himbert [NB 613]*  
Fachbereich Chemie der  
Universität Kaiserslautern

**Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis.** Von *A. Mizuke*. Springer-Verlag, Berlin 1983. VIII, 144 S., geb. DM 72.00.

Anreicherungstechniken sind für die richtige und nachweisstarke Analyse von Spurenelementen in Verbindung mit leistungsfähigen Detektionsmethoden außerordentlich wichtig. Es ist daher zu begrüßen, daß in der informativen Reihe „Anleitung zur chemischen Laboratoriumspraxis“ ein Band diesem Thema gewidmet wurde. Ausgehend von der zunehmenden Bedeutung von Spurenelementen in Wissenschaft und Technik und den dadurch steigenden Ansprüchen an die Spurenanalyse gibt der Autor, Professor für Analytische Chemie an der Universität Nagoya, einen Überblick über Grundlagen und Methoden von chemischen und physikalischen Anreicherungsverfahren für Spurenbestandteile in Materialien verschiedenen Aggregatzustandes.

Die grundlegenden Einführungskapitel behandeln allgemeine Begriffe wie Ausbeute, Anreicherungsfaktoren und insbesondere die wichtigsten Quellen für systematische Fehler, nämlich Kontamination und Materialverlust. Es werden sinnvolle und durchführbare Vorschläge für die Verringerung dieser besonders Ultra-Spurenanalysen inhärenten Fehler aufgezeigt.

Der Hauptteil des Buches enthält eine Darstellung von Grundlagen mit Einsatzmöglichkeiten (versehen mit vielen wichtigen praktischen Hinweisen) der wichtigsten „Unit Operations“ für die Anreicherung von Spurenelementen: Verflüchtigung (aus Lösungen, Feststoffen, geschmolzenen Salzen), Flüssig-Flüssig-Extraktion (in ihren zahlreichen Varianten), selektive Lösung, Fällungsreaktionen, elektrochemische Abscheidung und Lösung, Sorption, Ionenaustausch und Flüssigchromatographie, Flotation, Ausfrieren und Zonenschmelzen, Filtration, Zentrifugation, Teilchenabscheidung aus Gasen, Gastrennung.

Jede dieser Grundoperationen ist im Detail beschrieben; ihre Möglichkeiten und Grenzen werden an Beispielen dargestellt. Der Autor versucht außerdem mit zahlreichen Literaturangaben (insgesamt 785 Zitate), vielen Fallbeispielen und speziellen Aufgaben dem Leser bei der Lösung von eigenen Problemen behilflich zu sein. Obwohl das vorliegende Buch kein „Laboratory Manual“ ist, steht für

mich seine Nützlichkeit für jeden, der mit praktischen Problemen der Anreicherung von Spurenelementen konfrontiert ist, außer Frage.

Insgesamt macht das Buch einen hervorragenden Eindruck. Es enthält eine Fülle von Informationen, ist dicht, aber sehr klar geschrieben, umfassend und interessant. Es kann sowohl Studenten und Lehrenden als auch Praktikern der Spurenanalyse uneingeschränkt empfohlen werden.

*Manfred Grasserbauer [NB 608]*  
Institut für Analytische Chemie  
der Technischen Universität Wien

**Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis.** Von *S. G. Davies*. Pergamon Press, Oxford 1982. X, 411 S., geb. \$ 85.00.

Die Anwendung von Übergangsmetallen zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ist an sich nicht neu, liegen doch die klassischen Arbeiten von *Roelen* und *Reppe* bald ein halbes Jahrhundert zurück. Inzwischen hat jedoch der gewaltige Aufschwung der Organometall-Chemie zu einer Vielfalt von Reaktionen geführt, die das Rüstzeug des synthetisch orientierten Organikers beträchtlich erweitern können.

Der Autor der vorliegenden Monographie hat es sich zum Ziel gesetzt, den an der organischen Synthese interessierten Leser mit den Möglichkeiten der Organometall-Chemie vertraut zu machen. Deren Grundlagen werden in einem einführenden Kapitel, möglicherweise unter dem Diktat des beschränkten Gesamtumfangs, allerdings so kurz behandelt, daß Hinweise auf weiterführende Literatur angebracht wären. An einen Überblick über die Herstellung von Komplexen verschiedener Typen und die Methoden der Ligandenabspaltung schließt sich ein Abschnitt über die Rolle von Organometall-Fragmenten als Schutzgruppen und als stabilisierende Funktionen an. In den Kernkapiteln werden Organometall-Komplexe als elektrophile und nucleophile Reaktionspartner behandelt; ferner werden Kupplungs- und Cyclisierungsreaktionen, Isomerisierungen sowie Redox- und Carbonylierungsreaktionen beschrieben. Jeder Abschnitt enthält in reichem Maße Literaturbeispiele. Es ist schade, daß trotzdem so etablierte Reagenzien wie Organokupferverbindungen, die eine wichtige Rolle bei der CC-Knöpfung spielen, unerwähnt bleiben – möglicherweise, weil sie Inhalt einer vor kurzem erschienenen speziellen Monographie von *G. Posner* sind. Neben den bekannten katalytischen Prozessen werden überwiegend stöchiometrische Reaktionen behandelt, die als potentieller Fundus für neue Synthesemethoden angesehen werden. Die Literatur ist bis Mitte 1980 erfaßt. Von den nahezu 700 Zitaten, die leider nicht alle fehlerfrei sind, stammt ein großer Teil aus den letzten fünf Jahren.

Zur gleichen Thematik sind in letzter Zeit bereits einige Monographien erschienen. Trotzdem ist das Buch von *Davies* eine Bereicherung. Es ist übersichtlich nach mechanistischen Gesichtspunkten gegliedert und daher auch als erstes Nachschlagewerk nützlich. Didaktisch gut aufgebaut gibt es einen zeitgemäßen Überblick über das Synthesepotential der Organometall-Chemie. Es wird all denen, die nach „metallorganischen“ Lösungen von Syntheseproblemen suchen, eine wertvolle Hilfe sein. Eine andere Frage ist, warum ein Buch dieses Umfangs, das aus Aktualitätsgründen direkt reproduziert wurde, so teuer sein muß.

*Karl Heinz Dötz [NB 623]*  
Anorganisch-chemisches Institut  
der Technischen Universität München