

Alles was Sie schon immer über Radikale wissen wollten

Fifty Years of Free Radicals (Series: Profiles, Pathways and Dreams. Series Herausgeber: J. I. Seeman) Von C. Walling. American Chemical Society, Washington DC, 1995, XXVI, 141 S., geb. 24.95 \$. – ISBN 0-8412-1830-7

„Cheves Walling ist einer der Gründer-väter der Radikalchemie. Zwanzig Jahre vor dem explosionsartigen Wachstum dieses Gebiets half er, die Richtung zu bestimmen. Seine Arbeit durchdrang das Denken in der Radikalchemie.... Radikale reagieren im allgemeinen nicht sehr selektiv, sie sind ungewöhnlich reaktiv; sie sind aber für die Synthese recht nützlich. Es hat die Synthesechemie viele Jahre gekostet, Wallings Beiträge einzuholen.“

Albert Padwa, Professor an der Emory University und Schüler Wallings an der Columbia University, zollt hier nicht einfach seinem Mentor Tribut, sondern reflektiert die Tatsache, daß der gegenwärtig zu beobachtende Trend, freie Radikale in der organischen Synthesechemie zu nutzen, auf Wallings Pionierarbeiten beruht. Im siebzehnten und neuesten der Bände, der von Jeff Seeman projektierten 22-bändigen Autobiographienreihe von Organikern des 20. Jahrhunderts, erzählt Walling, ein grillenhafter aber klassischer, vornehmer Gelehrter mit eigenartigem Humor, der zu Fakultätsitzungen oder anderen offiziellen Terminen häufig schrecklich grelle Krawatten und ebensolche Hawaiianische Hemden trägt, bescheiden von seinem Leben und seiner Karriere. Er diskutiert die Arbeit seiner Studenten, anderer Chemiker und seine eigene. So zeigen die meisten der 52 formlosen Photographien, die diesen dünnen Band zieren, Studenten und Kollegen mit

oder ohne Walling bei den verschiedenen Zusammenkünften an Orten, die er auf seinen vielen Reisen besuchte.

Cheves Thomson Wallis wurden in Evanston, Illinois am 28. Februar 1916 geboren. Seinen ungewöhnlichen ersten Vornamen erhielt er nach seinem Urgroßvater, Langdon Cheves, der Sprecher im Repräsentantenhaus der Vereinigten Staaten und Präsident der Bank der Vereinigten Staaten während des frühen 19. Jahrhunderts war. Seine Eltern waren Liberalen in einer konservativen Gemeinde, und prägten ihn dahingehend, daß zum Erfolg sowohl das Engagement für das Gemeinwohl als auch die Unterstützung derer gehört, die nicht so viel Glück hatten; eine Einstellung, die er sein Leben lang vorlebte. Obwohl es in seiner Familie keine Wissenschaftler gab, interessierte ihn bereits als Jugendlicher die physikalische Welt. Sein Interesse an Chemie geht auf Experimente mit dem Chemiebaukasten eines Freundes im Sommer 1925 zurück. Chemie war die erste Wissenschaft, die ihm eigene Betätigung erlaubte, anstatt nur über sie zu lesen. In der High-School belegte er Chemie nicht, er brachte sich seine wissenschaftlichen Kenntnisse überwiegend selbst bei.

1933 immatrikulierte Walling sich an der Harvard University, an der er als Student bei Charles H. („Hap“) Fisher arbeitete, was zu seinen beiden ersten Publikationen über Reaktionen an Seitenketten von Benzolderivaten führte. Nach seinem Abschluß 1937 ging er an die University of Chicago, wo er mit Morris Kharasch über freie Radikale arbeitete und seine Ausbildung näher zuhause fortsetzte. In diesem Jahr erschienen drei zukunftsweisende Publikationen, die seine Laufbahn beeinflußten: Donald H. Heys und William A. Waters Aufsatz über freie Radikalintermediate in Lösung (*Chem. Rev.* 1937, 21, 169), Kharaschs Formulierung eines über ein Bromatom verlaufenden Kettenmechanismus (*J. Org. Chem.* 1937, 2, 288) und Paul J. Florys Beschreibung der Vinylpolymerisation als Radikalkettenreaktion (*J. Am. Chem. Soc.* 1937, 59, 241). Der erste Artikel beeindruckte Walling so sehr, daß er ihm ein halbes Jahrhundert später Tribut in einer eigenen Veröffentlichung zollte, „Fifty Years of Free

Radical Chemistry“ (*Chem. Br.* 1987, 23, 767), von der der Titel des vorliegenden Buches zweifellos abstammt.

