

Nach der Definition von Säure- und Basenstärke an Oberflächen im 1. Kapitel wird im 2. Kapitel auf die gesamte Problematik der „Analytik“ eingegangen. Der derzeitige Stand der Methodik zur Messung von Säure- und Basenstärke und deren Konzentrationen an den Oberflächen von Feststoffen wird diskutiert. Hierbei wird auch detailliert auf die Bedeutung und Bestimmung bifunktioneller Oberflächen eingegangen.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Oberflächenacidität und -basizität von Metalloxiden, Mischoxiden, Tonerden, Zeolithen, Heteropolysäuren, Ionenaustauscherharzen, Metallsulfiden, Sulfaten und Phosphaten, Supersäuren und Superbasen. Die Metalloxide werden, nach dem Periodensystem geordnet, abgehandelt. Die Autoren gehen dabei sehr detailliert auf die sauren und basischen Eigenschaften der Oberflächen in Abhängigkeit von Zusammensetzung, Vorbehandlung und Herstellung der Feststoffe ein und diskutieren auch die katalytischen Eigenschaften und Reaktionen der einzelnen Metalloxide in diesem Zusammenhang. Wichtig ist die klare Differenzierung nach Brønstedt- und Lewis-Acidität, die nur selten gemeinsam vorliegen. Bei den gemischten Metalloxiden wird das theoretische Modell von Tanabe vorgestellt, mit dem man die Lewis- und Brønstedt-Acidität der binären Oxide voraussagen kann. Es wird vor allem auf gemischte Metalloxide auf der Basis von SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 eingegangen. Bei den Tonerden wird die große Vielfalt katalytischer Reaktionen in Schichtsilikaten diskutiert; die besonderen Eigenschaften dieser Schichtsilikate als Katalysatoren werden kurz und übersichtlich dargestellt. Die Behandlung der Zeolithe beschränkt sich auf eine Diskussion der sauren Eigenschaften in Abhängigkeit von Si/Al-Verhältnissen, Vorbehandlung, Metallaustausch an der Oberfläche des Zeoliths und in der Skelettstruktur. Auch über die neueren Aluminiumphosphat-Zeolithe wird hier kurz berichtet. Der Abschnitt über die Heteropolysäuren beschäftigt sich vorwiegend mit $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und seinen metallierten Derivaten. Hier wird auf die Unterschiede zwischen Bulk- und Oberflächenkatalyse hingewiesen, und die Zusammenhänge zwischen katalytischer Aktivität und der Acidität werden aufgezeigt.

Im 4. Kapitel des Buches wird über den Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität und Selektivität einer Vielzahl heterogen katalysierter Reaktionen und der Oberflächenacidität und Basizität der verwendeten Katalysatoren berichtet. Die Reaktionsgruppen sind Isomerisierung, Alkylierung, Acylierung, Hydratisierung von Alkenen, Methanolumwandlung, Dehydrierung, Dehydrohalogenierung, Polymerisierung, Veresterung, Hydrolyse, katalytisches Cracken, Hydrocracken und Reformieren, Hydrierung, Dehydrierung, Oxidierung, Aldolkondensation, NO-Reduktion sowie Reaktionen von Methanol und Aminen. Es ist beeindruckend, wie viele homogene Reaktionen erfolgreich in technisch interessante, heterogene Reaktionen umgewandelt wurden. In diesem Kapitel werden in sehr komprimierter Form die Kenntnisse der Katalyse der Reaktionen und deren beste Katalysatoren übersichtlich und informativ zusammengefaßt. Es wird sehr viel Wert auf mechanistisches Verständnis der Reaktionen im Zusammenhang mit der Oberflächenacidität und -basizität der Katalysatoren gelegt. Bei der Vielzahl von Reaktionen wird natürlich kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben; so wird z. B. bei der Hydratisierung von Alkenen nur auf die Hydratisierung von Ethen eingegangen, es fehlt jeglicher Hinweis auf die Aktivitäts- und Selektivitätsproblematik bei der Hydratisierung höherer Olefine.

