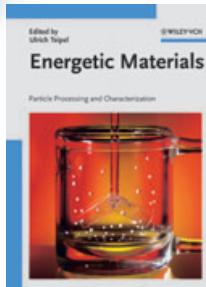


### Energetic Materials



Particle Processing and Characterization. Herausgegeben von Ulrich Teipel. Wiley-VCH, Weinheim 2004. 621 S., geb., 169.00 €.—ISBN 3-527-30240-9

Die Synthese energetischer nichtnuklearer Materialien für militärische und Raumfahrt-Anwendungen ist Gegenstand einer anwendungsbezogenen Forschung in einer Reihe von Instituten weltweit. Zwei derzeit zentrale Forschungsgebiete in der Chemie hochenergetischer Materialien betreffen die Entwicklung insensitiver Munitionen (insensitive munitions, IM) und die höhere Überlebensfähigkeit von Munitionen (survivability), einschließlich einer besseren Umweltverträglichkeit. Mit den großen Fortschritten bei der wissenschaftlichen und industriellen Erforschung energetischer Materialien im letzten Jahrzehnt wuchs auch der Bedarf an einem umfassenden Überblick zum Einfluss von Partikeleigenschaften auf Produkteigenschaften wie Sensitivität, Stabilität und thermische oder mechanische Eigenschaften. Hier setzt das vorliegende Buch an, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf der Produktgestaltung partikulärer energetischer Materialien liegt.

Nach einer allgemeinen Einführung über neue energetische Materialien konzentriert sich der erste Teil des Buches (Kap. 2–7) auf die Herstellung von energetischen Materialien in Hinblick auf Partikelgröße, Kristallisation,

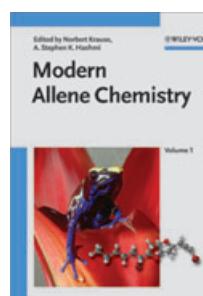
Agglomeration, das Mischen explosiver Partikel und die Synthese und Verarbeitung von Nanopartikeln. Der zweite große Teil (Kap. 8–13) widmet sich der Charakterisierung partikulärer Materialien, wobei Techniken wie die Partikelgrößenanalyse, Methoden zur Bestimmung der Morphologie und zur Ermittlung chemischer und thermischer Eigenschaften vorgestellt und diskutiert werden. Des Weiteren werden rheologische Eigenschaften von Suspensionen energetischer Materialien behandelt und die Leistung partikulärer energetischer Materialien beschrieben. Vielleicht wäre es angemessen gewesen, ein umfassendes Kapitel über Polymorphismus mit in das Buch aufzunehmen. Dies hätte beispielsweise von Joel Bernstein an der Ben-Gurion-Universität verfasst werden können (siehe hierzu: *NATO Sci. Ser. II* **2002**, 68, 247–260).

Das Buch ist gut geschrieben, und die Abbildungen und Diagramme sind in ihrer Qualität ausreichend. Das übersichtliche Inhaltsverzeichnis ermöglicht ein problemloses Auffinden der relevanten Kapitel und Unterkapitel. Der Herausgeber (und Coautor von sieben der dreizehn Kapitel) war bis vor kurzem stellvertretender Leiter des Bereichs Energetische Materialien am Fraunhofer-Institut in Pfinztal, was den überproportional hohen Anteil von Autoren aus diesem Institut erklärt – ein Sachverhalt, der sich aber an keiner Stelle störend bemerkbar macht.

*Energetic Materials* richtet sich gleichermaßen an Chemiker, Chemieingenieure, Physiker und Materialwissenschaftler und ist ein „Muss“ für jeden Forscher, der sich mit der Herstellung, Formulierung und Verarbeitung von energetischen Materialien befasst.

