

zeichnet wurden. Das abschließende Literaturverzeichnis umfasst 205 Zitate und erscheint ausreichend. Anzumerken ist lediglich, dass an einigen Stellen nicht die Originalliteratur, sondern lediglich Lehrbücher zitiert werden.

Das Buch ist besonders für alle Forscher geeignet, die sich rasch über die wichtigsten Aspekte und modernen Entwicklungen auf dem sich schnell entwickelnden Gebiet der Kohlenhydrate informieren wollen. Als Lehrbuch für fortgeschrittene Studierende erscheint es allerdings weniger geeignet.

Thomas Ziegler

Institut für Organische Chemie
der Universität Tübingen

Green Chemical Syntheses and Processes. (ACS Symposium Series, Band 767.) Von Paul T. Anastas, Lauren G. Heine und Tracy C. Williamson. Oxford University Press, Oxford 2000. X + 353 S., geb. 79.50 £. —ISBN 0-8412-3678-X

Nach dem einführenden Kapitel der Herausgeber behandelt der Abschnitt „Designing Safer Chemicals“ zunächst die Bekämpfung von Raupen der Gattung *Lepidoptera*. Tebufenozid brachte wegen hoher Selektivität in der Insektenbekämpfung durch Mimikose von 20-Hydroxyecdyson der Rohm and Haas Company den „Presidential Green Chemistry Award“ ein. Der Bekämpfung ähnlicher Insekten mit Pheromonen, deren Vorprodukte durch In-vivo-Synthese von Hefen billiger wurden, stehen zu hohe Spezifitäten im Wege.

Ein weiterer Beitrag befasst sich mit den Möglichkeiten, das Cr-, Co- oder Cu-Zentralmetall in technisch eingespielten Metallkomplexfarbstoffen durch Fe zu ersetzen. Nur in Einzelfällen könnte es möglich sein, neue Produkte für Polyamid-Färbungen zu nutzen (Patente). Die dauerhafte Beschichtung von Metallen mit Farbanstrichen oder Polymeren erfordert regelmäßig Chromatbäder. Diese lassen sich durch Phosphatierung umgehen, obwohl auch danach mit Chromat eine bessere Haftung erzielt wird.

Der Abschnitt „Green Chemical Syntheses“ umfasst vier Kapitel. Neben dem

Ersatz von Phosgen, Dimethylsulfat und Methylhalogeniden durch Dimethylcarbonat geht es um den Einsatz von Wasser oder von Mischungen aus Wasser mit organischen Lösungsmitteln in der organischen Synthese. Es fällt auf, dass die vielseitigen Lösungsmittel- und abfallfreien Reaktionen, die im Festkörperbereich ohne jede Aufarbeitungsnötigkeit mit 100% Ausbeute gelingen, keine Erwähnung finden. Dies ist um so weniger verständlich, als keines der angegebenen Beispiele an 100% Ausbeute herankommt und alle eine reinigende Aufarbeitung erfordern. So geht es hier bestenfalls darum, „gute“ Ausbeuten bei den (meist unvollständigen) Reaktionen zu erhalten, und die nachfolgende Aufarbeitung bleibt unerwähnt. Abfallvermeidungsstrategien sind kaum erkennbar. Gleichwohl sind einige der referierten Reaktionen synthetisch interessant: Dimethylcarbonat (Sdp. 90°C) dient bei 180–220°C der Monomethylierung aktiver Methylenverbindungen, der Spaltung von Ketonen zu zwei Methylestern und der Umwandlung von Oximen mit aktiver Methylengruppe zu *N*-Methyloxazolinonen. Die Monoalkylierung von Anilinderivaten wird in Gegenwart von Zeolithen bei 120–150°C vorgenommen. Der Anspruch, wonach kein Abfall entsorgt werden müsse (Seite 98), besteht aber zu Unrecht. Besonders auffällig ist dies bei 100% Umsatz und nur 22% Ausbeute in Tabelle 5 auf Seite 96.

