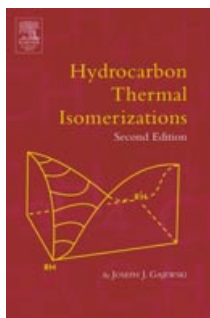




Hydrocarbon Thermal Isomerizations



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 Methantetraeders 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]Paracyclophan 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_4 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-Dimethylen-cyclobutan, 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 Allylvinythern, und obwohl es sich hierbei nicht um Kohlenwasserstoffe handelt, ist zu begrüßen, dass auch für diese präparativ so bedeutsame Reaktion (Claisen-Umlagerung) ihr thermisches Isomerisierungsverhalten diskutiert wird. Bei den C_7 -Kohlenwasserstoffen geht es dann unter anderem mit Benzocyclopropen, Tropyriden, 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.

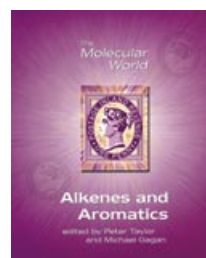
Das Gajewskische Buch ist eine Mischung aus Monographie, Nachschlagewerk und Datensammlung. Es zusammengestellt zu haben, erforderte genauso viel Sorgfalt und Fleiß wie die Durchführung der darin vorgestellten Experimente. Es ist ein Buch über langjährige, nach Perfektion zielender Grundlagenforschung, 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

DOI: 10.1002/ange.200485222

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-