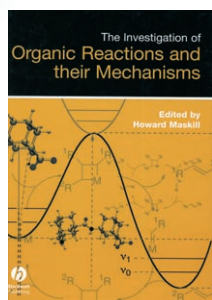




The Investigation of Organic Reactions and their Mechanisms



Herausgegeben von Howard Maskill. Blackwell, Oxford 2006. 392 S., geb., 99.50 £.—ISBN 1-4051-3142-1

Die spektakulären Fortschritte der organischen und metallorganischen Synthese in den letzten Jahrzehnten wären unmöglich gewesen ohne das Verständnis chemischer Reaktivität, wie es durch die mechanistischen Untersuchungen in der Mitte des 20. Jahrhunderts geschaffen wurde. Heute sehen wir es als Selbstverständlichkeit an, dass moderne Lehrbücher für die Einführung in die organische Chemie meist eine mechanistische Herangehensweise wählen. Dennoch spielt die Aufklärung von Reaktionsmechanismen im Unterricht vieler Hochschulen nur noch eine untergeordnete Rolle, sodass mancher Hochschul-Absolvent hilflos ist, wenn es darum geht, den Mechanismus einer Reaktion aufzuklären. Hier will dieses Buch Hilfestellung leisten: „*This book is to help chemists who do not have a strong background in physical/mechanistic organic chemistry but who want to characterise an organic chemical reaction and investigate its mechanism. They may be in the chemical or pharmaceutical manufacturing industry and need reaction data to help identify reaction conditions for an improved yield or a shorter reaction time, or to devise safer reaction conditions. Another potential*

user could be a synthetic chemist who wants to investigate the mechanism of a newly discovered reaction in order, for example, to optimise reaction conditions and avoid troublesome side reactions.“

Howard Maskill, Autor der von mir sehr geschätzten Monographie *The Physical Basis of Organic Chemistry* (1985), ist es gelungen, sehr kompetente Autoren für das vorliegende Werk zu gewinnen, und in den Kapiteln, die zu beurteilen ich mir zutraue, sind mir kaum sachliche Fehler aufgefallen. Ich bin auf zahlreiche interessante und aktuelle Literaturhinweise gestoßen und wurde durch die Lektüre angeregt, wieder einmal eine Vorlesung über die Aufklärung von Reaktionsmechanismen zu halten, wobei dieses Buch eine wertvolle Stütze sein wird.

Der Aufbau des in zwölf Kapitel unterteilten Werks ist für mich jedoch nicht nachvollziehbar. Das Buch beginnt mit drei Beiträgen, die unter dem Stichwort „Methoden zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen“ zusammengefasst werden können: dem von T. W. Bentley verfassten Kapitel 2 „Investigation of Reaction Mechanisms by Product Studies“ und den von H. Maskill zusammen mit M. Canle und J. A. Santaballa verfassten Kapiteln 3 und 4 „Experimental Methods for Investigating Kinetics“ und „The Relationship Between Mechanism and Rate Law“. Damit unmittelbar verknüpft ist C. I. F. Watts Beitrag „The Detection and Characterisation of Intermediates in Chemical Reactions“, das erst in Kapitel 9 folgt. Für sich genommen ist jedes dieser Kapitel eine interessante und nützliche Lektüre für Leser, die mit der Thematik schon vertraut sind und nicht irritiert werden, wenn Gedankengänge mit Hinweis auf Fortsetzung in anderen Kapiteln unterbrochen werden. Für die eingangs erwähnten Adressaten des Buches wäre es jedoch hilfreich gewesen, wenn man den Inhalt dieser vier Kapitel so aufbereitet hätte, dass eine Anleitung zum systematischen Vorgehen bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen herausgekommen wäre. Auf diese Weise hätten sich auch die zahlreichen Überschneidungen zwischen diesen Kapiteln beseitigen lassen.