Margaret-Jane Crawford,  
Thomas M. Klapötke, Jan Welch  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie  
Ludwig-Maximilians-Universität München

### Modern Allene Chemistry



2 Bände. Herausgegeben von Norbert Krause und A. Stephen K. Hashmi. Wiley-VCH, Weinheim 2004. 1143 S., geb., 389.00 €.—ISBN 3-527-30671-4

Kumulierte  $\pi$ -Systeme haben die Chemiker fasziniert, seit van't Hoff 1875 die räumliche Struktur der damals noch unbekannten Allene und höheren Cumulene korrekt vorausgesagt hat. Etwa einhundert Jahre später gab die Chemie der Allene genügend Stoff für mehrere Monographien ab, die innerhalb weniger Jahre erschienen. Die letzte Monographie datierte aus dem Jahr 1984 und hatte einen Seitenumfang von weniger als einem Drittel des jetzt erschienenen zweibändigen Werks. Was ist auf dem Allen-Gebiet seither geschehen? Die beeindruckenden Fortschritte der organischen Synthesechemie, insbesondere auf den Gebieten der übergangsmetallvermittelten C-C-Kupplungen und der enantioselektiven Reaktionen, haben auch die Synthesemöglichkeiten für Allene außerordentlich erweitert. Verschiedene Klassen funktionalisierter Allene sind als nützliche Synthesebausteine erkannt worden. Den Totalsynthetikern hat die Entdeckung zahlreicher Naturstoffe mit Allen-Bauelementen attraktive neue Syntheseziele eröffnet, und der Medizinischen Chemie hat der Einbau von Allen-Elementen in bekannte Wirkstoffstrukturen nicht nur Denkanstöße, sondern auch Erfolge beschermt. Nicht zuletzt haben thermische Isomerisierungsreaktionen von Eninallenen unter mechanistisch und synthetisch orientierten Organikern gleichermaßen starke Aufmerksamkeit gefunden.

Die Zeit war also reif für eine aktuelle Monographie über die Chemie der Allene. In zwanzig Kapiteln, die außer von den beiden Herausgebern von zahlreichen weiteren Experten aus dem In- und Ausland verfasst wurden, werden insbesondere die Entwicklungen der Zeitspanne 1984–2004 dargestellt.

Dabei werden aber auch wichtige Originalarbeiten und Aufsätze aus der Zeit davor gebührend berücksichtigt, sodass die Gesamtperspektive der Allen-Chemie nicht verloren geht.

Das zweibändige Werk ist in vier Abschnitte gegliedert: Synthese von Allenen (Kap. 1–4); spezielle Klassen von Allenen (Kap. 5–9); Reaktionen von Allenen (Kap. 10–17); Anwendungen (Kap. 18–20). Das einleitende Kapitel gibt einen Überblick über die Synthese von Allenen durch Isomerisierungsreaktionen. Die prototrope Propargyl-Allen-Umlagerung sowie [2,3]- und [3,3]-sigmatrope Umlagerungen stehen hier im Vordergrund. Obwohl der Text und die Formelbeispiele knapp gehalten sind, so gibt doch die beeindruckende Zahl von 612 Literaturhinweisen einen Eindruck von der Bedeutung der behandelten Isomerisierungsreaktionen.

Metallvermittelte Synthesen, bei denen in der Regel metallorganische Reagenzien oder Substrate in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, sind Gegenstand des zweiten Kapitels. Dieses Feld wird von Organocupraten dominiert, die u.a. für  $S_N2'$ -Reaktionen an Propargylacetaten und Alkyloxoiranen Reagentien der Wahl sind, deren Potenzial aber auch für höhere konjugierte Additionen (1,6-, 1,8-, 1,10-, 1,12-) an acceptorsubstituierte Enine in den letzten Jahren erkannt worden ist. Ebenfalls erwähnt werden  $S_N2'$ -Reaktionen propargylierter Substrate mit Alanen und Alanaten, die vielversprechende Palladium-katalysierte Arylierung von in situ erzeugten Allenylindium-Verbindungen, Allensynthesen aus gemischten Phosphor/Titan-Yilden und Aldehyden sowie Propargyl-Allen-Transformationen, die über Propargyl- oder Allenylsamarium-Intermediate verlaufen. In Kapitel 3 (Übergangsmetallkatalysierte Allen-Synthesen) dominieren naturgemäß die vielfältigen Pd(0)-katalysierten Reaktionen, mit denen sich Allene z.B. durch  $S_N2'$ -Reaktionen aus Propargylhalogeniden, -carbonaten, -acetaten etc. sowie aus 2-Halogen-1,3-butadienen, aber auch durch reduktive 1,2-Eliminierung aus 2-Bromallylsulfonaten und -carboxylaten herstellen lassen. Übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierungen und Hydroborierungen von Buteninen werden ebenso erwähnt wie die [2,3]-Umlage-

