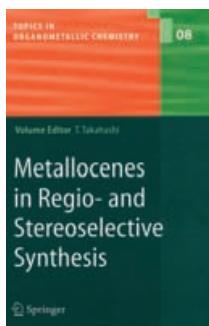


Metallocenes in Regio- and Stereoselective Synthesis



Bd. 8 der Reihe „Topics in Organometallic Chemistry“. Herausgegeben von *Tamotsu Takahashi*. Springer Verlag, Heidelberg 2005. 244 S., geb., 176.00 €.—ISBN 3-540-01606-6

Vorliegendes Buch ist der 8. Band der Reihe „Topics in Organometallic Chemistry“. Es besteht aus sechs von führenden Experten der Metallocenchemie verfassten Kapiteln, wobei Beiträge über Metallocene der frühen Übergangsmetalle wie Titan und Zirconium überwiegen, aber auch aktuelle Entwicklungen bei Metallocenen der späten Übergangsmetalle behandelt werden. Jedes Kapitel wird durch eine allgemeine Einführung in das jeweilige Thema eingeleitet, was für Neueinsteiger sehr hilfreich sein dürfte. Dennoch richtet sich das Buch in erster Linie an Spezialisten, die eine aktuelle Zusammenfassung der Forschungsaktivitäten suchen. Die Literaturhinweise reichen bis 2002.

In Kapitel 1, „Hydrozirconation and Its Applications“, berichten P. Wipf und C. Kendall über moderne Hydrozirconierungen und ihre Anwendungen in der Naturstoffsynthese. Die Autoren konzentrieren sich auf die Zeit nach 1996, dem Erscheinungsjahr ihres letzten umfassenden Übersichtsartikels. Neben einer allgemeinen Präparationsmethode für das Schwartz-Reagens beschreiben sie die Herstellung von Alkyl- und Alkenylzirconiumverbindungen durch Hydrozirconierung von Alkenen und Alkinen. Besonders nützlich ist ihre hervorragende Zusammenfassung der Anwendungen von organischen Zirconiumverbindungen zur Knüpfung von C-C- und C-Heteroatom-Bindungen, in der auch aktuelle Kreuzkupplungen durch Transmetallierungen mit späten Übergangsmetallen vorgestellt werden.

Im folgenden Kapitel „Construction of Carbocycles via Zirconacycles and Titanacycles“ beschreiben Z. Xi und Z.

Li die Erzeugung metallacyclischer Intermediate und ihre Verwendung zur Synthese carbocyclischer Verbindungen. Hauptsächlich werden Zirconocen- und Titanocen-vermittelte Synthesen von drei- bis neungliedrigen Carbocyclen erläutert.

M. Kotora gibt in Kapitel 3, „Metallocene-Catalyzed Selective Reactions“, einen kurzen Überblick über neuere Anwendungen von Cyclopentadienylkomplexen sowohl früher als auch später Übergangsmetalle wie Fe, Ru, Rh und Ir als Katalysatoren in der organischen Synthese. Er stellt sieben Reaktionstypen vor, wobei auch plausible Mechanismen diskutiert werden.

In Kapitel 4 folgt ein Beitrag von E. Negishi und Z. Tan mit dem Titel „Diestereoselective, Enantioselective, and Regioselective Carboalumination Reaction Catalyzed by Zirconocene Derivatives“ über die hochselektive Carboaluminierung und ihre Anwendung in Synthesen einiger Naturstoffe. Nach einer allgemeinen Beschreibung der von den Autoren selbst eingeführten Carbometallierung folgt eine Diskussion Zr-katalysierter Carboaluminierungen von Alkenen und ihrer Anwendung in stereoselektiven Naturstoffsynthesen. Vor allem die detailliert beschriebene asymmetrische Carboaluminierung ist für die Herstellung von Schlüsselverbindungen in Naturstoffsynthesen von großer Bedeutung.

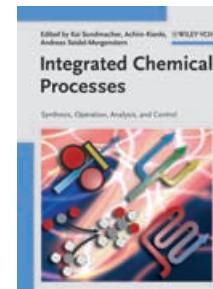
Unter der Überschrift „Stereo-specific Olefin Polymerization Catalyzed by Metallocene Complexes“ beschäftigt sich N. Suzuki in Kapitel 5 mit stereoselektiven Polymerisationen von Olefinen. Anhand von aktuellen Beispielen stereoregulierter Polymere werden Polymerisationen von Propen, Styrol, Methylmethacrylat, 1,3-Dienen, nichtkonjugierten Dienen und Cycloolefinen vorgestellt.

