

namik aus und belegt die beeindruckende Anwendbarkeit des Prinzips der Maximierung der Entropie.

Der achte Beitrag (G. Bricogne) behandelt den Einsatz von MEM für die Verbesserung von direkten Methoden der Kristallstrukturanalyse. Streudaten und die eigentlich interessierende Elektronendichteverteilung sind ein klassischer Fall von unvollständigen Meßdaten, da die Phaseninformation den Röntgenreflexen fehlt. Direkte Methoden versuchen, durch eine statistische Analyse die Phaseninformation aus den zugänglichen Intensitäten der Peaks zu erhalten. MEM bietet hier einen gegenüber konventionellen Methoden (Edgeworth-Reihen) verbesserten Algorithmus für die Ableitung von Phasenwerten. Man glaubt gerne, daß auch chemisches Vorwissen (etwa, daß zwei Atome nicht übereinander liegen dürfen) das in den direkten Methoden verwendete „Random Atom Model“ verbessern können.

Die Heterogenität des Buches und die durch die geringe Abstimmung der Beiträge der Autoren unvermeidlichen Wiederholungen können den generell überaus positiven Eindruck dieses Buches, das Forschungsergebnisse bis 1991 einschließt, nicht schmälern. Ein faszinierendes universelles Konzept hat für die Spektren-, Bild- und Röntgenstrukturanalyse neue Möglichkeiten eröffnet. Die für den Geschmack des Rezessenten in einigen Beiträgen übertriebene Anpreisung der Methode, die in einem Artikel in *The Times* (London, 1984) in der Behauptung gipfelte, man könne durch MEM-Analyse  $^{13}\text{C}$ -Spektren ohne Markierung an lebenden Tieren aufnehmen, wird durch die in anderen Kapiteln demonstrierte sachliche Auseinandersetzung neutralisiert. Abbildungen, Text und mathematische Formeln sind vorbildlich. Der in diesem Buch gespannte große Bogen macht es über Spektroskopiker, „Imager“ und Röntgenstrukturanalytiker hinaus auch für jeden an der Physikalischen Chemie oder Informatik interessierten Leser sehr empfehlenswert.

Christian Griesinger

Institut für Organische Chemie  
der Universität Frankfurt/Main

**Cyclobutarenes. The Chemistry of Benzocyclobutene, Biphenylene, and Related Compounds.** (Reihe: Studies in Organic Chemistry, Vol. 44.) Von M. K. Shepherd. Elsevier, Amsterdam, 1991. XIV, 322 S., geb. Hfl. 320.00. – ISBN 0-444-88171-9

Benzocyclobuten, Biphenylen und ähnliche Verbindungen interessieren wegen der Rigidität der die benzoiden Teilstrukturen verbindenden Vierringe, die die Planarität solcher Moleküle bewirkt und eine mesomere Wechselwirkung zwischen den einzelnen  $\pi$ -Systemen ermöglicht. Hinzu kommt, daß in der jüngeren Zeit Synthesen einer Reihe höherer Analoga gelungen sind und daß auch heterocyclische Verbindungen dieser Klasse zugänglich sind. Vor diesem Hintergrund ist es erfreulich, daß mit dem Buch „Cyclobutarenes“ von M. K. Shepherd eine umfassende Gesamtsicht dieser Verbindungsklasse zur Verfügung steht.

Das Buch enthält acht Kapitel, zwei kurze Anhänge und ein Sachregister. Im ersten Kapitel geht der Autor auf die Elektronenkonfigurationen und die physikalischen Eigenschaften der Cyclobutarene ein. Das Kapitel beginnt mit einer lebenswerten Einführung über Aromatizität, Nicht- und Antiaromatizität von Benzol, Cyclobutadien und Cyclobutarenen. Einem kurzen Abschnitt zur Nomenklatur folgen die Unterkapitel über Benzocyclobuten und anellierte Systeme wie Biphenylen, Benzobiphenylene und schließlich

