

Radikalen, die elementaren Reaktionsschritte von Reaktionen zwischen Radikalen und Nichtradikalen sowie einen Vergleich zwischen Radikalen und Ionen in der Synthese. Weise rät der Autor dem Leser, dieses Kapitel sorgfältig zu studieren, denn ein Verständnis der Faktoren, die die relativen Reaktivitäten von Radikalen beeinflussen, ist für eine erfolgreiche Anwendung von Radikalreaktionen in der Synthese unerlässlich. Dieser Punkt wird veranschaulicht, indem gezeigt wird, daß die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Schritte der Reaktion zwischen Alkylhalogeniden und aktivierten Olefinen in Gegenwart eines Trialkylstannans eine Wahl der optimalen Reaktionsbedingungen ermöglicht. Nützlich ist in diesem Kapitel auch die Grenzorbital-Betrachtung von Radikal-Additionen.

Das nächste Kapitel beschreibt die intermolekulare Bildung aliphatischer C-C-Bindungen. Es handelt hauptsächlich von Additionsprozessen und ist nach Reagentien (Zinnhydride, Quecksilberhydride etc.), welche mit dem Addukt reagieren, unterteilt. Darüber hinaus wird eine kurze Abhandlung der Anwendungsmöglichkeiten von Radikal-Radikal-Reaktionen in der Synthese gegeben. Besonders gefällt in diesem wie auch in den folgenden Kapiteln die große Zahl sehr verschiedener Beispiele, die größtenteils aus der neuesten Literatur stammen. 55% der etwa 250 in diesem Kapitel angegebenen Zitate sind aus den letzten sechs Jahren – ein eindrucksvoller Beweis für die derzeit intensiv betriebene Forschung auf diesem Gebiet.

Der Anteil aktueller Zitate ist im nächsten Kapitel, das der intramolekularen Knüpfung von C-C-Bindungen gewidmet ist, sogar noch höher. Die zahlreichen Beispiele für die Bildung von bi- und tricyclischen Systemen, von denen viele mit wichtigen Naturstoffen wie Triquinanen, Cepheinen und Pyrrolizidin-Alkaloiden verwandt sind, zeigen, warum „Radikal-Methoden“ derzeit so großes Interesse entgegengebracht wird. Die Bindungsknüpfung zu aromatischen Systemen wird etwas vernachlässigt. Dieser Thematik ist jedoch Kapitel 5 gewidmet. Dort wird das Synthesepotential der homolytischen Substitution sowohl an aromatischen als auch an heteroaromatischen Systemen, der S_N1-Reaktion, und der Additionen von Arylradikalen dargestellt.

Das letzte Kapitel (Methoden der Radikalbildung) unterscheidet sich ziemlich von den vorangegangenen. Es liefert keine vollständige Diskussion aller derzeit verfügbaren Methoden für die Erzeugung von Radikalen; es ist vielmehr eine Zusammenfassung derjenigen Methoden, die in den vorangegangenen Kapiteln behandelt wurden. Als eine Art Register ist das Kapitel sehr hilfreich, um schnell illustrative Anwendungsbeispiele zu finden.

Insgesamt ist das Buch ausgezeichnet, auch wenn es, wie nicht anders zu erwarten, auf einigen Gebieten stärker ist als auf anderen. Ich hätte eine etwas umfangreichere Diskussion der photochemischen Methoden der Phenolkupplung und der intramolekularen Aryladdition sehr begrüßt – aber das sind schon fast Spitzfindigkeiten. Alles in allem gibt das Buch nicht nur einen Überblick über das Potential und die Mannigfaltigkeit der zur Zeit verfügbaren Methoden, sondern es vermittelt auch ein Gefühl dafür, wie intensiv die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet derzeit sind und wie groß das Potential für „Durchbrüche“ noch ist. Jeder, der die Radikal-Methoden anwenden oder an Problemen auf diesem Gebiet, deren Lösungen häufig „nur um die Ecke liegen“, arbeiten möchte, sollte dieses Buch von der ersten bis zur letzten Seite lesen.

A. L. J. Beckwith [NB 823]

Research School of Chemistry,
Australian National University, Canberra

Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds.