Synthesen in Wasser sind schon länger bekannt. Der Optimismus für die Umwelt wird sogleich gedämpft, wenn Pyridin, Triethylamin, Acetonitril, Tetrahydrofuran und Schwermetall(komplexe) zugesetzt werden oder die (chromatographische) Aufarbeitung organische Lösungsmittel erfordert. Der Schwerpunkt liegt bei Allylierungen, Propargylierungen (Aldehyde, Cycloketone) und Ethinylierungen mit den Metallen Sn, Zn, In, Bi, Mn, Pd, Ru oder deren Komplexen. Die Nützlichkeit erweist sich in Kohlenhydratsynthesen ohne Schutzgruppen. Direkte Vergleiche mit den in anderen Reaktionsmedien intensiv bearbeiteten Syntheseverfahren sind nicht gezogen. Insbesondere ist der Nettogewinn für die Umwelt fraglich, wenn aufwändig aufgearbeitet werden muss und auch die wässrige Phase als Abfall

entsorgt werden muss (Indium kann elektrolytisch zurückgewonnen werden). Jedenfalls sind Verringerungen der Synthesestufenzahlen immer vorteilhaft. Mechanistisch behandelt werden die Allylindium-Reaktionen mit Carbonylverbindungen in wässrigen Medien (häufig dient THF als Cosolvens). Die Diastereoselektivitäten und Ausbeuten variieren beträchtlich, und die Allylierungsprodukte lassen sich in Folgesynthesen nutzen.

Im Abschnitt „Biocatalysis and Biosynthesis“ werden in vier Kapiteln grundlegende enzymatische Prozesse behandelt. Die Addition von Wasser an Adiponitril liefert 5-Cyanovaleramid. Der Prozess mit *Pseudomonas chlororaphis*-B23-Zellen in „Calcium Alginate Beads“ ist kommerzialisiert. Die Umwandlung von Toluol über *p*-Kresol zu *p*-Hydroxybenzoesäure gelingt mit rekombinanter *Pseudomonas putida*-EM-2878 mit über 99% Selektivität, was im Vergleich zu den 48% Ausbeute (60% Umsatz) bei der energieaufwändigen Kolbe-Schmitt-Synthese aus Kaliumphenolat ein großer Fortschritt wäre. Entsprechend können substituierte Toluole mit freier *p*-Stellung oder 4-Methylphenole zu den *p*-Hydroxybenzoesäuren umgewandelt werden. Es dürfte sich lohnen, hier weiterzumachen.

Die Herstellung von Ethanol aus cellosehaltiger Biomasse soll mit genetisch veränderten rekombinanten *Saccharomyces*-Hefen erreicht werden, mit denen Glucose und Xylose gleichzeitig fermentiert werden. Die angewandte Gen-Integrationstechnik wird beschrieben. Pilotanlagen waren über Hunderte von Generationen erfolgreich. Die kosteneffiziente Produktion des Kraftstoffs Ethanol aus Celluloseabfällen ist in Sichtweite.

Für die Verwertung giftiger Zuckerrohr-Schlempe (aus der Alkoholproduktion), die in Brasilien offenbar zu über 1 Mia. Hektoliter pro Jahr anfällt, wurden verschiedene Wege beschritten. Umweltfreundlich ist die Erzeugungsmikrobieller Biomasse, die durch rekombinante Stämme von *Aspergillus nidulans* verbessert werden könnte.

Zum Abschnitt „Environmentally Benign Catalysis“ gehören fünf inhomogene Kapitel. Die Abtrennung von Katalysatoren aus Reaktionsgemischen ist ein oft besonders aufwändiges Problem.

Es wird untersucht, wie homogene Katalysatoren mittels Perfluoralkylketten in Fluorkohlenwasserstoffen löslich werden und somit bei zweiphasiger Reaktionstechnik aus den Reaktionslösungen extrahiert werden können. Perfluorierte Verbindungen werden als umweltfreundlich angesehen und der Industrie als künftige Betriebsmittel empfohlen. In Perfluorheptan lösliche Metallsalz-Katalysatoren ermöglichen die Oxidation von Cyclooctan mit *t*-BuOOH/O₂ zu Cyclooctanol und Cyclooctanon mit 80% Ausbeute (Alkanumsatz: 1% in 24 h). Aus Cyclohexen erhielt man Cyclohexen-3-ol und Cyclohexen-3-on über das Cyclohexenylhydroperoxid. Mit fluorierten Ru- oder Ni-Acetylacetonaten und chiralen SALEN-Mangan-komplexen ließen sich Epoxidierungen (77–85% bzw. 70%; 0–90% *ee*) erreichen.

Homogene Katalysatoren können auch mit löslichen Polymeren aus der Reaktionslösung zurückgewonnen werden. Dazu wird die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in verschiedenen Phasen ausgenutzt. Die Polymere tragen hierzu „smarte“ Liganden.

Edelmetalltragende Hydrotalceide (Mg-Al-Hydroxide) ermöglichen die Flüssigphasenkondensation von Aceton zu Mesityloxid, das mit H₂ sofort zu Methylisobutylketon in Ansätzen à 20 g hydriert wird (Selektivität bis 82% bei 38% Umsatz). Der Katalysator ist multifunktionell. Es werden keine Patente zitiert.

