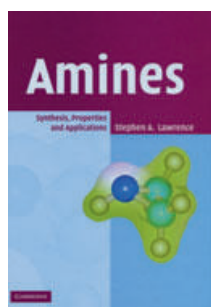


Amines



Synthesis, Properties and Applications. Von Stephen A. Lawrence. Cambridge University Press 2004. 371 S., geb., 100.00 £.— ISBN 0-521-78284-8

Der Autor des vorliegenden Buchs, Stephen A. Lawrence, ist Industriechemiker, was zur Folge hat, dass nominell zwar alle Bereiche der Aminchemie behandelt werden, der Inhalt aber sehr stark auf industrielle Prozesse ausgerichtet ist. Im Zentrum stehen industrielle Verfahren zur Synthese von Aminen sowie deren industrielle Verwendung. Diese Schwerpunktsetzung ist jedoch kein Nachteil, vielmehr macht der spezielle Blickwinkel das Buch zu einer potenziell wertvollen Quelle für die Planung von Lehrveranstaltungen.

Das Buch beginnt mit einer allgemeinen Einführung in die Chemie der Amine, wobei zunächst Strukturprinzipien und Nomenklatur auf bewährte Weise erläutert werden. Es folgt ein detaillierter historischer Überblick über industrielle Verfahren zur Herstellung von Ammoniak, der den Lichtbogen-Prozess, das Kalkstickstoffverfahren und das Haber-Bosch-Verfahren einschließt. Das präsentierte Material dürfte den meisten Chemikern aus dem akademischen Umfeld im Detail kaum bekannt sein und bietet sich somit als interessante Grundlage für Vorlesungen in industrieller oder anorganischer Chemie an. Das Kapitel schließt mit den Grundzügen der Chemie des Ammoniaks.

Kapitel 2 beschäftigt sich mit der Chemie aliphatischer und cyclischer aliphatischer Amine. Zahlreiche Synthesemethoden werden unter wiederum industriellen Aspekten vorgestellt. Zu den Herstellungsverfahren zählen Synthesen aus Alkoholen, Carbonylverbindungen, Nitrilen, Alkylhalogeniden, Nitroalkanen, Amiden und Isocyanaten sowie auf der Fischer-Tropsch- und der Curtius-Reaktion basierende Synthe-

sen. Auf den ersten Blick wird hier eine umfassende Übersicht über Aminsynthesen geboten, die industrieorientierte Darstellung führt jedoch dazu, dass z. B. die direkte Hochtemperaturreaktion zwischen Alkoholen und Aminen detailliert beschrieben wird, die vorherige Aktivierung des Alkohols durch Bildung des Tosylats (oder eines anderen Sulfonats) aber unerwähnt bleibt (obwohl die Mitsunobu-Reaktion kurz angesprochen wird). Diese Schwerpunktsetzung kann auf den unerfahrenen Leser irreführend wirken. Die Beschreibung von Synthesen cyclischer Amine beschränkt sich ebenfalls auf handelsübliche Vertreter wie Aziridin, Piperazin, Morpholin und Piperidin. Seltsamerweise ist die Behandlung der cyclischen aliphatischen Amine auf dieses Kapitel und auf Kapitel 4 verteilt.

Aromatische Amine werden in Kapitel 3 behandelt. Auf Ausführungen zur Basizität aliphatischer und aromatischer Amine folgen Beschreibungen von handelsüblichen aromatischen Aminen und ihrer industriellen Verwendung. Anders als in den vorangehenden Kapiteln findet sich eine deutliche Überlappung mit dem gewöhnlich in Standardlehrbüchern behandelten Stoff. Als wichtigste Methode zur industriellen Herstellung aromatischer Amine wird die Nitrierung von Arenen mit anschließender Reduktion der Nitroverbindung ausführlich erörtert. Auch auf die direkte Aminierung aromatischer Substrate wird eingegangen. Die Liste an Reaktionen aromatischer Amine reicht von der Diazotierung und den nachfolgenden Reaktionen der Diazoverbindungen (einschließlich der industriell wichtigen Synthese von Azofarbstoffen) über Acetylierungen, die Synthese von Isocyanaten und Thioisocyanaten sowie Alkylierungen von Arylaminen bis hin zu Reaktionen am aromatischen Ring.