Von D. J. Cardin, M. F. Lappert und C. L. Raston. Ellis Horwood, Chichester 1986. 451 S., geb. £ 59.50. – ISBN 0-85312-475-2

Das vor zwölf Jahren erschienene Buch „Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium“ von P. C. Wailes, R. S. P. Coutts und H. Weigold steht für das damals erheblich zunehmende Interesse an der Chemie von Verbindungen der „frühen“ Übergangsmetalle. Die rasche Entwicklung besonders der Organometallchemie der Elemente der vierten Nebengruppe machte eine erneute zusammenfassende Darstellung dieses Gebiets wünschenswert. Für die beiden schweren Elemente legen Cardin, Lappert und Raston jetzt eine ausgezeichnet zusammengestellte Monographie vor. Sie haben sehr sorgfältig und nahezu vollständig die bis einschließlich 1982 erschienene Literatur aufgearbeitet und unter verschiedenen strukturellen und chemischen Aspekten in 20 Kapiteln dargestellt. Jedes dieser Kapitel ist um ein „Addendum“ mit den nach Meinung der Autoren wichtigsten Arbeiten aus den Jahren 1983/84 erweitert.

Nach einem einleitenden Kapitel, das neben thermodynamischen Daten und allgemeinen Angaben zu Bindungsverhältnissen und zur Stereochemie auch einen Abschnitt „Developments and Perspectives“ enthält, folgt die Behandlung von Mono(cyclopentadienyl)zirconium- und -hafniumkomplexen mit dem Metall in den Oxidationsstufen +4 und +3. Breiten Raum nehmen die Kapitel zu Verbindungen der gewinkelten Metallocene Zirconocen und Hafnocen ein, beginnend mit einer allgemeinen Diskussion von Struktur und Stereochemie der Cp₂M-Verbindungen. Es folgen sehr umfangreiche Zusammenstellungen zu [Cp₂ML₂]-Komplexen mit Liganden, deren Donoratome Elemente der fünften, sechsten und siebten Hauptgruppe sind. Den entsprechenden Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen wird besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Allein drei Kapitel beschäftigen sich mit der Synthese und den Reaktionen von σ -Alkyl-, σ -Alkenyl- und σ -Alkinylkomplexen [Cp₂MR₂]. Als besonders nützlich wird sicherlich von vielen Benutzern dieses Buches der reich illustrierte Abschnitt über molekulare Strukturen von [Cp₂M^{IV}R₂]-Verbindungen empfunden werden. Kurze Kapitel über Metallocensilyl-, -germyl- und -stannylyverbindungen sowie über die Hydridkomplexe ergänzen die Behandlung der Cp₂M-Chemie.

Auch die folgenden Kapitel zu Cp₂Zr^{III}- und Cp₂Hf^{III}-Verbindungen sowie zu Addukten aus Cp₂M^{II}-Einheiten und neutralen Donorliganden enthalten viel Wissenswertes über Metallocen(IV)-Verbindungen. Cp₃M- und Cp₄M-Verbindungen bekommen ein eigenes Kapitel, ebenso die Zirconium- und Hafniumkomplexe mit anderen anionischen π -Liganden als C₅H₅, sowie die Metallkomplexe mit neutralen π -Liganden. Zwei Kapitel über homoleptische und heteroleptische Alkylverbindungen vervollständigen die Behandlung der anorganischen und der speziellen Organometall-Chemie der Zirconium- und Hafniumverbindungen.

Das Buch schließt mit einem leider zu knappen Kapitel über Organozirconium- und -hafniumkomplexe in der organischen Synthese und Katalyse. Spätestens hier wird deutlich, daß sich die Beschränkung auf die Organometallchemie der beiden schweren Elemente der vierten Nebengruppe, d. h. die Aussparung von Titan, immer dann als besonders nachteilig erweist, wenn zum Verständnis chemischer Eigenschaften Vergleiche mit den entsprechenden Titanverbindungen angebracht wären.