Die photochemische Oxidation von Toluol in Zeolithen mit O₂ liefert Benzaldehyd, aber die Absorptionsbedingungen ($\lambda > 400, > 455, > 495$ nm) und die Diskussion sind unklar. Umweltfreundliche Aspekte sind nicht erkennbar.

Die Photokatalyse von Autoxidationen mit TiO₂ und UV-Licht ist sehr energieaufwändig und wird kaum die erhoffte industrielle Anwendung erreichen, schon gar nicht in der Produktion von Großchemikalien wie Cyclohexanon: Die Präparation der Katalysatorschichten und die geringen Umsatzgrößen mit Bildung absorbierender Produktgemische bei Explosionsgefahr verbieten wirtschaftliche Prozessführungen für die Autoxidation von (Cyclo)Alkanen mit UV-Licht in der Gasphase an TiO₂. Platz für TiO₂ dürfte dagegen weiterhin in der Umweltentgiftung

mit Sonnenlicht sein (Arbeiten von M. Anpo; unzitiert).

Die sechs Kapitel des letzten Abschnitts „Green Solvent Systems“ scheinen etwas willkürlich von der „Green Chemical Synthesis“ abgetrennt zu sein. Um umweltfreundliche Ersatzlösungsmittel oder -mischungen aufzufinden, wurde die neunstufige „solvent design software“ PARIS II entwickelt, die demnächst kommerziell erhältlich ist. Es wird versucht, die Giftigkeit zu verringern und die Umweltindices zu verbessern ohne an Effektivität zu verlieren. Verschiedene Datenbanken werden dabei abgefragt. Als Ersatz für Methylethylketon wird beispielsweise eine 90:10-Mischung aus Ethylacetat und Ethanol mit sehr ähnlichen physikalischen Parametern und Aktivitätskoeffizienten errechnet.

Eine leider durch mehrere Kapitel abgetrennte methodologische Annäherung an die Auswahl von „grünen Lösungsmitteln“ nutzt nicht das Programm PARIS II, sondern geht von allgemeinen Prinzipien der „grünen Chemie“ aus. Die naheliegende Forderung, Lösungsmittel ganz zu vermeiden wird schnell aufgegeben, anstatt auf unzählige Beispiele aus der Festkörperchemie hinzuweisen, bei denen das tatsächlich gelingt. Viele Erfordernisse für „grüne Lösungsmittel“ werden tabelliert und Richtlinien für ihre Auswahl aufgestellt.

Davon unabhängig werden lineare Methylsiloxane als umweltfreundliche Lösungsmittel vorgestellt, z. B. für Beschichtungsaufgaben und zur Entfettung empfindlicher Oberflächen.

Zu überkritischem Kohlendioxid gibt es bereits umfangreiche Literatur, von der aber im Wesentlichen nur die amerikanischen erschlossen wird. In zwei Beiträgen werden bekannte Radikalreaktionen sowie Diels-Alder-Reaktionen, Substitutionen und Polymerisationen besprochen. Die Forderung nach Aufskalierung zu wirklichen Prozessen ist nicht besonders neu.

Der Titel des Kapitels 23, „Expeditious Solvent-Free Organic Syntheses Using Microwave Irradiation“, ist irreführend. Zur Synthese gehört in jedem Fall die Produktisolierung und da ist beim Einsatz feinverteilter Träger (Ton, Kieselgel, Aluminiumoxid) ein geradezu exzessiver Lösungsmittelaufwand erforderlich (Extraktion, Filtration, Zentri-

fugation, Reinigung). Träger und Mikrowelle sind hier zum Fetisch erhoben. Es wird gar nicht erst erwogen, auf das schnelle unkontrollierte Hochheizen an den vorbehandelten Trägern zu verzichten, um bei niedrigeren Temperaturen ohne Träger eine höhere oder sogar quantitative Ausbeute zu erhalten. Die Notwendigkeit der überaus aufwändigen Technik wäre im Einzelfall bei Entschüttung, Kondensation, Cyclisierung, Umlagerung, Oxidation und Reduktion nachzuweisen, da niemals eine quantitative Reaktion und eine immer umweltfeindliche Produktisolierung aus dem Ballast anstehen. Leider werden in diesem Umfeld die ballastfreien Techniken mit 100% Ausbeute ohne Aufarbeitungsnotwendigkeit nicht zitiert. Anstatt 106 mg Benzaldehyd und 93 mg Anilin mit 20 mg Montmorillonit-K10 zu mischen, 3 min mit Mikrowelle (800–900 W) zu bestrahlen (Bad bis 110°C), anschließend mit viel Methylenchlorid nur 98% unreines Benzylidenanilin zu extrahieren, den Ton zu reinigen und zu reaktivieren, kann man nach den Ergebnissen des Rezensenten in einer Stahlpfanne (31 × 44 cm²) 848 g Benzaldehyd mit 744 g Anilin (beide 99.5%) vermischen. Die Temperatur bleibt unter 35°C. Das Reaktionswasser wird im Vakuum von den Kristallen entfernt. Man erhält 1.436 kg (100%) reines kristallines Benzylidenanilin.

