

bei der Lektüre dieses Buches vollständig widerlegt wird. Das Buch erfüllt die in der Einleitung ausdrücklich betonte Aufgabe, Chemiestudenten in das Gebiet der Quantenchemie einzuführen, in ausgezeichneter Weise, ohne sie durch komplizierte mathematische Ableitungen zu frustrieren. Der interessierte Leser wird dadurch zum Studium weiterführender Literatur angeregt.

Heinz Oberhammer [NB 887]
Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie
der Universität Tübingen

Hypercarbon Chemistry. Von G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, R. E. Williams, L. D. Field und K. Wade. John Wiley, New York 1987. 311 S., geb. \$ 69.95. – ISBN 0-471-06473-4

Ungeachtet der weiten Verbreitung von Mehrzentren-Zweielektronen-Bindungen in Verbindungen von Elementen, die im Periodensystem links von Kohlenstoff stehen, wird hyperkoordinierter Kohlenstoff (Hypercarbon) oft nur als extremer Sonderfall angesehen. In Lehrbüchern der Organischen Chemie wird diese Thematik meistens ganz vernachlässigt. Welches Organische Lehrbuch behandelt schon Carborane? In der vorliegenden Monographie wird die facettenreiche Chemie von Verbindungen mit hyperkoordinierten Kohlenstoffatomen erstmals zusammenhängend dargestellt.

Im ersten Kapitel (37 S., 78 Lit.-Zitate) werden die für den Themenbereich wichtigen Definitionen eingeführt und einige typische Strukturen mit hyperkoordiniertem Kohlenstoff vorgestellt. Die verschiedenen Typen von lokalisierten und delokalisierten Mehrzentrenbindungen werden anhand von MO-Energie-Diagrammen und durch das Isolobal-Konzept erläutert. Die Spannweite der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Verbindungen mit hyperkoordiniertem Kohlenstoff ist beeindruckend. Zunächst wird eine repräsentative Auswahl verbrückter und assoziierter Alkylmetall-Verbindungen von Haupt- und Nebengruppenmetallen vorgestellt, in denen in der Regel fünf- und sechsfach koordinierter Kohlenstoff auftritt (32 S., 96 Lit.-Zitate).

Zwei weitere Kapitel behandeln die Bedeutung von hyperkoordiniertem Kohlenstoff im umfangreichen Gebiet der Clusterchemie. Im Kapitel Carborane und Metallacarborane (29 S., 52 Lit.-Zitate) werden neben der Diskussion von Struktur und Bindung auch kurz Synthesemethoden und Reaktionen von Carboranen angesprochen. Eine Übersicht (22 S., 104 Lit.-Zitate) zeigt die Bindungs- und Koordinationsmöglichkeiten von hyperkoordiniertem Kohlenstoff in den verschiedenen Strukturtypen von gemischten Metall-Kohlenstoff-Clusterverbindungen und in Metallcarbiden. Diese beiden Abschnitte sind nicht nur ein Gewinn für Leser, die mit diesen mehr „anorganischen“ Themen nicht sehr vertraut sind, sondern stimmen auch auf das nachfolgende Kapitel über hyperkoordinierte Carbokationen (42 S., 160 Lit.-Zitate) ein.

Methoden zum Nachweis und experimentelle Ergebnisse zur Struktur von Carbokationen mit hyperkoordiniertem Kohlenstoff werden in ähnlicher, etwas aktualisierter Form zusammengefaßt wie im 1985 im gleichen Verlag erschienenen Buch „Superaacids“ von Olah et al. Im Kontext von „Hypercarbon Chemistry“ hat dieses Kapitel jedoch einen anderen Stellenwert. Dem Leser wird deutlich, daß derartige Carbokationen nur ein, allerdings wichtiger, Aspekt der vielfältigen Chemie von Verbindungen mit hyperkoordinierten Kohlenstoffatomen sind. Das leider zu oft nur isoliert diskutierte 2-Norbornyl-Kation wird logisch in den Zusammenhang mit anderen hyperkoordinier-