Die Fülle von sehr gut zusammengestellten Fakten, zum größten Teil in Form übersichtlicher Tabellen jeweils mit

Liste der Literaturzitate, macht die Stärke dieses Buches aus. Schon wegen des knapp gehaltenen Registers („nur“ ein elfseitiger Subject Index) ist es sicherlich kein Nachschlagewerk, sondern will gelesen sein. Dieses Buch ist ein Muß für Bibliotheken. Für alle, die sich aktiv mit der Organometallchemie der Elemente Zirconium oder Hafnium beschäftigen, wird es für viele Jahre eine willkommene Hilfe sein. Es ist nur zu wünschen, daß bald eine ähnliche Zusammenstellung der Organometallchemie des Titans verfügbar sein wird.

Gerhard Erker [NB 802]
Institut für Organische Chemie
der Universität Würzburg

Ion Solvation. Von *Y. Marcus*. John Wiley, Chichester 1985. XIII, 306 S., geb. £ 42.00. – ISBN 0-471-90756-1

Chemische Reaktionen werden gewöhnlich in Lösung ausgeführt, und häufig sind Ionen als Reaktionspartner daran beteiligt. Die Kenntnis der Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittelmolekülen und gelösten Ionen ist daher von großer Bedeutung für das Verständnis und damit für das Beeinflussen solcher Reaktionen.

Nachdem die bekannteren Bücher zu diesem Thema schon etwas veraltet sind, hat es Professor *Yizhak Marcus* von der Hebrew University of Jerusalem unternommen, das Thema zu aktualisieren und teilweise völlig neu zu behandeln. Um es vorweg zu nehmen, das Unternehmen scheint bestens gelungen zu sein. In neun Kapiteln werden alle wesentlichen Aspekte der Solvatation von Ionen in wäßrigen und nichtwässrigen Medien behandelt.

Nach einem kurzen einführenden Kapitel (Significance and Phenomenology of Ion Solvation) wird zunächst der einfache Fall einer Wechselwirkung zwischen Ionen und einzelnen Solvensmolekülen in der Gasphase besprochen (Ion Solvation in the Gas Phase), gefolgt von einer Behandlung der Solvatation einzelner Ionen durch viele Lösungsmittelmoleküle, d. h. in verdünnter Lösung, und zwar unter strukturellen, spektrochemischen und kinetischen Aspekten. Kapitel 3 (Interaction Models for Ion Solvation) beschreibt ausgehend von statistisch-thermodynamischen Betrachtungen verschiedene theoretische Modelle der Ionsolvatation. Kapitel 4 (Structural and Kinetic Aspects) behandelt die durch Ionsolvatation bewirkten Veränderungen im dynamischen Verhalten der Lösungsmittelmoleküle. Begriffe wie erste und zweite Solvationshülle, primäre und sekundäre Solvatation, sowie Koordinations- und Solvationszahl finden hier ihre moderne Deutung. Der Sonderstellung des Wassers als Lösungsmittel für Elektrolyte wird Kapitel 5 gerecht (Ion Hydration), das sich ausschließlich mit thermodynamischen und strukturellen Aspekten der Wechselwirkung Ion/Wasser befaßt. Die zunehmende Bedeutung nichtwässriger, organischer Solventien wird durch das sich anschließende Kapitel (Ion Solvation in Nonaqueous Solvents) berücksichtigt. Ausführliche tabellarische Zusammenstellungen relevanter Eigenschaften nichtwässriger Lösungsmittel (einschließlich empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität) sowie der Gibbs-Transfer-Energien einzelner Ionen, $\Delta G^\circ(X, H_2O \rightarrow S)/(kJ \cdot mol^{-1})$, machen dieses Kapitel zu einem der wertvollsten des gesamten Buches. Der Leser profitiert hier von der Erfahrung, die der Autor bei der – im Auftrag der IUPAC durchgeführten – kritischen Zusammenstellung von Gibbs-Transfer-Energien, -Enthalpien und -Entropien für die Überführung einzelner Ionen von Wasser in nichtwässrige Lösungsmittel gesammelt hat [vgl. *Y. Marcus, Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 977; *ibid.* 57 (1985) 1103]. Versuche, solche Gibbs-Transfer-Energien mittels Multiparameter-Gleichungen mit inhärenten Sol-

venseigenschaften zu korrelieren, werden ebenfalls beschrieben.

