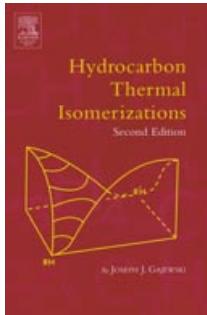


Hydrocarbon Thermal Isomerizations



2. Ausg. Von
Joseph J. Gajewski.
Elsevier Science,
Amsterdam 2004.
440 S., geb.,
113.00 £.—ISBN
0-12-273351-7

Viel einfacher kann man es in der Organischen Chemie nicht haben – Reaktionen, die ohne weitere Reagentien ablaufen, keine Lösungsmittel oder die Zugabe von Katalysatoren erfordern und deren am Start vorhandene Atome im Produkt vollständig wieder auftauchen, nur eben anders verknüpft. Aber gerade diese scheinbare Einfachheit hat Praktiker und Theoretiker immer wieder gereizt, sich mit thermischen Kohlenwasserstoffisomerisierungen zu beschäftigen, nachhaltigen Reaktionen par excellence. Bereits vor fast einem Vierteljahrhundert hat der Autor ein Buch gleichen Titels und exakt gleichen Umfangs vorgelegt, von dem sich die zweite Ausgabe auch in der Gliederung praktisch kaum unterscheidet. Organisiert wie der Formelindex der *Chemical Abstracts* beginnt das Buch mit der thermischen Inversion des Methantetraheders und endet in einem Kapitel über das thermische Verhalten relativ großer Kohlenwasserstoffe (von $C_{13}H_{10}$ bis $C_{16}H_{16}$, zu denen beispielsweise [16]Annulen und [2.2]Paracyclophane zählen).

Die mit Abstand umfangreichsten Kapitel befassen sich mit den C_6 - bis C_{10} -Kohlenwasserstoffen. Das ist natür-

lich kein Zufall, denn bei dieser Kohlenstoffzahl wird die größte Typenvielfalt erreicht, treten die wichtigsten Reaktionen in ihrer ganzen Breite auf; bei den noch größeren kommt grundlegend neues Reaktionsverhalten kaum noch hinzu, selbst wenn die strukturelle Vielfalt selbstverständlich weiter ansteigt. Das sei für die C_6 -Gruppe näher ausgeführt, die mit C_6H_6 und der Bergman-Cyclisierung von *cis*-1,2-Diethinylethen zu *p*-Dehydrobenzol beginnt und anschließend das große Gebiet der C_6H_6 -Interkonversionen abhandelt (u.a. Benzol-Topomerisierung). Es folgen die Elektrocyclisierung von *cis*-1,3,5-Hexatrien zu 1,3-Cyclohexadien und die entartete Umlagerung von 1,2-Dimethylencyclobutan, die bekanntlich eine große Rolle bei der Allen-Dimerisierung und bei der Etablierung des Tetramethylenethans und von ihm abgeleiteter Nicht-Kekulé-Strukturen spielt. Zurecht wird in großem Detail die Isomerisierung von 1,5-Hexadien diskutiert, dessen Cope-Umlagerung wohl die wichtigste Kohlenwasserstoffisomerisierung überhaupt ist. Gerade an diesem Abschnitt, der zu den umfangreichsten des gesamten Buchs zählt, kann man den Fortschritt der letzten 25 Jahre sehr gut ermessen, sowohl was das fantasievolle Entwerfen von Derivaten zur Untersuchung der Stereochemie der Reaktionen anbelangt, als auch die experimentelle Ermittlung von Aktivierungsparametern und die theoretische Durchdringung des Mechanismus dieser prototypischen [3,3]sigmatropen Umlagerung. Ähnlich reichhaltig ist die Datenlage bei einigen Allylvinylethern, und obwohl es sich hierbei nicht um Kohlenwasserstoffe handelt, ist zu begrüßen, dass auch für diese präparativ so bedeutsame Reaktion (Claisen-Umlagerung) ihr themisches Isomerisierungsverhalten diskutiert wird. Bei den C_7 -Kohlenwasserstoffen geht es dann unter anderem mit Benzocyclopropen, Tropyliiden, Norcaradien, Toluol und Isotoluol weiter, um nur einige der wichtigsten zu erwähnen. Auch die C_8 -Systeme (Auswahl: Benzocyclobuten und *o*-Xylylen, Cyclooctatetraen und die zahllosen anderen C_8H_8 -Kohlenwasserstoffe, 1,2-Divinyl- und 1,2-Diethinylcyclobutan, 1,2-Diethinylcyclobuten) zählen inzwischen zu den Klassikern dieses Gebiets, wobei immer wieder