Nachdem er 1939 den PhD erhalten hatte, nahm Walling eine Stelle bei E. I. Du Pont de Nemours Deepwater, New Jersey Laboratory an, wo er hauptsächlich an Azofarbstoffen arbeitete. 1940 heiratete er Jane Wilson, eine Absolventin aus Vassar, die er in Winnetka, Illinois kennengelernt hatte. Das Ehepaar bekam vier Töchter und einen Sohn. Von der größtenteils empirischen Forschung bei Du Pont enttäuscht, ging Walling 1943 zur US Rubber Company in Passaic, New Jersey, wo er sich mit den unterschiedlichsten Aspekten der Polymerchemie beschäftigte, die für Kriegszwecke lebenswichtig geworden war. Dazu zählten Struktur und Reaktivität in der Radikalchemie, Emulsionspolymerisationen, Additionsreaktionen freier Radikale, Polyethylen und Autoxidation. 1949 wurde er Forschungsleiter im Bereich Organische Chemie der Lever Brothers Company in Cambridge, Massachusetts, wo er sich mit synthetischen Detergentien und der Entwicklung neuer Produkte und Prozesse befaßte.

1952 realisierte Walling seinen langgehegten Wunsch wieder Grundlagenforschung zu betreiben, als er auf Einladung von Louis P. Hammett einem Ruf an die Columbia University folgte. Hammett gehörte zusammen mit Frank Mayo, Paul Bartlett und Frank Westheimer zu seinen wissenschaftlichen Vorbildern. Dort verband er in den 50er und 60er Jahren Grundlagenforschung mit kommerzieller Praktikabilität, wobei ihm seine Industrieraufahrung sehr hilfreich war. Ebenso führte er in dieser Zeit seine wichtigsten Arbeiten über Hochdruckreaktionen, freie Radikale in Lösung (sein Buch mit diesem Titel erschien 1957), Hypochloritchemie und Halogenträger, Alkoxy-, Thiylo- und Phosphoranyl-Radikale, Radikalcyclisierungen und Peroxidchemie durch. Er war Mitglied des American Chemical Society Committee on Professional Training (1962–1975), und von 1964 bis 1972 ihr Vorsitzender.

„Ich habe den Westen schon immer gemocht“ sagte er 1969, von den Studentenunruhen der sechziger Jahre desillusio-

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an die Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-69451 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland, senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

niert. „Ich wurde rastlos und fühlte die Zeit für einen Wechsel gekommen.“ Walling wurde Distinguished Professor of Chemistry an der University of Utah in Salt Lake City, wo er neben der Fortsetzung der Peroxid- und Hypochloritchemie über Hydroxylradikale, Radikalkationen und chemisch induzierte dynamische Kernpolarisationen (CIDNP) arbeitete. Über die Zukunft dieses Gebietes sagte er: „Die echte Grenze... ist das Einordnen der Radikale als kurzlebige Intermediate in lebenden Prozessen.“

Walling lehrte Organische Chemie für Studenten bis zum Vorexamen und Physikalische Organische Chemie sowie Kinetik und hielt Praktika über Wissenschaft, Technologie und Gesellschaft für Studenten bis zum Hauptexamen ab. Ebenso war er von 1975–1981 einer der Herausgeber des berühmten *Journal of the American Chemical Society*. 1991 zog er sich zusammen mit seiner Frau auf seinen Landsitz in Jaffrey, New Hampshire zurück.

Im letzten Kapitel seines Buches widmet Walling sieben Seiten der kalten Fusion und berichtet aus seiner einzigartigen Insidersicht über das zugleich phantastische und frustrierende Projekt, das er während seiner letzten beiden Jahre in Utah bearbeitete. Involviert wurde er durch sein Angebot, Stanley Pons, der damals Chairman des Chemistry Department war, und Martin Fleischmann zu assistieren. Als leidenschaftlicher Mensch war Walling der Auffassung, daß die beiden Kollegen – beides Wissenschaftler, die er kannte und respektierte – solange für unschuldig gehalten werden sollten, bis das Gegenteil erwiesen war. Als sie und die Universität von Besuchern überrannt und von Fragen überschüttet wurden, wurden viele Personen an Walling verwiesen. Dadurch geriet er als Kontakterson und Berater für das National Cold Fusion Institute (NCFI) in das Projekt, bis das Institut seine Pforten schloß und er 1991 in den Ruhestand ging. Er berichtet, daß „Fleischmann und Pons zunehmend zurückhaltender wurden und begannen, Kritiker als Feinde anzusehen“. Als sie bemerkten, daß Walling selbst auf diesem Gebiet forschte, wurden sie zornig, sahen ihn als Widersacher an und verlangten, daß er seine Arbeit einstellen solle. Walling war der Meinung, daß „die außergewöhnlich starke Hitzeentwicklung... ein reales Phänomen war, dessen Auftreten allerdings unvorhersehbar blieb“. Er schloß aber: „Gegenwärtig hat dieses Forschungsfeld in den Vereinigten Staaten ein derart schlechtes Image, daß nur ein junger, überreift handelnder Wissenschaftler oder ein Student es anfassen würde, so daß es keine Forschungsmittel

gibt. Ich würde gerne die Antwort kennen, auch wenn sie trivial sein sollte.“

Obgleich sich Walling stets um die Studenten gekümmert hat, sagte er: „Ich war kein besonders anspruchsvoller Arbeitskreisleiter. Die Studenten arbeiteten nach ihren eigenen Vorstellungen. Ich war für diejenigen ein guter Forschungsleiter, die selber sehr gut waren. Fast alle meine Studenten haben aber ihren Abschluß gemacht.“ Sein Kollege Peter Stang aus Utah bemerkte: „Wallings hoher Standard an feinem Benehmen diente den jungen Fakultätsmitgliedern und den Studenten als Vorbild.“ Walling gab zu: „Ich war nicht so sehr am Kontakt mit Studenten interessiert als vielmehr am Verständnis von physikalischen Phänomenen und daran, sie anderen Menschen begreiflich zu machen.“ Er erhielt 1970 den James Flack Norris Award in Physikalischer Organischer Chemie.