Das letzte Kapitel, „Carbon-Carbon Bond Cleavage Reaction Using Metallocenes“, stammt vom Herausgeber T. Takahashi und K. Kanno. Sie berichten über stöchiometrische Reaktionen mit metallocenvermittelten Spaltungen von C-C-Bindungen. Besonderes Gewicht liegt auf der Erörterung der Reaktionsmechanismen. Entsprechend der Bindungsordnung der C-C-Bindung werden drei Typen von Bindungsspaltungen behandelt.

Insgesamt ist das Buch eine wertvolle Informationsquelle über moderne Bereiche der Metallocenchemie, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf metallocenvermittelten Reaktionen in stereoselektiven Synthesen organischer Verbindungen liegt. Sowohl Neueinsteiger, die einen kompetenten und schnellen Einstieg in das Gebiet suchen, als auch erfahrene Spezialisten sind mit diesem Buch sehr gut bedient.

Takahiro Nishimura
Department of Chemistry
Graduate School of Science
Kyoto University (Japan)

Integrated Chemical Processes



Synthesis, Operation, Analysis, and Control. Herausgegeben von Kai Sundmacher, Achim Kienle und Andreas Seidel-Morgenstern. Wiley-VCH, Weinheim 2005. 540 S., geb., 199.00 €.—ISBN 3-527-30831-8

Das vorliegende Buch schildert, wie bei chemischen Reaktionen der traditionell sequentielle Ablauf verfahrenstechnischer Operationen durch die Einbeziehung paralleler Techniken (und auch neuer Reaktoren und Reaktorteile) vereinfacht und effektiver gestaltet werden kann. Das angelsächsische Schrifttum kennt dafür den wohlgeführten Begriff der „task-integrated technique“, der dort definiert ist als „different techniques integrated in a single piece of equipment“ und der häufig am einleuchtenden Beispiel der Reaktivdestillation erläutert wird.

Das vorliegende Buch erweitert diese Aufgabenstellung mit dem Buchtitel „Integrated Chemical Processes“ und will dies als Integration verschiedenster Grundoperationen verstanden wissen, die dann ein „Multifunktionsverfahren“ mit der Möglichkeit höherer

Produktivität und Selektivität, verbesserter Energienutzung, größerer inhäuser Sicherheit und geringerer Umweltbelastung bilden. In die Aufgabenstellung fließen somit neben Aspekten der „Prozessintensivierung“ auch gravierende Verbesserungen chemischer Verfahren aus der Richtung des „sustainable developments“ und einer angeblich notwendigen und anzustrebenden „grünen Chemie“ ein. Dies ist eine gewaltige Aufgabe, auf die das Buch von Sundmacher, Kienle und Seidel-Morgenstern zu prüfen ist.

Das Werk gliedert die Aufgabe in drei Teile: die Einbeziehung des Wärmeüberganges, die Integrierung thermischer Trennoperationen und die Einbeziehung mechanischer Trennmethoden in chemische Reaktionen. Die Zielsetzung umfasst also wesentlich mehr als eine vergleichweise simple „task integration“ und ließe sich auch gliedern in eine Integration von Grundoperationen (unit operations) und von Grundprozessen (unit processes) in chemische Reaktionen, worunter im Buch im Wesentlichen chemische „Verfahren“ zu verstehen sind. Zu den untersuchten Grundoperationen gehören der bereits erwähnte Wärmeübergang, die Adsorption und Absorption und die Hydrodynamik, zu den Grundprozessen thermische Trennverfahren wie die Destillation und mechanische Trenn-, Zerkleinerungs- und Formgebungsverfahren wie Mahlen, Kristallisation, Filtration oder Granulierung. In diese Systematik sind Einzelkapitel über den kombinierten Wärme- und Ladungstransport (Kap. 3), die Gleichgewichtstheorie nichtlinearer Wellen (Kap. 5), Membranreaktoren (Kap. 12) und die Simulierung von Wanderbettreaktoren (Kap. 6) eingestreut.