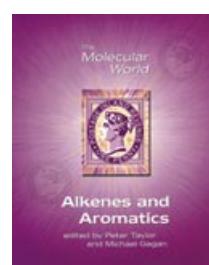
auch auf die große praktische Bedeutung ihrer Umlagerungsprozesse hingewiesen werden muss. Wie hoch die Auflösung der „Isomerisierungslandkarten“ inzwischen getrieben werden konnte, zeigt ein Schema für die gegenseitige Umwandlung von $(CH)_{10}$ -Derivaten, das neben den verschiedenen Verknüpfungswegen auch deren Aktivierungsparameter enthält sowie die Bildungswärmen (gemessene oder mithilfe diverser Techniken berechnete Werte) der verschiedenen Start- und Produktmoleküle.

Das Gajewskische Buch ist eine Mischung aus Monographie, Nachschlagewerk und Datensammlung. Es zusammengestellt zu haben, erforderte genauso viel Sorgfalt und Fleiß wie die Durchführung der darin vorgestellten Experimente. Es ist ein Buch über langjährige, nach Perfektion zielender Grundlagenforschung, und dem Autor kleinere Aus- und Unterlassungen vorzurechnen, wäre kleinlich. Vielmehr sei ihm für seinen langen Atem ganz nachdrücklich gedankt.

Henning Hopf

Institut für Organische Chemie
Technische Universität Braunschweig

Alkenes and Aromatics



Serie *The Molecular World*. Herausgegeben von Peter Taylor und Michael Gagan. Royal Society of Chemistry, Cambridge 2002. 184 S., Broschur, 17.50 £.—ISBN 0-85404-680-1

The Molecular World ist eine breit angelegte Serie der Open University, die sich einerseits bemüht, den Studierenden im Grundstudium fundamentale Konzepte, Prinzipien und Techniken der Anorganischen, Organischen und Physikalischen Chemie zu vermitteln, ihnen andererseits aber auch die wichtige Rolle auf-

zeigen soll, die die Chemie in Nachbarwissenschaften wie der Biologie oder den Erdwissenschaften sowie der industriellen Produktion spielt. Insgesamt sind bisher acht Titel erschienen, die thematisch von Bindungskonzepten (*Molecular Modelling and Bonding*), über Reaktionsmechanistik (*Chemical Kinetics and Mechanism*) bis hin zu Reinigungs- und analytischen Methoden reichen (*Separation, Purification and Identification*). Der vorliegende Band gehört in die Rubrik Organische Chemie und ist in vier große Abschnitte gegliedert.

Das Eröffnungskapitel widmet sich den elektrophilen Additionen an Alkene und stellt in graphisch ansprechender Weise die üblichen Additionsreaktionen an Olefine und ihre Mechanismen vor. Kleine Einsprengsel zur Chemiegeschichte und zur Bedeutung ausgewählter Olefinreaktionen in der chemischen Industrie und Produktion sorgen dafür, dass der Abschnitt nicht allzu akademisch wird. Obwohl manchmal überraschend modern (orthogonale Annäherung des Brom-Moleküls an die C-C-Doppelbindung), enthält der Abschnitt doch eine ganze Anzahl kleiner, allerdings nicht sinnentstellender Fehler (so etwa die Behauptung, dass Bromonium-Ionen noch nicht isoliert werden konnten). Das Kapitel schließt mit gut gewählten Fragen (auf die gründlich kommentierte Antworten gegeben werden) und fasst am Ende die Lernziele, die vom Lernenden nach Durcharbeitung der Seiten beherrscht werden müssen, knapp zusammen.

Der zweite große Abschnitt, der sich mit den Arenen als der anderen wichtigen Klasse ungesättigter Kohlenwasserstoffe befasst, ist ganz ähnlich aufgebaut, wobei wiederum der historische Bezug, der ja in vielen anderen modernen Büchern ganz weggefallen ist, eine wertvolle, wenngleich hier sehr britische Ergänzung darstellt. So machen sich farbige Abbildungen aus der Frühzeit der Teerfarbenchemie besonders gut.