heterocyclische und ionische Analoga. Im zweiten Kapitel beschreibt der Autor Methoden zur Herstellung von Benzocyclobuten und verwandten Verbindungen. Das Kapitel ist nach Reaktionstypen untergliedert und faßt ähnliche Verbindungen in Tabellen zusammen. Im nächsten Kapitel wird die Chemie von Benzocyclobuten und verwandten Verbindungen umfassend dargestellt. Hier stehen Dimerisierungen, Cycloadditionen mit Dienen und Dienophilen, Insertionen, Additionen, Metallkomplexe und Redox-Reaktionen im Vordergrund. Im vierten Kapitel geht es um Methoden zur Darstellung von Biphenylen und verwandten Verbindungen; das Kapitel ist wieder nach Reaktionstypen unterteilt: Dimerisierung von Arinen, Dehalogenierung von 2,2'-Biarylen, Extrusionen überbrückter Biaryle, Alkin-Cyclotrimerisierung, Cycloaddition mit Benzocyclobuten, Wittig-Reaktion, Kondensation mit Benzocyclobutendion und andere. Kapitel 5 beschreibt dann die Chemie von Biphenylen und seinen Derivaten, wobei wieder nach Reaktionstypen geordnet wurde: elektrophile, nucleophile und homolytische Substitutionen, Additionen, Insertionen, Cycloadditionen, thermische und photochemische sowie Redox-Reaktionen. Das nächste Kapitel behandelt substituierte Biphenylen-Derivate. Hier wurde nach Substituenten gegliedert: Alkyl- und Arylderivate, Carbonylverbindungen, Halogenide, Stickstoffverbindungen, Hydroxybiphenylene, metallierte Verbindungen, Übergangsmetall-Komplexe und schließlich Biphenylenchinone. Im vorletzten Kapitel werden anellierte Biphenylen-Derivate besprochen, zunächst die gespannten Cyclopropan-anellierten Systeme, dann Vierring- sowie Fünfring-anellierte Systeme und schließlich in einem größeren Abschnitt die Sechsring-anellierten, zu denen auch die größeren vollkommen konjugierten Systeme zählen. Die Systematik setzt sich fort bis zu den Zwölfring-anellierten Vertretern. Im letzten Kapitel wird auf heterocyclische Biphenylene und ihre Derivate eingegangen, wobei zwischen elektronenarmen und elektronenreichen Azabiphenylen unterscheiden wird und auch Furan- und Thiophen-Analoga erwähnt werden. Das Buch findet seinen Abschluß in zwei Anhängen mit  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten zahlreicher behandelter Verbindungen und einem ausführlichen Sachregister.

M. K. Shepherd hat mit diesem Buch eine wahre Fleißarbeit vorgelegt, was sich in über 1200 Literaturzitaten niederschlägt. So ist das Buch eine wirkliche Fundgrube für jeden, der auf dem Gebiet arbeitet, zumal oft auch solche Reaktionen erwähnt sind, die nur in geringer Ausbeute zu einer bestimmten Verbindung führen. Das Buch ist systematisch gegliedert; manchmal hatte der Rezensent den Eindruck, daß besser einige sehr kurze Abschnitte zusammengefaßt worden wären. Angesichts der Fülle des Materials sind Kritikpunkte eher marginal. So hätte dem Autor bekannt sein müssen, daß vom zuerst 1971 erschienenen Buch „Aromaticity“ von P. J. Garratt (Zitat 1a in Kap. 1) seit 1986 eine gründlich aktualisierte Neuauflage vorliegt. Auch ist zu bemängeln, daß bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten im Anhang nicht immer das Lösungsmittel angegeben wurde. Besonders bedauerlich ist, daß der Verlag dem Buch nicht die Ausstattung verliehen hat, die dem Fleiß des Autors und dem Preis des Buches angemessen wäre. Der Text ist direkt reproduziert (und vermutlich deshalb bemerkenswert fehlerfrei), die Qualität der Schrift und der Formelzeichnungen läßt jedoch zu wünschen übrig. Angesichts moderner Textverarbeitung wäre es für den Leser hilfreich gewesen, wenn man Formelnummern nicht in Normalschrift in Klammern gesetzt hätte, sondern sich des besser lesbaren Fettdrucks bedient hätte. Substituenten an Arenringen sollten mit diesen durch Striche verbunden werden. Hilfreich wäre es auch gewesen, Reagentien, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten auf die Reaktionspfeile der Schemata zu schreiben, anstatt sie lediglich im Text zu erwähnen.

Das Buch ist sehr wertvoll für die Chemiker, die sich mit Cyclobutarenen beschäftigen, jedoch wird der hohe Preis private Anschaffungen wohl wirksam verhindern. Andere Verlage haben oft gezeigt, daß es möglich ist, Werke vergleichbaren Inhalts in besserer Ausstattung preiswerter anzubieten.

*Holger Butenschön*  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Mülheim a.d. Ruhr

**Physical Chemistry from Ostwald to Pauling: The Making of a Science in America.** Von J. W. Servos. Princeton University Press, Princeton, NJ (USA), 1990. XXIII, 402 S., geb. \$ 49.95. – ISBN 0-691-08566-8