Im Interesse der Sache hat der Rezensent die Verpflichtung, dem in diesem Band immer wieder zutage tretenden Dogmatismus entgegenzuwirken. Er entsteht wohl aus dem Kampf um die nicht ausreichenden, aber „schnellen“ Fördermittel für umweltverträglichere Synthesen. Der Überblick geht leicht verloren, wenn auf Grund unzulässig generalisierender „Prinzipien“ als erfolgreich definierte Prämissen die guten oder besseren Alternativen ausschließen. Im gleichen Sinn wirkt die fehlende Präsenz der internationalen Anstrengungen (OECD) bei der nationalen Veranstaltung in den USA. Somit bilden sich leicht Zirkel, die das Geschäft der „grünen“ Chemie (oder andernorts der „nachhaltigen“ Chemie) untereinander aufteilen, ohne Beachtung der vielen Innovationen, die fast alle Syntheschemiker in Hochschule und Industrie weltweit ohne spezifische Förderung erreichen. Als Beispiel für den schädli-

chen Dogmatismus ist hier die autoritäre Forderung nach *Überführung aller stöchiometrischen Prozesse in katalytische Prozesse* zu nennen [in diesem Zusammenhang werden immer wieder P. T. Anastas (Weißes Haus) und T. C. Williamson (EPA) zitiert; auf Seite 4 sprechen diese von „stoichiometric reagents“ und „catalytic reagents“]. Für wahrhaft umweltfreundliche Bemühungen muss es aber gerade umgekehrt heißen: *Weg von der Katalyse, hin zur aufarbeitungsfreien stöchiometrischen Synthese wo immer das geht!* Hierfür sprechen über 1000 Festkörperreaktionen und einige stöchiometrische Reaktionen in Schmelzen mit unmittelbarer Produktkristallisation, die sich 100% Ausbeute erfreuen, aber an keiner Stelle des Bandes erwähnt werden. Es wäre schade, wenn sich „Green Syntheses“ zum Synonym für kompliziert und aufwändig entwickelte.

Gerd Kaupp

Institut für Organische Chemie I
der Universität Oldenburg

Kinetics of Homogeneous Multistep Reactions. Band 38 der Reihe *Comprehensive Chemical Kinetics* (Hrsg.: R. G. Compton und G. Hancock). Von *Friedrich G. Helfferich*. Elsevier Science, Amsterdam 2001. 426 S., geb. 244.00 \$.—ISBN 0-444-82606-8

Der vorliegende Band ist der jüngste einer langen Buchreihe mit der ehrgeizigen Zielsetzung, alle Aspekte der chemischen Kinetik, theoretische wie praktische, historische wie moderne, abzudecken. Er ist Teil eines als „Modern Methods, Theory, and Data“ bezeichneten Abschnitts.

Obwohl Prof. Helfferich diesen Band in erster Linie als praktisches Handbuch für Chemiker und Ingenieure in den Entwicklungsabteilungen der Industrie verfasst hat, stellt er in der Einleitung deutlich fest, dass besonders die, wie er es nennt, „fundamental kinetics“ beschrieben werden sollen. Das heißt nach seiner Definition, er beschäftigt sich mit Reaktionen als Teil von Elementarschritten. Diese Betrachtungsweise der Kinetik unterscheidet sich von dem

Blickwinkel, unter dem Physikochemiker, Organiker oder Chemieingenieure normalerweise die Kinetik sehen. Die Pionierarbeiten auf diesem Gebiet gehen zurück in die frühen zwanziger Jahre und sind mit Namen wie Michaelis und Bodenstein verbunden, die auch Chemikern bekannt sind, die sich nicht intensiv mit Kinetik befassen. Die Beziehung zwischen Grundlagenforschung und praktischer Anwendung ist in diesem Bereich der Kinetikforschung enger als in vielen anderen Bereichen der Chemie und wird durch Fortschritte auf dem Gebiet der In-situ-Messtechnik gefördert. Das ist meines Erachtens einer der Hauptgründe des vom Autor erwähnten wieder auflebenden Interesses an der Reaktionskinetik.^[*] Obwohl die Ursachen für dieses neue Interesse an der Reaktionskinetik aus Anwendungen in der Großchemie herrühren, ist dieses Phänomen heutzutage auch deutlich in der pharmazeutischen und Feinchemikalienindustrie zu erkennen.