rung propargylierter O-, N-, S- und Hal-Ylide, die durch metallkatalysierte Carbenübertragungen entstehen. Die Erwähnung der Synthese von Butatrienen durch katalytische Dimerisierung terminaler Alkine sowie durch Pd-katalysierte Addition weicher C-Nucleophile an 2-Brom-1-buten-3-ine ist übrigens die einzige Passage in diesem Werk, die den höheren Cumulen besondere Aufmerksamkeit schenkt. Wahrscheinlich war es unvermeidbar, dass Kapitel 3 in einigen Passagen mit den beiden Nachbarkapiteln überlappt. (Wo soll man Reaktionen bringen, die stöchiometrisch in einem Metall und katalytisch in einem anderen sind?) Allerdings wäre es wohl sinnvoll gewesen, die Reaktionen propargylierter Substrate mit allen Organocupraten – egal ob stöchiometrisch oder substöchiometrisch, einschließlich Cu(I)-katalysierter Reaktionen mit Grignard-Verbindungen – in den größeren Zusammenhang von Kapitel 2 zu stellen. Mit der Gewinnung enantiomerenreiner oder enantiomerenangereicherter axial-chiraler Allene beschäftigt sich Kapitel 4. Viele der aus den vorangehenden Kapiteln schon bekannten Synthesen kommen nun in chiralem Gewand daher (Substratkontrolle, Reagenskontrolle, enantioselektive Katalyse) und werden ergänzt durch jüngste Erfolge bei der kinetischen Racematspaltung.

In den Kapiteln 5–9 werden Synthese und Reaktivität ausgewählter Klassen von Allenen behandelt. Der Bogen spannt sich von den allenischen Kohlenwasserstoffen und den kurzlebigen sechs- und siebengliedrigen Cycloallenen (insbesondere 1,2-Cyclohexadien, 1,2-Cycloheptadien, 1,2,5,6-Cycloheptatetraen und Derivate – ein sehr detaillierter und mit großer mechanistischer Sachkenntnis verfasster Beitrag) über Acceptor-substituierte Allene, Donor-substituierte Allene (insbesondere die bestens untersuchten Alkoxyallene) bis hin zu den Allenylmetall-Verbindungen (von denen vor allem diejenigen mit Metall = Li, Si, Sn, Ti, Pd, In und Sm in den letzten Jahren einen maßgeblichen Anteil an der Weiterentwicklung der Allenchemie hatten).

Die ersten acht Kapitel von Band 2 sind dem Reaktionsverhalten von Allenen gewidmet, wobei die Einteilung der Kapitel auf der Basis von Reak-

typen erfolgt: ionische Additionen; Additionen freier Radikale (auch dieses Kapitel mit solidem mechanistischem Unterbau); Cycloadditionen; Cyclisierungen; Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen; Übergangsmetallkatalysierte Cycloisomerisierungen; Übergangsmetallkatalysierte Additionen und Cycloadditionen; Oxidationen. Obwohl auch ein so ausführliches Werk nicht vollständig sein kann und es Unterschiede in der Qualität der einzelnen Kapitel gibt, werden dem Leser hier eindrücklich Vielseitigkeit, Bedeutung und Besonderheiten der Allenchemie vor Augen geführt. Viele Stichworte könnten hier gegeben werden – den Rezessenten haben über die Jahre vor allem die folgenden nachhaltig beeindruckt: intramolekulare [4+2]-Cycloadditionen zwischen einem Phenylring und einer Allen-Einheit (S. 775), [3+2]-Anellierungen mit Allenylsilanen (Danheiser-Reaktionen, S. 829 f.) sowie Übergangsmetallkatalysierte Allen-Cyclisierungen, die einen eleganten Zugang zu fünf- und sechsgliedrigen Heterocyclen ermöglichen (Kap. 15).

