

dritten Auflage. Bereits im Vorwort wird eine aktuelle Entwicklung in der organischen Chemie hervorgehoben, die in der Neufassung berücksichtigt wird und deren Behandlung die vierte Auflage wesentlich von der vorangehenden unterscheidet: der Einsatz der Computerchemie bei der Untersuchung molekularer Strukturen und Reaktionsmechanismen. Diese Aktualisierung zeigt sich am deutlichsten im einführenden Kapitel 1 („Chemical Bonding and Structure“), in dem jetzt auch Ausführungen zur Dichtefunktionaltheorie und zum „atoms-in-molecules“ (AIM)-Konzept zu finden sind, ist aber auch in den Kapiteln 3 („Conformational, Steric, and Stereoelectronic Effects“), 4 („Study and Description of Organic Reaction Mechanisms“), 5 („Nucleophilic Substitution“), 9 („Aromaticity“) und 11 („Concerted Pericyclic Reactions“) zu erkennen. Da im Band B („Reactions and Synthesis“) ebenfalls von theoretisch berechneten Ergebnissen Gebrauch gemacht wird, kann die Berücksichtigung theoretischer Ergebnisse sicher als eine der wichtigsten Leitlinien bei der Aktualisierung des „Carey-Sundberg“ gesehen werden. Die äußere Erscheinung der Bände trägt dieser inhaltlichen Entwicklung dadurch Rechnung, dass auf der Umschlagseite von Band A das elektrostatische Potential des *para*-Nitrobenzylanions und auf der von Band B die Grenzorbitale von Ethylen und Butadien zu sehen sind.

Die Darstellung theoretischer Methoden ist allerdings verbesserungswürdig, denn in diesem Zusammenhang sind nicht nur eine große Zahl von Druckfehlern, sondern auch eine mangelhafte Konsistenz zu beklagen. So wird bei Rechnungen auf Hartree-Fock-Niveau häufig nur der Basissatz angegeben und bei Rechnungen auf B3LYP-Niveau der Basissatz in der Regel gar nicht erwähnt. In Kombination mit einigen Unsicherheiten bezüglich der zitierten Verfahren (G2 ist kein Basissatz; die 6-311G** Basis enthält keine f-Funktionen) kann in manchen Fällen mehr Verwirrung als Erleuchtung entstehen. Eine konsistente Bezeichnungsweise theoretischer Methoden sei den Autoren hiermit ans Herz gelegt. Neu aufgenommen ist in den Kapiteln von Band A außerdem folgendes: eine Beschreibung der Enantiomentrennung an chiralen Phasen und der

kinetischen Racematspaltung mit verschiedenen Katalysatoren (Kapitel 2), Geschwindigkeitskonstanten für eine Vielzahl von Radikalreaktionen (Kapitel 12) und die konische Durchschneidung als wichtiges Merkmal von Potentialflächen photochemischer Reaktionen (Kapitel 13). Keine nennenswerte Erwähnung finden neue Reaktionsmedien wie superkritisches Kohlendioxid und ionische Flüssigkeiten oder die Erfolge der Kurzzeitspektroskopie in der Untersuchung reaktiver Intermediate.

Band B, „Reactions and Synthesis“, ist 2001 erschienen und gliedert sich ebenfalls in die gleichen dreizehn Kapitel wie der Vorläuferband. Vor allem das letzte Kapitel („Planning and Execution of Multistep Syntheses“) wurde umfassend aktualisiert und enthält nun Unterkapitel zur Festphasensynthese und zur kombinatorischen Synthese. Positiv fällt auch die Neufassung von Kapitel 8 („Reactions Involving the Transition Metals“) auf, in dem eine Vielzahl von katalytischen Methoden vor allem der stereoselektiven Synthese besprochen werden, die entweder neu aufgenommen wurden oder in früheren Auflagen über mehrere Kapitel verteilt waren. Die besondere Bedeutung neuer katalytischer Verfahren wird aber auch in anderen Kapiteln deutlich, beispielsweise in Kapitel 4 („Electrophilic Additions to Carbon-Carbon Multiple Bonds“), Kapitel 6 („Cycloadditions, Unimolecular Rearrangements, and Thermal Eliminations“) und Kapitel 12 („Oxidations“). Weitere Aktualisierungen betreffen die Stereochemie von Aldolreaktionen (Kapitel 2), neue Reagentien in der Radikalchemie und für die Reduktion von Carbonylverbindungen (Kapitel 5), die Verwendung von Zink- und Indiumorganischen Verbindungen (Kapitel 7), Übergangsmetall-katalysierte Carbenaddition und -insertion (Kapitel 10), katalytische Verfahren der nucleophilen aromatischen Substitution (Kapitel 11), metallfreie Oxidationsmethoden (Kapitel 12) und Synthesestrategien in der Totalsynthese von Taxol (Kapitel 13).