ten Carbokationen, z. B. Bicyclobutonium-Ionen, Bicyclo[2.1.1]hexyl-Kationen, Trishomocyclopropenium-Kationen, Coates-Kation und Hogeveens-Dikation, gestellt. Das jüngste Wiederaufleben der alten Kontroverse um die „nichtklassische“, d. h. hyperkoordinierte Struktur des 2-Norbornyl-Kations wird dem Leser nach der Lektüre dieses Buches als Anachronismus erscheinen. Die im anschließenden ergänzenden Kapitel (20 S., 45 Lit.-Zitate) behandelten Strukturanalogen und Korrelationen zwischen ^{13}C - und ^{11}B -NMR-chemischen Verschiebungen machen die Gemeinsamkeiten zwischen hyperkoordinierten Carbokationen und Polyboranen nochmals besonders deutlich.

Das letzte, umfangreichste Kapitel (64 S., 192 Lit.-Zitate) ist kurzlebigen Zwischenstufen und Übergangszuständen mit hyperkoordinierten Kohlenstoffatomen gewidmet. Exemplarisch werden protolytische Reaktionen von Kohlenwasserstoffen in supersauren Medien und Reaktionen von anderen Elektrophilen, koordinativ ungesättigten Metallverbindungen, Carbenen etc. mit kovalenten C–H- und C–C-Bindungen behandelt, die grundlegend zum Verständnis des Mechanismus zahlreicher organischer Reaktionen beitragen. Dieses Kapitel zeigt deutlich, daß traditionelle Lehrbücher der Organischen Chemie, die die Chemie erst nach der Vorstellung der Stoffklasse der gesättigten Kohlenwasserstoffe (parum affinis) beginnen lassen, nicht mehr zeitgemäß sind.

Einige Probleme, die dem Leser schnell auffallen, ergeben sich aus den verschiedenen Möglichkeiten, die Bindungen zu hyperkoordinierten Atomen in Strukturformeln mit durchgezogenen oder unterbrochenen Linien darzustellen. Man findet zum Beispiel zwei Formeln für die μ -Hydridoosmium-Clusterverbindung $[\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{10}\text{CH}_3]$, und beide sind obendrein verschieden von der Formel in der Originalarbeit von Shapley et al. Die von Olah et al. 1972 eingeführte Schreibweise, eine Dreizentren-Zwei-Elektronen-Bindung durch gestrichelte Linien darzustellen, die sich in der Mitte eines aus den drei koordinierten Atomen gebildeten Dreiecks treffen, ist nicht immer übersichtlich und führt leicht zu Mißverständnissen, da sich im Schnittpunkt der gestrichelten Linien kein Atom befindet. Die Strukturformel für das 2-Bicyclo[2.2.1]heptyl-Kation (2-Norbornyl-Kation) (S. 167) unterscheidet sich nur marginal von der Formel für das 2-Bicyclo[2.1.1]hexyl-Kation (S. 170). Die verschiedenen Schreibweisen für gleiche Strukturen sind formal nicht immer äquivalent. Das μ -hydridoverbrückte Cycloalkyl-Kation $[1,6\text{-Me}_2\text{C}_{10}\text{H}_{17}]^\ominus$ wird in der Einführung mit hyper- (zweifach-) koordiniertem Wasserstoff und hyper- (fünffach-) koordiniertem Kohlenstoff formuliert. Das Kation hätte demnach eine Struktur mit geschlossener Dreizentren-Bindung mit signifikanter transanularer C–C-Wechselwirkung. An späterer Stelle wird in der Formel des gleichen Kations nur der μ -Wasserstoff hyperkoordiniert formuliert. Dies entspricht einer offenen Dreizentren-Bindung, wie sie auch in den Originalarbeiten von Sorensen et al. bevorzugt wird.

Insgesamt entsprechen Layout und Gestaltung der Formeln nicht dem üblichen Standard. Die Abbildungen sind teilweise zu groß, teilweise zu klein. Einige Formeln sind fehlerhaft. Viele Einträge im Sachregister (22 S.) sind wenig sinnvoll. Welcher Leser sucht wohl nach Stichworten wie „Acute Mn-C-Mn bond angles“, „Mathematical explanation“ oder „Highly stereoregular“?