Der Abschnitt über Anwendungen der Allen-Chemie umfasst drei Kapitel. Kapitel 18 geht auf Synthesen von Naturstoffen und Pharmazeutika mit Allen-Einheit ein. Bei mittlerweile rund 150 bekannten Naturstoffen mit Allen- oder Cumulen-Einheit bieten sich genügend attraktive Synthesenziele an (Stichworte: Heuschrecken-Keton, allenische Carotinoide, die Klasse der marinen  $C_{15}$ -Dioxabicyclen mit exocyclicscher Bromallen-Einheit, Allen-modifizierte Nucleosidanaloge, Prostaglandine und Aminosäuren). In diesem Kapitel lüftet sich auch endlich das Geheimnis des Umschlagbilds: In Kolumbien beheimatete Pfeilgiftfrösche enthalten in ihrer Haut toxische Alkaloide mit Allen-Gruppierung. Allerdings zeichnen die Frösche nicht verantwortlich für das im Molekülmodell abgebildete Kumausallen, das eines der oben erwähnten marinen Bromallene repräsentiert, 1983 aus einer Rotalge erstmalig isoliert wurde und seither Ziel mehrerer Totalsynthesen war (S. 1010 f.).

In Kapitel 19 werden verschiedene Naturstoffsynthesen vorgestellt, die inter- und intramolekulare Transformationen an Allenen als Syntheseschritte enthalten. Weil eine solche Fragestel-

lung in der Literatur nicht leicht zu recherchieren ist, gebührt den Autoren dieses Beitrags besondere Anerkennung. Das abschließende Kapitel 20 ist den Eninallen gewidmet. Hier werden aus der Sicht von Synthesechemikern die Herstellung von (*Z*)-1,2,4-Heptatrien-6-inen und deren thermische Isomerisierungen (Myers-Saito-Cyclisierung, Schmittel-Cyclisierung) beschrieben. Diese Reaktionen bieten u.a. einen Zugang zu Benzofulvenen, Benzo[*b*]fluorenen und zu einem C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>-Kohlenwasserstoff, dessen Kohlenstoffgerüst ein Ausschnitt aus der Struktur des Fulleren C<sub>60</sub> ist. Die zahlreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen zum Mechanismus der Eninallen-Cyclisierungen werden zwar in Form von Literaturzitaten erwähnt, leider aber in keiner Weise diskutiert.

Die kritischen Einwände an den beiden Bänden halten sich in Grenzen. Außer den schon genannten Punkten darf z.B. bezweifelt werden, ob die Aufnahme der [3+2]-Cycloaddition von 1,3-Dipolen an donor- oder acceptorsubstuierte Allene in Kapitel 10 (ionische

Additionen) gerechtfertigt ist. Die Zahl der Flüchtigkeitsfehler in Text und Formelschemata ist nach dem ersten Eindruck gering. Etwas störender habe ich allerdings die mehrfach anzu treffende inhaltliche Überschneidung zwischen den Kapiteln empfunden, die angesichts der gewählten inhaltlichen Gliederung vorprogrammiert war; leider sind Querverweise, die diese Situation einigermaßen hätten glätten können, weitestgehend nicht vorhanden, und auch die Befragung des Registers ist nicht immer hilfreich. So werden etwa die Silber-, Lanthan- oder Samarium-katalysierten Cyclisierungen von Allenylaminen sowohl in Kapitel 10 wie in Kapitel 15 ausführlich behandelt, das Register führt den Leser für die beiden letztgenannten Metalle aber jeweils nur zu einem der beiden Kapitel.

**Stichwort Register:** Auf den ersten Blick vermittelt es einen sehr umfangreichen Eindruck, bei näherem Hinsehen entpuppen sich viele Einträge aber als entbehrlich oder unspezifisch. Würden Sie in einem Buch über Allene nach den Begriffen Gaschromatographie, Dieisen, exotherm oder Mor-

pholin – alle mit je einem Eintrag – suchen? Andererseits sind die Hinweise auf viele der im Buch vorkommenden Klassen von Allenen sehr unvollständig. Vermutlich hätte man den Autoren klarere Vorgaben für die Indexierung machen müssen.

Diese Einwände sollen aber den überaus positiven Gesamteindruck dieses Werks nicht verwischen: Es dokumentiert in voller Breite die Erfolge bei der Synthese von Allenen und ihrer Nutzung als Synthesebausteine bis in das Jahr 2004 und schließt damit eine offensichtliche Marktlücke. Das Layout ist ansprechend, und die überaus zahlreichen, gut gemachten Formelschemata verdienen besondere Erwähnung. Die beiden Bände werden voraussichtlich für längere Zeit das neue Standardwerk der Allen-Chemie sein.

*Gerhard Maas*  
Organische Chemie I  
Universität Ulm

**DOI:** [10.1002/ange.200385275](https://doi.org/10.1002/ange.200385275)