Heterocyclische Amine sind Gegenstand von Kapitel 4. Da nicht nur aromatische heterocyclische Amine, sondern auch ihre reduzierten Analoga behandelt werden, kommt es zu Überlappungen mit Kapitel 2. Zunächst wird definiert, welche Voraussetzungen gegeben sein müssen, damit ein heterocyclisches System als aromatisch bezeichnet werden kann. Anschließend werden nacheinander drei-, vier-, fünf-

und sechsgliedrige Heteroaromaten, jeweils nach steigender Zahl an Stickstoffatomen geordnet, vorgestellt. Bei der Beschreibung der jeweiligen Ringsysteme werden auch kondensierte heterocyclische Systeme berücksichtigt. Eine Beschreibung der Eigenschaften von N-Heterocyclen mit mehr als sechs Ringgliedern schließt das Kapitel ab.

Kapitel 5 widmet sich anorganischen Aminen, wobei hauptsächlich Stickstoffverbindungen betrachtet werden, die kein Kohlenstoffatom enthalten. Eingegangen wird auf die Synthese und das chemische Verhalten von Chloramin und Stickstofftrichlorid, auch die Chemie des Hydrazins und Hydroxylamins sowie das Verhalten von Stickstoffliganden in Metallkomplexen wird sehr ausführlich behandelt. Berücksichtigt sind sowohl anorganische Aminliganden, z. B. Ammoniak in Cisplatin, als auch organische Liganden wie Pyridin und der Trost-Ligand. Bei der Beschreibung von stickstoffhaltigen Makrocyclen und ihren komplexierenden Eigenschaften stehen vorrangig wichtige biologische Systeme wie Häm und Chlorophyll im Mittelpunkt. Am Ende des Kapitels findet sich ein Abschnitt über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen wie S_4N_4 .

Mit Kapitel 6 folgt ein merkwürdiger und meines Erachtens wenig brauchbarer Abschnitt des Buches. Aneinandergereiht finden sich zahlreiche experimentelle Vorschriften zur Synthese ausgewählter Aminderivate im Labormaßstab, aus denen nicht hervorgeht, wie allgemeingültig sie sind und ob sie für verwandte Verbindungen infrage kommen. In dieser wohl eher zufälligen Auswahl von Synthesen fehlen leider einige wichtige Reaktionen. Während etwa die Einführung der Fmoc-Schutzgruppe am Beispiel von Histidin beschrieben wird, ist keine Synthese einer Z-geschützten Aminosäure aufgeführt. Ich bezweifle, dass dieses Kapitel irgendeinen Nutzen hat, denn wer sich für eine bestimmte Synthesevorschrift interessiert, der wird die jeweilige Primärliteratur oder Quellen mit zuverlässigen allgemeinen Synthesevorschriften vorziehen. Ferner findet sich in diesem Kapitel eine Übersicht über chemische und spektroskopische Methoden zum Nachweis von Aminen. Spezielle Vorschriften für den Hinsberg- und den Lie-

bermann-Test werden präsentiert, und der Einsatz von UV-, IR- und NMR-Spektroskopie wird erläutert.

In Kapitel 7 sind drei sehr unterschiedliche Bereiche der Aminchemie recht willkürlich zusammengefasst. Im ersten Teil wird auf Schutzgruppen für Amine eingegangen, wobei alle wichtigen Gruppen wie Fmoc, Z und Boc besprochen werden. Es folgt eine Diskussion von Synthesen und Anwendungen von Aminoxiden, den dritten Schwerpunkt bilden schließlich die Aminosäuren. Über die Chemie der Aminosäuren wurden ganze Bücher geschrieben, sodass eine zehnsseitige Abhandlung natürlich nur die Oberfläche kratzt. Der Autor beschränkt seine Ausführungen auf fünf proteinogene Aminosäuren mit einem Stickstoffatom in der Seitenkette. Chemische Synthesen von Aminosäuren werden zwar kurz erwähnt, der Text konzentriert sich aber in erster Linie auf die Biosynthese und die Funktion von Aminosäuren in biologischen Kreisläufen.