Das Buch bringt eine Vielzahl von Informationen aus verschiedenen Gebieten unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt. Es behandelt nicht nur eine bisher stark vernachlässigte Seite der Organischen Chemie, sondern sprengt auch die traditionellen Abgrenzungen zwischen

Anorganischer und Organischer Chemie. Trotz aller Detalkritik liegt gerade hierin der besondere Wert dieser Monographie. Am Beispiel des Themas „Hypercarbon Chemistry“ gelingt es den Autoren, den Leser, der oft allzu leicht zum Spezialisten in einem eng begrenzten Teilbereich der Chemie geworden ist, wieder zu sensibilisieren für die fundamentalen Gemeinsamkeiten aller Teilgebiete der Chemie.

Hans-Ullrich Siehl [NB 874]
Institut für Organische Chemie
der Universität Tübingen

Chemicals from Coal: New Processes (Reihe: Critical Reports on Applied Chemistry, Vol. 14). Herausgegeben von K. R. Payne. Wiley, New York 1987. 114 S., geb. \$ 50.30. – ISBN 0-471-91325-1

Als Band 9 in der Reihe „Critical Reports on Applied Chemistry“ erschien 1985 das Buch „Chemicals from Coal: New Developments“. Dieser erste von K. R. Payne herausgegebene und 122 Seiten umfassende Band enthielt drei Aufsätze: J. Schulze (TU Berlin) und H. Gaensslen (Lurgi GmbH) diskutierten die Wirtschaftlichkeit von Kohle-Umwandlungsprozessen, und in den beiden folgenden Beiträgen berichteten J. O. H. Newman und G. O. Davies vom National Coal Board, England, über Möglichkeiten und neuere Fortschritte, Chemierohstoffe aus Kohle durch Pyrolyse bzw. direkte Verflüssigung zu gewinnen. Vom gleichen Herausgeber, jedoch in einem anderen Verlag, ist das jetzt vorliegende Buch als Band 14 der Serie unter dem sehr ähnlichen Titel „Chemicals from Coal: New Processes“ erschienen. Mit fünf Beiträgen zur Kohlevergasung, Synthesegaschemie, Fischer-Tropsch-Synthese und Acetylenherzeugung aus Calciumcarbid wird die Diskussion über kostengünstige Chemierohstoffe fortgeführt.

Im ersten Kapitel „Syngas via coal gasification“ gibt B. Cornils, früher bei der Ruhrchemie, jetzt bei Hoechst, einen Überblick über den aktuellen Stand der Kohlevergasungstechnologie. Ausgehend von den thermodynamischen und kinetischen Zusammenhängen und den existierenden Vergasungsprozessen der ersten Generation (Lurgi-, Winkler- und Koppers-Totzek-Vergaser) werden die moderneren, teilweise noch in der Entwicklung stehenden Verfahren der zweiten Generation behandelt. Die verfahrenstechnischen Prinzipien von Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstaubvergasung und die Unterschiede der zahlreichen, miteinander konkurrierenden Neuentwicklungen werden anschaulich dargestellt. Als mögliche dritte Generation wird die allotherme Wirbelschichtvergasung mit Hilfe der Prozeßwärme eines Hochtemperatur-Kernreaktors angesprochen. Das Kapitel ist ein knapper, aber gelungener Überblick eines kompetenten Autors, der jahrelang an der Weiterentwicklung des Texaco-Vergasers beteiligt war.

Im zweiten Kapitel „Chemicals from coal via the carbide route“ beschreiben F.-W. Kampmann und W. Portz vom Werk Knapsack der Hoechst AG die Acetylenherstellung über Calciumcarbid. Im Detail wird lediglich die Carbiderstellung diskutiert. Der Leser erfährt, daß die Carbiderstellung seit 1962 weltweit stark zurückgegangen ist; er erfährt leider nichts über alternative Wege der Acetylenherzeugung, wie z. B. durch partielle Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, durch das Hüls-Verfahren mittels Umsetzen von Kohlenwasserstoffen im Plasma eines Lichtbogens oder durch entsprechende Versuche, Acetylen im Plasma direkt aus Kohle zu erzeugen.