Wie viele der anderen Autoren in Seemanns Serie faßt Walling seine Laufbahn in wenigen Worten zusammen: „Für jemanden mit meinem Temperament, der in der Lage war, seine Neugierde durch Forschung und ungestörtes Lesen und mit ausreichender finanzieller Unterstützung zu befriedigen und für seine Arbeit etwas Anerkennung zu bekommen, habe ich alles bekommen, was man verlangen kann. Mir fällt nichts ein, das ich anders machen würde.... Ich bin mir klar über die Rolle, die Glück für meine Karriere bedeutet hat.“

Dieser unterhaltsame, informative und preiswerte Band wird für gegenwärtige und zukünftige Studenten- und Lehrergenerationen der Chemie und der Chemiegeschichte ebenso wie für den aktiven Chemiker, der an den menschlichen Aspekten der Wissenschaft interessiert ist, von großem Interesse sein.

George B. Kauffman
California State University
Fresno, CA (USA)

Stereochemistry of Radical Reactions.
Von D. P. Curran, N. A. Porter und B. Giese. VCH, Weinheim, 1995, 280 S., geb. 148.00 DM. – ISBN 3-527-29372-8/Broschur 98.00 DM. – ISBN 3-527-29409-0

Noch vor einem Jahrzehnt hätte kein Forscher für die stereoselektive Bildung von C–C-Bindungen radikalische Reaktionen in Betracht gezogen, da hohe Stereoselektivität bei diesen Reaktionen eher die Ausnahme als die Norm war. In den letzten zehn Jahren schlägt man jedoch kein Journal auf, ohne auf Arbeiten über

stereoselektive radikalische Reaktionen zu stoßen. So kommt die hervorragende Monographie der drei führenden Experten in der Organischen Chemie freier Radikale, Curran, Porter und Giese, gerade zur rechten Zeit.

Das Buch ist in sechs Kapitel unterteilt. Im ersten Kapitel wird der Leser in die Grundlagen radikalischer Reaktionen und in die Stereoselektivität ionischer und radikalischer Reaktionen eingeführt. Eine kurze Diskussion der unterschiedlichen Bildungsmöglichkeiten für Radikale sowie Literaturverweise auf Übersichtsartikel beenden dieses Kapitel. Die nächsten vier Kapitel der Monographie befassen sich mit den unterschiedlichen Aspekten der Stereoselektivität von radikalischen Reaktionen, unterteilt nach Kontrolle der Stereoselektivität durch ein Substrat oder ein chirales Auxiliar. Kapitel zwei konzentriert sich auf die Stereokontrolle in Cyclisierungsreaktionen verschiedener Ringsysteme. Obwohl das Thema nicht erschöpfend behandelt wird, werden die wichtigsten Faktoren der Stereoselektivität in Cyclisierungen klar beschrieben. Zusätzlich werden auch stereoselektive Reaktionen unter Gruppen-Transfer-Bedingungen beschrieben.

Das dritte Kapitel behandelt stereoselektive Reaktionen in cyclischen Systemen unter Substratkontrolle, wiederum mit dem Schwerpunkt auf fünf- und sechsgliedrigen Ringen, die sich generell durch eine höhere Selektivität auszeichnen. In Kapitel vier wird die Stereokontrolle in acyclischen Systemen diskutiert und unter Verwendung von Modellen aus der Stereochemie ionischer Systeme sehr anschaulich dargestellt. Kapitel fünf führt den Leser in die Welt der durch chirale Auxiliarien kontrollierten disastereoselektiven Reaktionen ein. Dieser Teil der Monographie ist hervorragend geschrieben und vermittelt einen detaillierten Überblick über den derzeitigen Stand der diastereoselektiven radikalischen Reaktionen. Das Buch endet mit einem Kapitel über Stereoselektivität in Radikal-Kombinationen, Radikal-Umlagerungen und Bildung von Alkenen aus radikalischen Zwischenstufen. Die Monographie gibt einem Forscher, der sich mit stereoselektiven radikalischen Reaktionen beschäftigen möchte genügend Hilfestellung.

Alles in allem ist *Stereochemistry of Radical Reactions* ein sehr gut geschriebenes und einfach zu lesendes, zeitgemäßes Werk der Stereochemie radikalischer Reaktionen. Die zitierte Literatur ist bis Anfang 1995 auf dem aktuellsten Stand. Der Kauf dieses Buches ist ein Muß für jede Bibliothek und alle die sich mit der faszinierenden Welt der Stereochemie radikalischer Reaktionen beschäftigen möchten.