Das letzte Kapitel halte ich für das interessanteste und nützlichste. Es bietet einen verbindlichen Überblick über die kommerzielle Verwendung von Aminen und liefert Informationen, die in der Primärliteratur schwer zu finden sind. Stichworte sind: Korrosionsschutz, Pharmazeutika, Kosmetika, Toilettenartikel (vor allem quartäre Ammoniumsalze als Detergentien und Weichspüler), Photographie, Raketentreibstoffe (Hydrazin und Derivate davon), Agrochemikalien und Farbstoffe.

Es folgen schließlich drei Anhänge, die meiner Meinung nach nur von geringem Nutzen sind. Im ersten finden sich

relativ unklare Schwarzweißdiagramme der niederenergetischen Konformationen und Elektronendichten einfacher Amine, die mit HyperChem berechnet wurden. Der zweite Anhang listet Schmelz- und Siedepunkte sowie pK_s -Werte zahlreicher Amine auf, der dritte fasst in alphabetischer Reihenfolge Namensreaktionen zusammen, an denen Amine als Ausgangsverbindung oder Produkt beteiligt sind. Darin einen großen Nutzen zu sehen, fällt nicht leicht, zumal der Autor einräumt, dass die Liste nicht vollständig ist. Reaktionen herauszuheben, nur weil sie zufällig unter einem bestimmten Namen bekannt sind, ist ein recht fragwürdiges Unterfangen. Das Sachregister und das Inhaltsverzeichnis sind sorgfältig erstellt und ermöglichen ein schnelles Auffinden der Themen.

Leider enthält das Buch zahlreiche schwerwiegende Fehler. Die Gleichung für den pK_s -Wert auf Seite 31 ist nicht korrekt, und auf Seite 73 wird fälschlicherweise behauptet, dass „elektronenziehende Gruppen in *ortho*- und *para*-Position gleichermaßen die Basizität von Arylaminen erhöhen“, wenngleich dann später richtig festgestellt wird, dass „*para*- und *ortho*-Nitroaniline schwächere Basen sind als Aniline“. Auf Seite 120 wird korrekt angegeben, dass Pyridin eine stärkere Base ist als Pyrrol, aber eine schwächere als Piperidin, leider passen aber die angegebenen pK_s -Werte nicht zu dieser Aussage. Während der Text offenbar sorgfältig korrekturgelesen wurde, finden sich einige Fehler in den Abbildungen, die zudem von relativ schlechter Qualität sind. Der Mechanismus für die Umwandlung einer Carbonsäure in ein

Amid (Abbildung 1.7) wird durch nur einen gebogenen Pfeil angezeigt. Die Keilstrichbindungen bei 2-Methylpropan auf Seite 25 sind stark verzerrt, und bei den Strukturen von DBU (Seite 33) und Dewar-Pyridin (Seite 154) stimmen die Molekülformeln nicht. Ferner ist zu bemängeln, dass die Schemata nicht nummeriert sind und der Text keine Abbildungsweise enthält. Am Ende jedes Kapitels findet sich ein Literaturverzeichnis, das allerdings im Schnitt nur 40 bis 50 Publikationen umfasst. Dies bedeutet meines Erachtens, dass ein großer Teil des Stoffes ohne Quellenangaben aufbereitet wurde – ärgerlich für Leser, die Näheres zu einem Thema erfahren oder die Richtigkeit von Angaben überprüfen wollen.

Insgesamt war ich von diesem Buch enttäuscht, ließ doch die besondere industrielle Perspektive eine Fülle von interessanten und nützlichen Informationen erwarten. Die Informationen sind zwar da, aber die zahlreichen Fehler schränken die Lesbarkeit ein und untergraben die Vertrauenswürdigkeit des Textes. Ein erfahrener Hochschullehrer könnte wahrscheinlich ohne große Schwierigkeiten die Spreu vom Weizen trennen, Studierende aber dürften durch einige Fehler ernsthaft auf Glatt eis geführt werden. Bibliotheken und Studenten möchte ich dieses Buch deshalb nicht empfehlen.

Michael North
School of Natural Sciences
University of Newcastle
(Großbritannien)

DOI: 10.1002/ange.200385269