Das Kapitel über Desaktivierung und Regenerierung von Metalloid-Katalysatoren beschränkt sich weitgehend auf eine Diskussion des Verkokungsprozesses und der Katalysa-

tor-Regeneration. Im letzten Kapitel wird auf High-Tech-Anwendungen von festen Säuren und Basen wie Gas-Sensoren, Sorbentien, druckempfindliches Schreibpapier hingewiesen.

Dieses Buch, das sich mit Feststoff- und Oberflächenchemie befaßt, ist nicht nur eine Fundgrube für jeden, der sich mit heterogener Katalyse beschäftigt, sondern auch für jeden, der irgend etwas mit der Herstellung oder der Chemie von Metalloxiden zu tun hat. Das häufige Fehlen und die falsche Verwendung von bestimmten und unbestimmten Artikeln und von Präpositionen erschweren die Lesbarkeit des extrem wertvollen Textes. Dennoch gehört dieses Buch in die Bibliothek eines jeden Wissenschaftlers, der auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse oder verwandten Gebieten tätig ist.

Wilhelm F. Maier [NB 1105]
Fachbereich Chemie
der Universität-Gesamthochschule Essen

Electrophilic Aromatic Substitution. Von R. Taylor. Wiley, Chichester 1990. XVI, 513 S., geb. £ 85.00 – ISBN 0-471-92482-2

Bereits vor 25 Jahren erschien vom gleichen Autor (zusammen mit R. O. C. Norman) die viel beachtete Monographie *Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds*. Nun wird in einem praktisch völlig neu geschriebenem Buch in elf Kapiteln der derzeitige Wissensstand auf dem Gebiet der elektrophilen Substitution an Arenen systematisch und umfassend dargestellt, wobei Heteroarene ausgeschlossen, benzoide Verbindungen wie Annulene, Metallocene und Carborane dagegen eingeschlossen werden (eine Beschreibung elektrophiler Substitutionen an Heteroarenen soll vom gleichen Autor zusammen mit A. R. Katritzky demnächst in Band 47 der Reihe *Advances in Heterocyclic Chemistry* erscheinen). Elektrophile Substitutionen an Arenen gehören zu den klassischen Reaktionen der Organischen Chemie, die der Chemiestudent seit jeher bereits im Grundstudium kennengelernt. Aus dem Vorwort erfährt man, daß etwa ein Drittel der weltweiten chemischen Produktion aus aromatischen Verbindungen und deren Substitutionsprodukten besteht. Gibt es also auf einem so breit erforschten und bearbeiteten Gebiet noch viel Neues zu berichten? Es gibt, wie das vorliegende Buch beweist.

In den ersten beiden Kapiteln (*Introduction* und *The Mechanism of Electrophilic Aromatic Substitution*) werden knapp aber ausreichend die theoretischen und mechanistischen Grundlagen zum Verständnis der nachfolgenden Kapitel gelegt (Theorie des aromatischen Zustandes; induktive, mesomere und sterische Substituenteneffekte; mögliche Reaktionsmechanismen von $\text{S}_\text{E}1$ -Ar-Reaktionen wie $\text{S}_\text{E}1$, $\text{B-S}_\text{E}1$, $\text{S}_\text{E}3$, $\text{S}_\text{E}2$ und $\text{A-S}_\text{E}2$). Kapitel 3 (*Hydrogen Exchange*) befaßt sich mit den einfachsten elektrophilen aromatischen Substitutionen: Deuteriodeprotonierung (H/D-Austausch), Tritiodeprotonierung (H/T-Austausch), Protiodedeuterierung (O/H-Austausch), Protiodetritierung (T/H-Austausch) und Deuteriodetritierung (T/D-Austausch) – alles Reaktionen, die von besonderem mechanistischen Interesse sind. In Kapitel 4 (*The Replacement of a Substituent by Hydrogen*) werden von Protiodearurierung über Protiodealkylierung bis Protiodesilylierung vierzehn Reaktionen besprochen, bei denen ein bereits im Aren vorhandener Substituent elektrophil durch ein Proton verdrängt wird. Auch die Hydrolyse von Grignardschen Arylmagnesiumhalogeniden gehört mechanistisch hierher (*protiodemagnesiation*; wie übersetzt man das ins Deutsche, *Protiodemagnesiierung*?). Der Aus-