Die Basiskapitel, wie das einführende über die „Integration of Heat Transfer and Chemical Reactions“, und die Beiträge über „Thermodynamic and Kinetic Effects on the Feasible Products of Reactive Distillation (...)“ und „(... Structured Catalytic Reactors ...): Hy-

drodynamics and Reaction Performance“ sind wiederum in sich tief gegliedert und von hoher – auch didaktischer – Güte. Gegenüber Aufsätzen der Zeitschriftenliteratur ist die Schilderung der Grundlagen eingehender und systematischer: ein wesentlicher Vorzug dieses Buches, der sich wie ein roter Faden durch fast alle Kapitel zieht. Ähnliches gilt für die Kapitel über adsorptive Reaktoren (Kap. 7), die reaktive Absorption (Kap. 9), Extraktion (Kap. 10) und Kristallisation (Kap. 11). Der Teil III des Buches über die Integrierung mechanischer Grundprozesse fasst im Wesentlichen Kapitel zusammen, die den Verfahrenstechniker naturgemäß mehr als den Chemiker interessieren, nichtsdestoweniger aber einen guten Einblick in sonst weniger im Vordergrund stehende Verfahrensteile chemischer Prozesse liefern. Dass auch dabei interessante Neuerungen zu verzeichnen und anzuwenden sind, gehört zu den positiven Überraschungen des Buches.

Die Herausgeber begründen nicht im Detail die Auswahl und Anordnung einiger Beiträge. Die Kapitel über Brennstoffzellen (Kap. 2 und 3) sind immerhin noch als sehr typische Beispiele ihrer Systematik im Teil I zu vertreten, obwohl ein gesondertes Kapitel über praktische Anwendungen und kommerzielle Verfahren zur Reaktivdestillation mindestens ebenso wertvoll gewesen wäre (ähnlich wie es andeutungsweise in Kapitel 1 von Eigenberger et al. gemacht wurde). Auch die Beiträge über Wanderbettsimulationen (Kap. 6) und katalytische Membranreaktoren (Kap. 12) sind wohl als typische Beispiele zu verstehen, wenngleich auch nicht klar wird, warum gerade sie ausgewählt wurden. Entschuldigend könnte allenfalls angeführt werden, dass das Buch die Zusammenstellung der Beiträge eines Max-Planck-Symposiums von 2004 wiedergibt, was das punktuelle Fehlen verbindender und systematik erhöhender Beiträge erklären würde.

Die Sinnfülle des Kapitels über die Dynamik nichtlinearer Wellen (Kap. 5) ist zwar in seiner Anwendung zur Analyse reaktiver Destillationen oder chromatographischer Reaktoren zu verstehen, aber das Beispiel der Trennung von Binaphthol-Enantiomeren ist derart exotisch, dass der Verdacht nahe liegt, dass die Autoren dieses Kapitels ein ihnen liebes, vertrautes und naheliegendes Beispiel (das einzig verfügbare?) gewählt haben.

Den Aspekten der oben angesprochenen gravierenden Vorteile einer „integrierten Näherung“ von Reaktionen/Verfahren und der Einbeziehung von Grundoperationen und Grundprozessen wird das Buch voll gerecht: umfangreicher, didaktischer und beispielhafter kann man sich dem Thema wohl gegenwärtig nicht nähern – sodass der Anspruch des Klappentextes „... the first book dedicated to the entire field ...“ gerechtfertigt ist. In Bezug auf die im Vorwort implizit angesprochenen Kriterien des sustainable development und einer anzustrebenden „grünen Chemie“ wage ich aber erheblichen Widerspruch: Im Vorwort erläutern die drei Herausgeber in einer kurzen Historie die streng logischen und an der Überlieferung der chemischen und technisch-chemischen Forschung orientierten Entwicklungslinien, die sich immer (!) an „unpolitischen“ Ausbeute- und Selektivitätsverbesserungen, an apparativen Vereinfachungen und an Effektivitätssteigerungen verfahrenstechnischer Operationen orientierten. Dies kann man (muss man aber nicht) auch als „sustainable“ und „green“ kategorisieren, aber man tut ganzen Generationen von Forschern Unrecht, wenn beides als brandneuer Anspruch (und brandneue Entwicklung) bezeichnet wird.

Boy Cornils
Hofheim/Taunus

DOI: 10.1002/ange.200585323