Der dritte Teil, „A First Look at Synthesis“, hat mir am besten gefallen, da er anders als die beiden ersten Abschnitte, die das übliche Lehrbuchwissen enthalten, über das in Anfänger- texten meistens Gebotene erheblich hinausgeht. Anhand der Synthese von Pseudoephedrin (aus 1-Phenylpropin)

wird der Leser in die retrosynthetische Denkweise eingeführt, erfährt etwas über Stereochemie und stereoselektive Reaktionen, über Neurotransmitter, Rezeptoren und Moleküldesign bis hin zu psychoaktiven Substanzen und die Behandlung von Asthma oder den Einsatz von β -Blockern. Es zeugt von der pädagogischen Erfahrung der Autoren, dass sie die praktischen Aspekte der Synthesearbeit nicht vernachlässigen, wie z.B. mehrere Seiten zum Thema Ausbeuten (mit Rechenbeispielen) demonstrieren. Die sich einem Anfänger immer wieder stellende Sinnfrage („Warum muss ich all diese Details lernen?“) wird hier überzeugend beantwortet: Weil man sonst nicht verstehen kann, wie selbst einfache Pharmazeutika hergestellt werden. Auch einem interessierten Laien wird ein Chemiestudent erklären können, worin die Bedeutung der organische Synthese besteht, wenn er dieses Kapitel durchgearbeitet hat.

Die große Rolle der Grundlagenforschung für die industrielle Praxis wird im Schlussabschnitt vertieft („Industrial Organic Chemistry“). Der überragenden Bedeutung im Alltag entsprechend, dominieren „Umwandlungsstammbäume“ dieses Kapitel, die zeigen, was aus den Basischemikalien Ethen, Propen, 1,3-Butadien und Benzol vom Farb- und Kunststoff bis zum Medikament alles hergestellt werden kann. Dass hierbei Fragen nach der Umweltbelastung durch Chemikalien oder chemische Prozesse ebenso wenig ausgelassen werden wie solche nach der Zukunft der petro- chemischen Industrie, ist ebenfalls auf der Höhe der Zeit. Hier haben klassische Texte eindeutig Defizite.

Obwohl das Buch insgesamt viele lobenswerte Neuerungen enthält (zu denen auch eine dem Text beigelegte CD-ROM zählt, mit deren Hilfe Themen wie Molekülstrukturen, Reaktionsfolgen, Spektren oder dreidimensionale Darstellungen chemischer Zusammenhänge interaktiv bearbeitet/gerettet werden können), sind der hier praktizierten modularen Vorgehensweise jedoch auch schwerwiegende Mängel zu bescheinigen. Fallstudien sind immer interessant, weil sie es erlauben, ein repräsentatives Beispiel in der Tiefe zu behandeln, wobei hierzu auch die gesellschaftlichen Aspekte eines bestimmten

Problems beitragen können. Aber: Fallstudienansammlungen erreichen nicht die Breite konventioneller Lehrbücher, sodass zu befürchten ist, dass bei ausschließlicher Nutzung dieser Lernmethode Spezialisierung und Entwicklung eines Tunnelblicks noch früher einsetzen werden als schon heute. Dazu kommt der Preis, worunter der Gesamtpreis des Werks verstanden werden muss, da sich die Einzelbände aufeinander beziehen. So erinnert das ganze Konzept ein wenig an den Verkauf moderner Möbel, die man sich selbst aus einzelnen Brettern und Stützen zusammenbauen muss. Natürlich kommt man auch so zu seinem Regal, aber der Erwerb eines von Anfang an kompletten Möbelstücks wäre vermutlich günstiger gewesen. Und ob man mithilfe der Häppchenmethode nachhaltig erfolgreicher lernt, müsste auch erst noch bewiesen werden.

Henning Hopf

Institut für Organische Chemie
Technische Universität Braunschweig

DOI: [10.1002/ange.200285207](https://doi.org/10.1002/ange.200285207)

Lehrbuch Chemische Technologie



Grundlagen Verfahrenstechnischer Anlagen. Von G. Herbert Vogel.
Wiley-VCH, Weinheim 2004. 300 S., Broschur,
59.00 €.—ISBN
3-527-31094-0

Was müssen Chemiestudierende wissen, um, nach abgeschlossenem Studium, beim Eintritt in ein chemisches Unternehmen keinen Praxisschock zu erleiden? Auf der Basis langjähriger eigener Erfahrungen in der chemischen Industrie und in der Lehre legt G. H. Vogel mit dem *Lehrbuch Chemische Technologie* einen kompakten Leitfaden vor, der in diesem Bereich eine Lücke auf dem Lehrbuchmarkt schließen will. Auswahl und Gewichtung des Stoffes sind bei