Beide Bände enthalten zahlreiche Beispiele und Literaturzitate, die in Band A bis 1998 und Band B bis 1999 reichen. Jedes Kapitel wird durch Übungsbeispiele ergänzt, zu deren Lösung auf die Originalliteratur verwiesen wird. Ein detaillierter Index sorgt zu-

sammen mit zahlreichen Querverweisen zwischen beiden Bänden für ein rasches Auffinden der gesuchten Textstellen. Ein Wermutstropfen ist meines Erachtens, dass einige Bereiche der Organischen Chemie wie die supramolekulare Chemie oder stoffchemische Fragestellungen nicht behandelt werden. Doch auch ohne diese Bereiche abzudecken, erreicht die vierte Auflage einen Umfang, den kein anderes Lehrbuch der Organischen Chemie momentan bieten kann. Und so besteht eigentlich kaum ein Zweifel daran, dass der neue „Carey-Sundberg“ ebenso erfolgreich sein wird wie die früheren Auflagen.

Hendrik Zipse
Department Chemie
der Universität München

Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis. Von Gabriele Centi, Fabrizio Cavani und Ferruccio Trifiro'. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2001. XIX + 505 S., geb. 105.00 £.—ISBN 0-306-46265-6

Dieses Buch aus der Serie „Fundamental and Applied Catalysis“ bietet einen Überblick über aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet der heterogenkatalysierten selektiven Oxidation. Es richtet sich an Forscher an Hochschulen und in der Industrie. Die beiden hervorstechendsten Merkmale bei der Behandlung des Themas sind die aufgrund vieler Beispiele anschauliche Darstellung und der breit diskutierte Ausblick auf weitere Entwicklungen. Anstatt eine umfassende Abhandlung des Themenbereichs zu verfassen, haben sich die Autoren dafür entschieden, ausgewählte, repräsentative Beispiele detailliert zu beschreiben und anhand derer grundlegende Konzepte zu erläutern. Im Mittelpunkt des Interesses stehen nicht nur die Katalysatoren und ihr Design, sondern auch verfahrenstechnische Aspekte. Außerdem werden neue Wege und Strategien bei der katalytischen Oxidation diskutiert.

Das erste Kapitel ist eine Einführung in das Gebiet der katalytischen Oxidation. Hier lernt der Leser die Gründe kennen, warum an diesem Gebiet so

intensiv geforscht wird. Der Hauptgrund ist die Notwendigkeit, immer mehr „saubere“ Produktionsprozesse, in denen immer weniger Abfall anfällt, einzuführen. Diese Entwicklung wird an drei Beispielen veranschaulicht: Propenoxid, Cyclohexanonoxim und Methylmethacrylat. Die Vor- und Nachteile der heterogenen gegenüber der homogenen Katalyse werden ebenfalls erörtert. Bei der Behandlung des Katalysators Titan-silicat TS-1 meinen die Autoren, dass die Bezeichnung „Redoxzeolithe“ für derartige Katalysatoren falsch sei, da sich während des Katalysezyklus die Oxidationsstufe des Metall nicht ändert. Ich bitte hier jedoch zu unterscheiden: Der Ausdruck „Redox“ bezieht sich auf die Reaktion und die Benennung „Redoxkatalyse“ deutet auf eine katalytische Oxidation bzw. Reduktion hin. Die Definition der Autoren ist unklar, wenn die Kombination Metall/Oxidationsmittel vorkommt. Beispielsweise katalysiert Vanadium Oxidationen mit Hydroperoxiden: Dies kann über eine Änderung der Oxidationsstufe ablaufen oder nach einem Lewis-Säure-Mechanismus.