Die ersten fünf Kapitel sind den zugrunde liegenden Konzepten, Definitionen und generellen Beschreibungen gewidmet, die man so auch in einem Standardlehrbuch über chemische Reaktionstechnik finden kann. Erst durch die übrigen Kapitel, insbesondere die Kapitel 6 und 7, hebt sich das vorliegende Buch von solchen Standardtexten ab. In den Kapiteln 6 und 7 werden mathematische Darstellungen von Mehrstufenreaktionen und Erklärungen von komplexen Reaktionsfolgen diskutiert, wobei eine außergewöhnliche Übertragung von chemischer Information in eine mathematische Beschreibung angewandt wird. Anwendungen dieser Konzepte auf homogenkatalytische Prozesse, Kettenreaktionen und Polymerisationen werden in den Kapiteln 8–10 vorgestellt. Über den Einsatz mathematischer Modelle wird in Kapitel 11 be-

richtet. Das letzte Kapitel beschäftigt sich mit den Möglichkeiten, wie konkurrierende thermische und Massenübertragungsprozesse die Kinetik beeinflussen können. Heterogen katalysierte Reaktionen werden in diesem Band nicht beschrieben.

Dieses Buch wird Chemikern und Ingenieuren in der Entwicklung beim Scale-up chemischer Reaktionen von Nutzen sein; es füllt sicherlich eine Lücke in der Literatur über Reaktionskinetik. Allerdings ist zu befürchten, dass die spezielle Darstellungsweise Wissenschaftler, die in der Mathematik weniger bewandert sind, stellenweise abschrecken wird. So bringt Helfferich bei der Entwicklung von Methoden zur Beschreibung von Zwischenverbindungen in Mehrstufenreaktionen der Arbeit von Christiansen den schuldigen Respekt entgegen, obgleich er anmerkt, dass man folgenden Forschern auf diesem Gebiet mehr Beachtung geschenkt hat. Diese größere Bekanntheit der späteren Arbeiten, vor allem des bildhaften Ansatzes von King und Altman, ist meiner Meinung nach darauf zurückzuführen, dass sie für Chemiker und Biologen weitaus zugänglicher sind als Christiansens Matrixnotation. Insgesamt gesehen ist das vorliegende Buch aber übersichtlich geschrieben und gut lesbar. Diese wertvolle Eigenschaft macht es zu einem hilfreichen Werkzeug in der angewandten Kinetik, auch in Forschungsbereichen, die nicht im Buch aufgeführt sind. Der Leser wird leicht erkennen, dass die Ausführungen zu parallelen Reaktionen im Abschnitt 5.2 auch für asymmetrische katalytische Reaktionen gelten. Ebenso kann die Diskussion über gekoppelte Reaktionen in Abschnitt 5.3 auf die dynamische kinetische Racematspaltung ausgeweitet werden.

Es gibt allerdings einen Punkt, der meines Erachtens Chemiker, die mit qualitativen Aspekten komplexer Reaktionen vertraut sind, für die jedoch ein quantitativer kinetischer Ansatz Neuland ist, irreführen kann, nämlich die Beziehung zwischen stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen. Eine unterscheidende Definition beider Begriffe wird in Kapitel 1 gegeben, aber im folgenden Text wird dieser Unterschied immer verschwommener. Während erwähnt wird, dass der mathematische Ansatz der in Kapitel 6 und 7 vorge-

[*] In diesem Zusammenhang erscheint mir merkwürdig, dass jüngste Entwicklungen auf dem Gebiet der mikrokinetischen Analyse im Buch nicht erwähnt werden. Obwohl die publizierten Arbeiten heterogen katalysierte Reaktionen (die in diesem Buch nicht behandelt werden) betreffen, sind die Konzepte allgemein gültig und werden zweifellos bald auf komplexe Reaktionsfolgen angewandt werden (Zur mikrokinetischen Analyse siehe: G. Yaluri, J. E. Rekoske, L. M. Aparicio, R. J. Madon und J. Dumesic, *J. Catal.* **1995**, 153, 65).