Während in den Kapiteln 2, 3, 4 und 9 das allgemeine Handwerkszeug vermittelt wird, folgen in den übrigen Ka-

piteln speziellere Abhandlungen. In Kapitel 5 „Reaction Kinetics in Multiphase Systems“ beschreibt J. H. Atherton die Komplikationen, die bei den in der industriellen Praxis besonders wichtigen Mehrphasensystemen auftreten. O. Hammerich nimmt in seinem Beitrag in Kapitel 6 „Electrochemical Methods of Investigating Reaction Mechanisms“ Rücksicht auf den mit elektrochemischen Verfahren nicht vertrauten Leser und gibt viele praktische Hinweise. In Kapitel 7 „Computational Chemistry and the Elucidation of Mechanism“ gibt P. R. Schreiner einen knappen Überblick über die Leistungsfähigkeit der meist genutzten theoretischen Methoden und diskutiert die Rotationsbarrieren des Ethans und die Struktur des Norbornylkations. Im darauffolgenden Kapitel „Calorimetric Methods of Investigating Organic Reactions“ beschreiben U. Fischer und K. Hungerbühler die Grundlagen der Reaktionskalorimetrie und deren Anwendungen zur Bestimmung der Reaktionskinetik wie auch die IR-ATR-Spektroskopie und deren Kopplung mit der Kalorimetrie. Warum die Computerchemie zwischen Elektrochemie und Kalorimetrie platziert wurde, ist unverständlich.

Die Kapitel 10–12 zeigen schließlich, wie die in den Kapiteln 2–4 und 9 eingeführten Methoden verwendet werden können, um bestimmte Reaktionstypen und Intermediate mechanistisch zu untersuchen. F. Aldabbagh, W. R. Bowman und J. M. D. Storey befassen sich in Kapitel 10 mit „Investigation of Reactions Involving Radical Intermediates“. Im Kapitel 11 „Investigation of Catalysis by Acids, Bases, Other Small Molecules and Enzymes“ gelingt A. Williams der Brückenschlag von der klassischen organischen Chemie zur Biologie. Im abschließenden Kapitel „Catalysis by Organometallic Compounds“ diskutiert G. C. Lloyd-Jones neuere mechanistische Untersuchungen zu Rhodium-katalysierten Additionen von Organoboronsäuren an Enone, Palladium-katalysierten Cycloisomerisierungen von Dien und Olefin-Methathesen und stellt dabei fest, dass viele „Mechanismen“ der metallorganischen Chemie eher als Arbeitsmodelle denn als etablierte Mechanismen zu verstehen sind.

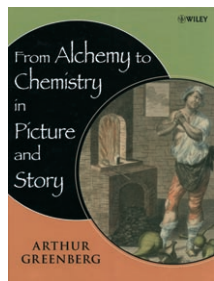
Fazit: Auch wenn der rote Faden oft nicht leicht zu finden ist, kann dieses Buch wegen der großen Sachkompetenz der Einzelbeiträge sowie wegen der Behandlung neuer methodischer Entwicklungen und aktueller Anwendungsbeispiele insgesamt als wertvoller Beitrag zur chemischen Literatur bezeichnet werden.

Herbert Mayr

Department Chemie und Biochemie
Ludwig-Maximilians-Universität München

DOI: 10.1002/ange.200685497

From Alchemy to Chemistry in Picture and Story



Von Arthur Greenberg. Wiley-Interscience, New York 2007. 637 S., geb., 69.95 €.—ISBN 978-0-471-75154-0

Das neue Buch von Arthur Greenberg gleicht einer Matroschka, einer Puppenart, für die bekanntlich gilt, dass sie umso höherwertiger ist, je weniger sich die großen von den kleinen Puppen in ihrer Bemalung unterscheiden. Will sagen: In dieser neuen Chemiegeschichte des bekannten Autors steckt nicht nur sein früheres Werk *The Art of Chemistry* aus dem Jahre 2003, sondern auch wiederum dessen Vorgänger *A Chemical History Tour* (2000). Der Autor nennt den Prozess „Konsolidierung“, und tatsächlich mag das neue Werk auch in einem Reifungs- und Ablagerungsprozess entstanden sein. Dennoch sei nicht verschwiegen, dass es hier eine beträchtliche Anzahl von Kapiteln gibt, die in Wort und Bild exakt den entsprechenden Abschnitten der Vorgänger entsprechen, den Verdichtungsvorgang also unverändert überstanden haben. Wer also zum ersten Mal auf die gesamte Serie trifft, dem sei der ausschließliche Erwerb des neuesten Updates empfohlen, frühere Versionen

werden durch den neuen Band obsolet. Obwohl der Kritik billig sein könnte, was dem Buch recht ist – eine Rezension von *Art of Chemistry* erschien in dieser Zeitschrift im Jahre 2003 (S. 4257–4258) und könnte hier erneut abgedruckt werden –, soll die neue und ergänzte Ausgabe in Gliederung und Inhalt hier vorgestellt werden.