In Kapitel 2 werden die Möglichkeiten katalytischer Oxidationen und die Herausforderungen, die sich auf diesem Gebiet ergeben, vorgestellt, z.B. der Trend zur Verwendung von Alkanen als Rohstoffe anstelle von Alkenen oder neue Reaktortechnologien einschließlich monolithischer und Membranreaktoren. Auch die Tendenzen, reinen Sauerstoff anstelle von Luft einzusetzen, alternative Oxidationsmittel wie Distickstoffoxid oder Ozon zu verwenden und Wasserstoffperoxid *in situ* zu erzeugen, werden diskutiert.

Im dritten Kapitel werden die Diskussionen über neue technologische und industrielle Einsatzmöglichkeiten katalytischer Oxidationen fortgesetzt. Ak-

tuelle Beispiele katalytischer Prozesse wie die TS-1/H₂O₂-katalysierte Epoxidierung von Propen, die Hydroxylierung von Phenol und die Ammoxidation von Cyclohexanon (von den Autoren als Ammoxidation bezeichnet) werden beschrieben. Als „neue“ katalytische Systeme werden z.B. vorgestellt: Metalloporphyrine, Polyoxometallate, Metalle auf Trägern, isomorph substituierte Molekularsiebe und „redox pillared“-Tone. Meiner Meinung nach ist der letztgenannte Ausdruck korrekt, auch wenn sich die Oxidationsstufe des Vanadiums im als Beispiel angeführten Prozess (Epoxidierung mit ROOH) nicht ändert.

Die folgenden zwei Kapitel sind der Gasphasenoxidation von Alkanen in Gegenwart von Oxidkatalysatoren gewidmet. Hier kommen die besonderen Fachkenntnisse der Autoren auf diesem Gebiet zum Tragen. Die Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus *n*-Butan, die Ammoxidation von Propan zu Acrylnitril, die oxidative Dehydrierung von Alkanen, die Synthesen von Acrolein und Acrylsäure aus Propan und von Methacrolein und Methacrylsäure aus Isobutan werden ausführlich beschrieben.

In Kapitel 6 werden substituierte Molekularsiebe und eingeschlossene, aufgepfropfte oder gebundene Komplexe als Katalysatoren für Oxidationen in flüssiger Phase beschrieben. Hier wird auch auf die Verwendung von Heteropolyanionen einschließlich Palladium-Heteropolyverbindungen für Wacker-Oxidationen eingegangen. Über neue Konzepte und Strategien auf dem Gebiet der selektiven Oxidationen wird in Kapitel 7 berichtet, wobei die Themen *In-situ*-Erzeugung von H₂O₂ und Verwendung von N₂O als Oxidationsmittel in der Gasphasenoxidation von Benzol zu Phenol über einem Fe/ZSM-5-Kata-

lysatoren erneut aufgegriffen werden. Im letztem Kapitel werden auf mehr als 100 Seiten die Mechanismen von Gasphasenoxidationen und Ammoxidationen an Oxidoberflächen ausgiebig behandelt.

Das ausführliche Inhaltsverzeichnis erlaubt ein rasches Auffinden eines bestimmten Themas. Ein gutes Buch sollte auch ein sorgfältig aufgebautes, umfassendes Stichwortverzeichnis mit Querverweisen enthalten; aber die dürftigen 4.5 Seiten, die in diesem 500 Seiten starken Buch hierfür aufgewendet werden, sind völlig unzureichend. Ich suchte vergeblich das Stichwort „safety“ (nicht gerade unwichtig im Zusammenhang mit Oxidationen mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid). Die Sicherheit wird zwar bei der Erörterung des Einsatzes von Sauerstoff anstelle von Luft auf Seite 69 kurz erwähnt, aber im Stichwortverzeichnis wird nicht darauf hingewiesen.

Insgesamt gesehen gibt das Buch einen guten Überblick über heterogenkatalysierte selektive Oxidationen, wobei schwerpunktmäßig Gasphasenoxidationen mit Sauerstoff und die Herstellung von Großchemikalien beschrieben werden. Es ist jedem Wissenschaftler an der Hochschule und in der Industrie zu empfehlen, der sich für die selektive katalytische Oxidation von relativ einfachen (Kohlenwasserstoff-) Verbindungen interessiert. Für Organiker, die sich mit selektiven katalytischen Oxidationen an komplexen organischen Molekülen befassen, dürfte es weniger interessant sein.

Roger A. Sheldon

Biokatalyse und Organische Chemie
Technische Universität Delft
Delft (Niederlande)