tausch von Wasserstoffatomen an Arenen gegen Metallatome (Li, Au, Hg, B, Tl, Si, Pb, Sb, Te, Rh, Pd) wird in Kapitel 5 (*Metallation*) behandelt, wobei bisher lediglich die Mercurierung den elektrophilen aromatischen Substitutionen zweifelsfrei zugerechnet werden kann. Der Autor beschreibt jedoch alle bekannten Arenenmetallierungen mit der Aufforderung, die hier noch bestehende mechanistische Lücke durch weitere experimentelle Arbeiten zu schließen. In den Kapiteln 6 bis 9 findet man die dem Normalchemiker vertrauteren elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen beschrieben, wobei die Elektrophile gemäß dem Periodensystem geordnet werden: Reaktionen mit Kohlenstoff-Elektrophilen in Kapitel 6 (z. B. Friedel-Crafts-Alkylierungen und -Acylierungen), Reaktionen mit Stickstoff-Elektrophilen in Kapitel 7 (z. B. Azokupplung, Nitrierung), Reaktionen mit Sauerstoff-, Schwefel- und Selen-Elektrophilen in Kapitel 8 (z. B. Sulfonierung), und elektrophile Halogenierungen in Kapitel 9. Kapitel 10 (*The Replacement of a Substituent X by a Substituent Y*) umfaßt von Silyldelithierung über Sulfodesalkylierung bis zum Halogenaustausch 63 bekannte *ipso*-Substitutionsreaktionen. Schließlich erfährt man in Kapitel 11 (*Quantitative Evaluation of Electronic and Steric Effects in Electrophilic Aromatic Substitution*) etwas über quantitative Struktur/Reaktivitäts-Beziehungen bei elektrophilen Substitutionen an Arenen, über entsprechend modifizierte Hammett-Gleichungen mit ausführlich tabellierten Substituenten- und Reaktionskonstanten sowie über die Faktoren, die das *ortho/para*-Produktverhältnis bestimmen. Ein Sachregister beschließt das umfangreiche Werk; ein Autorenregister fehlt.

Kaum ein Aspekt der elektrophilen Substitution an Arenen dürfte in diesem Buch unberücksichtigt geblieben sein, wofür die ca. 2700 Literaturzitate und 127 Tabellen bürgen. Ein übersichtliches Schriftbild und klare Formelschemata erleichtern das Lesen und man hat sich schnell festgelesen. Selbst bei altbekannten Namensreaktionen entdeckt man dabei noch überraschende neuere Ergebnisse. Wer sich auf dem Gebiet der elektrophilen Substitution von Arenen umfassend und kompetent informieren lassen möchte, der ist gut beraten, sich dieses Buch aus der nächsten Bibliothek zu holen, wo es unbedingt stehen sollte. Als Nachschlagewerk am häuslichen Schreibtisch dürfte es wegen des relativ hohen Preises dagegen wohl seltener zu finden sein.

Christian Reichardt [NB 1093]
Fachbereich Chemie
der Universität Marburg

Angewandte Chemie, Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, W-6940 Weinheim, 1991

Printed in the Federal Republic of Germany

Telefon (06201) 602-0, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328, E-Mail Z16@DHDURZ2 in EARN Bitnet

Geschäftsführer: Hans-Dirk Köhler, Dr. Hardy G. Sehr

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. Peter Gölitz

Anzeigenteil: Rainer J. Roth



Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung. – This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editor and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see 'Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List' of the CCC.