Kapitel 7 (Selective Solvation of Ions) ist der auswählenden Solvatation von Ionen in binären Lösungsmittelgemischen gewidmet, und Kapitel 8 behandelt die Solvatation von Ionenpaaren (Solvation of Ion Pairs), wobei geschmolzene Salhydrate besondere Beachtung finden – was nicht zuletzt durch die geographische Nähe zwischen dem Arbeitsort des Autors und dem Toten Meer bedingt sein dürfte (Salzkonzentration des Toten Meeres ca. 8.8 mol Ionen pro Liter Wasser!). Im letzten Kapitel (Some Applications of Ion Solvation) werden schließlich zahlreiche Anwendungen der Ionsolvatation auf den Gebieten Elektrochemie, Hydrometallurgie, Lösungsmittlextraktion und Organische Synthese besprochen.

Das Buch zeichnet sich durch einen klaren, lesbaren Stil aus und läßt sich durch ein ausführliches Autoren- und Sachregister leicht erschließen. Literaturzitate am Ende der einzelnen Kapitel (insgesamt über 310 Zitate) erleichtern dem Leser den Zugang zur Originalliteratur – die jedoch häufig nicht benötigt wird, da 64 Tabellen und 36 Abbildungen bereits eine Fülle nützlicher Informationen liefern. Das Buch sollte in keiner Bibliothek fehlen, und wer es sich leisten kann (Preis DM 175.00!), sollte es auch auf seinem Schreibtisch stehen haben – er wird einige Nutzen daraus ziehen!

Christian Reichardt [NB 813]
Fachbereich Chemie der Universität Marburg

Integral/Structural Polymer Foams. Technology, Properties and Applications. Herausgegeben von *G. Henrici-Olivé* und *S. Olivé*. Springer, Berlin 1986. XXII, 295 S., geb. DM 198.00. – ISBN 3-540-15038-2

Integral- oder Struktur-Polymererschäume (die erste Bezeichnung wird in Europa, die zweite in den USA benutzt) besitzen einen zellförmigen Kern, der sich nach außen hin zu einer festen Haut verdichtet. Die Struktur ist aus dem Holz- oder Knochenaufbau abgeleitet. Integral-Polymererschäume werden oft als Ersatz für Holz verwendet.

Neben *F. A. Shutov* waren an der Entstehung dieses sehr sorgfältig geschriebenen Buchs zahlreiche Autoren, unter anderem aus Deutschland und den USA, beteiligt. Es behandelt die fundamentalen Beziehungen zwischen der Morphologie und den Eigenschaften einerseits und den Formulierungen, Gerätschaften, Einrichtungen und Herstellungsparametern andererseits. Die Anwendung wird zusammen mit einem Überblick über Formgestaltung und Marktprobleme diskutiert. Hinzugefügt ist eine Wirtschaftlichkeitsanalyse der kommerziellen Prozesse für die gängigen Materialien.

Behandelt werden die Ausgangsmaterialien, die Integral-Polymererschaum-Technologien sowie die Praxis mit Polyurethanen, Polystyrolen, Polyvinylchlorid, Polyolefinen, ABS-Copolymeren, Polyphenylenoxid, Polycarbonat und mit weiteren Ausgangsmaterialien wie Polyamiden, Polyester, Polyacetalen, Polyimiden, Epoxid- und Phenyl-Harzen ... Es schließt sich ein Kapitel über Festigkeitsberechnungen, Formgestaltungen sowie über die Positionen von Herstellern und Verbrauchern an.

Wertvoll sind die zahlreichen Geräteabbildungen, Konstruktionszeichnungen, Fließbilder, schematischen Diagramme, dazu ein ausführliches Firmen-, Prozeß- und Waren- sowie ein ausgezeichnetes Inhalts-, Abkürzungs- und Sachverzeichnis. Das Buch richtet sich sowohl an den Praktiker und Anwender als auch an den Studierenden der Polymerwissenschaft, -technologie und -anwendung.

Frank Winkler [NB 785]
Zentrale Forschung der Bayer AG, Leverkusen