Greenberg teilt sein gegenüber dem Vorgänger um 280 Seiten und damit im Umfang nahezu verdoppeltes Werk in zehn Abschnitte ein, die den Aufstieg der Chemie aus einer zum einen sehr praktischen Tätigkeit (Hüttenwesen, Metallurgie, Kriegswesen), zum anderen aber auch geheimnisvoll-mystischen Beschäftigung mit den Stoffen (Alchemie, Manierismus, Okkultismus, Parawissenschaft) nachzeichnen, wobei diese beiden Richtungen sich für den Bereich der frühen Medizin durchdringen. Wie ein roter Faden zieht sich – bis auf den heutigen Tag – durch das ganze Werk die Frage nach der Bindung zwischen Stoffen: Was treibt sie zur Vereinigung? Was zur Trennung? Und dementsprechend werden die wichtigsten frühen Bindungstheorien behandelt, ob Geoffroys Affinitäten oder Bergmans Wahlverwandtschaften in alter, die von Pauling oder Lewis in neuer Zeit.

Ihrer Bedeutung entsprechend ist der „Lavoisierschen“ chemischen Revolution der umfangreichste Abschnitt gewidmet. Aber auch die zu diesem Wendepunkt führenden Arbeiten aus der Phlogiston-Zeit und der pneumatischen Chemie kommen nicht zu kurz. Nach diesem Paradigmenwechsel – hier trifft das Modewort einmal genau – war dann alles anders, und die Chemie begann sich zu spezialisieren, sie wurde systematischer, exakter und auch ihre praktische Bedeutung, sei es in der industriellen oder landwirtschaftlichen Produktion, nahm rapide zu. Das alles wird von Greenberg in gewohnter Weise abgehandelt: spannend erzählt und üppig illustriert. Tatsächlich sind gerade die Abbildungen noch einmal deutlich besser geworden: Die Schwarzweiß-Abbildungen, meistens Kupferstiche oder Holzschnitte aus alter Zeit, sind kontrastreicher, und die farbigen Abbildungen, oft in einem die ganze Seite füllenden Format, noch leuchtender geworden (vermutlich sind sie sogar „besser“ als die Originale). Es ist be-

wundernswert, welche Schätze der Autor hier aus alten Archiven und Bibliotheken ausgegraben hat.

Geschichtsschreibung ist ohne Grenzziehung nicht möglich. Das fiel mir gerade im modernen Teil des Buches wieder auf. Die Beispiele, die hier aus der modernen Chemie zitiert werden (etwa Catenane oder der ominöse Nanocar) entsprechen ihren historischen Vorbildern insofern, als auch nicht immer klar ist, ob es sich hier um Kuriositäten handelt, über die spätere Generationen einmal den Kopf schütteln werden, oder um Weichenstellungen in der Chemie, die in völlig neue Gebiete führen. Es ist offenkundig, dass der Autor vom konstruktiven Element der Chemie fasziniert ist. Gerade in diesem Bereich hätte es viel andere vorstellenswerte Beispiele gegeben (etwa die Müllerschen Riesenringe), und der Text erreicht die Internationalität nicht, die ihn für die historische Phase der Chemie auszeichnet. Offenkundig ist die Konsolidierung der Neuzeit noch nicht weit genug fortgeschritten.

In seinem Vorwort stellt Greenberg die Frage, ob es denn so schlecht sei, wenn man über die Chemie gelegentlich lache oder sich an einem Witz über sie erfreue, selbst wenn es sich um einen Kalauer (bad pun) handele. „Natürlich nicht“ lautet die Antwort, und er gibt sie im abschließenden Kapitel über chemisches Amusement selbst. Mein Rat an alle chemiegeschichtlich Interessierten: Verschenken Sie ihre früheren Ausgaben der Greenbergschen Bücher und kaufen Sie sich die neue.

Henning Hopf

Institut für Organische Chemie
Technische Universität Braunschweig