Kapitel 3 „Catalysis in the conversion of synthesis gas to chemicals“ von I. Wender und Kapitel 5 „Syngas chemistry to chemical feedstock: new frontiers“ von B. Cornils sind für den an C₁-Chemie interessierten Chemiker die in-

formativsten. In der Thematik überlappen sich beide Kapitel teilweise, ergänzen sich andererseits aber durch unterschiedliche Blickwinkel und in der zitierten Literatur. Wender, früher am Pittsburgh Energy Technology Center, jetzt als Emeritus an der Universität Pittsburgh tätig, diskutiert Möglichkeiten der Katalyse von Reaktionen mit Kohlenmonoxid und C₁-Verbindungen. Die Umsetzung von Methanol an Zeolithen und die säurekatalysierte Koch-Haaf-Carbonsäuresynthese aus Kohlenmonoxid, Olefin und Wasser werden daher ebenso angesprochen wie die zahlreichen verschiedenartigen Katalysen mit heterogenen und homogenen Übergangsmetallkatalysatoren. Hierbei entsprechen einige Formulierungen für Katalysecyclen nicht ganz der Darstellung in modernen Lehrbüchern der metallorganischen Chemie, was aber für den Wert der zusammengestellten Übersicht ohne Belang ist. Cornils beschränkt seine Diskussion auf neuere Entwicklungen in der C₁-Chemie, so z. B. auf die Herstellung von C₂- bis C₄-Olefinen durch modifizierte Fischer-Tropsch-Synthesen, auf die Dehydratisierung von Methanol an Zeolithen oder auf direkte Synthesen von Carbonsäuren, Acetaldehyd, Ethanol oder Ethylenglycol aus Synthesegas. Alternativ zu derartigen Direktsynthesen aus Synthesegas werden Prozeßkombinationen über die Zwischenstufen Methanol, Essigsäure, Formaldehyd und Oxalsäureester diskutiert. Ferner werden Möglichkeiten der Verwendung von C₁-Bausteinen in Synthesewegen zu Methacrylsäuremethylester, Vinylacetat, Styrol, Heterocyclen, Urethanen, Acrylnitril und langkettigen unverzweigten Fettsäuren aufgezeigt.

In Kapitel 4 „The Fischer-Tropsch synthesis as a source of raw materials for the chemical industry“ beschreibt M. E. Dry die südafrikanischen Anlagen zur Fischer-Tropsch-Synthese in Sasolburg und Secunda. Gegenüber ähnlichen Artikeln vom gleichen Autor wird in diesem Überblick vor allem auf die unterschiedlichen Produktspektren der beiden Sasol-Verfahrensvarianten im Festbett- und Flugstaubreaktor und auf die industrielle Weiterverarbeitung der Produktgemische abgehoben.

Neue Prozesse für Chemikalien aus Kohle, so versprach es der Titel. Hierzu erfährt der Leser einiges in den Kapiteln 1, 3 und vor allem 5, jedoch wenig in den Kapiteln 2 und 4. Bis auf sehr wenige Ausnahmen reicht die zitierte Literatur nicht über das Jahr 1984 hinaus, was offenbar, wie leider so oft, auf einen langen Zeitraum zwischen Abfassen der Manuskripte und dem Erscheinen des Buches zurückzuführen ist.

Für Chemiker und Verfahrensingenieure, die sich mit Synthesegas- und C₁-Chemie vertraut machen wollen, ist das Buch recht nützlich. Solange allerdings Erdöl und Erdgas in ausreichender Menge billig angeboten werden, sind Prozesse auf Kohlebasis wirtschaftlich kaum zu verwirklichen. Doch kann die derzeitige Situation auf den Energienmärkten nicht darüber hinwegtäuschen, daß eine stärkere Nutzung von Kohle einmal notwendig sein wird. Für die Erzeugung von Basischemikalien erscheint der diskutierte Weg über Kohlevergasung und Synthesegaschemie recht aussichtsreich.

Eine Anmerkung zum Schluß zum kurzen Vorwort des Herausgebers: Der Rezensent, zumal er in den ehemaligen Laboratorien von Franz Fischer arbeitet, stolpert über den folgenden Satz: „The Fischer-Tropsch process was originally developed in Germany by BASF before the First World War, and was improved over the years until, by the advent of World War II, it became an important source of chemicals and fuel for the Third Reich.“ Das Patent D.R.P. 293787 der BASF aus dem Jahre 1913, in dem die Bildung von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie sauerstoffhaltigen Verbindungen aus Synthe-