Schon die Definition des Begriffes „Physikalische Chemie“ ist keineswegs einfach. Gibt man sich mit der naheliegenden und recht ungenauen Erklärung, die Physikalische Chemie sei irgendwo zwischen Physik und Chemie anzusiedeln, nicht zufrieden, wird es in der Tat schwierig. Wo nun aber Physik und Chemie aufhören und die Physikalische Chemie anfängt, ist noch nie verbindlich festgelegt worden, und vielleicht ist das auch gar nicht möglich. Dessen ungeachtet hat die Physikalische Chemie heute fraglos ihren festen Platz als wichtiges Teilgebiet der Chemie und wird seit den 30er Jahren unseres Jahrhunderts von den meisten Chemikern als Grundlage ihrer Wissenschaft anerkannt. Die Physikalische Chemie bietet den theoretischen Unterbau der Chemie; dem Verhalten eines breiten Spektrums chemischer Systeme liegen physikochemische Gesetzmäßigkeiten zugrunde. Die vielen großen Erfolge der Physikalischen Chemie spiegeln sich in ihrem kontinuierlichen Wachstum seit den Anfängen in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts wider. Im Nachhinein läßt sich ihr Entstehen als eine logische Konsequenz aus der Vorgeschichte interpretieren. 1786 hatte der deutsche Philosoph Immanuel Kant die These aufgestellt, daß der wirkliche wissenschaftliche Gehalt einer jeglichen Disziplin sich in dem Maße, in dem diese von der Mathematik durchdrungen sei, offenbare. Er kam zu dem nicht unbedingt überraschenden Schluß, daß die damalige Chemie keine echte Naturwissenschaft sei. Seit Kants Postulat hat sich viel ereignet. Die immer stärkere Einbindung der Mathematik in die Chemie während der letzten beiden Jahrhunderte hat dazu geführt, daß die Chemie im allgemeinen und die Physikalische Chemie im besonderen heute hochgradig „mathematisiert“ sind. Diese unaufhaltsame Entwicklung schlug sich in der Gründung von Zeitschriften nieder, die sich speziell mit der immer stärker mathematisch orientierten Chemie befaßten.

John Servos schildert die Entwicklung der Physikalischen Chemie während ihrer ersten 50 Jahre als strukturierte und eigenständige wissenschaftliche Disziplin, d. h. den Zeitraum von den 80er Jahren des vorigen bis Mitte der 30er Jahre dieses Jahrhunderts. Im Mittelpunkt steht die Etablierung der neuen Wissenschaft in Nordamerika. Die Etappen des Wegs der Physikalischen Chemie von ihrer Geburtsstätte in Europa in die Neue Welt sind sorgfältig dokumentiert. Auch entbehrt die Geschichte nicht eines Quentchens Ironie, denn, wie gemeinhin bekannt, war der Transfer so erfolgreich, daß die USA Europa schließlich auf diesem Gebiet überflügelten. Die zentrale Figur beim Aufbau der Physikalischen Chemie in Amerika war der ebenso geniale wie dynamische deutsche Chemiker Wilhelm Ostwald, der Begründer dieser Wissenschaft, mit dessen Leben und Zeit das vorliegende Buch sich ausführlich auseinandersetzt. Während ungefähr 17 Jahren betreute Ostwald in seinen Laboratorien an der Universität

Leipzig insgesamt 44 amerikanische Gaststudenten. Viele von ihnen wurden nach ihrer Rückkehr in die Heimat einflußreiche Persönlichkeiten; einige der angesehensten Vertreter der amerikanischen Chemie sind ehemalige Ostwald-Schüler, z.B. der Bindungstheoretiker Gilbert N. Lewis und der Experimentator und spätere Nobelpreisträger Theodore W. Richards. Die meisten bekleideten später hohe Positionen an Eliteuniversitäten wie Harvard und Yale und am renommierten Massachusetts Institute of Technology (MIT).

Ab Kapitel 3 werden einige der wichtigsten Auswirkungen des ungeheuer raschen Aufstiegs der Physikalischen Chemie in den USA des frühen 20. Jahrhunderts behandelt. Erwartungsgemäß vollzog sich diese Entwicklung nicht völlig reibungslos: Der Wissenschaft von Natur aus anhaftende Spannungsmomente bildeten sich allmählich heraus und wurden bisweilen zu unüberwindlichen Klüften. Sehr treffend vergleicht der Autor die Struktur der Physikalischen Chemie mit der des Heiligen Römischen Reiches, dessen unzählige Herzog- und Fürstentümer kein funktionierendes Ganzes mehr bildeten.

Zwischen den Befürwortern einer noch stärkeren Einbindung der Mathematik in die Chemie und jener Gruppe von Chemikern, die die Mathematik als unvereinbar mit ihrer Wissenschaft ablehnten, wurde ein erbitterter philosophischer Konflikt ausgetragen. Zwei ehemalige Studenten Ostwalds standen an der Spitze der beiden Lager. Arthur A. Noyes vom MIT hatte eine Passion für alles Mathematische und legte bei der Auswahl seiner Mitarbeiter größten Wert auf eine gute mathematische und physikalische Vorbildung; Wilder D. Bancroft von der Cornell-Universität dagegen hegte eine ausgesprochene Abneigung gegen die Mathematik und vertrat die Ansicht, die Physik sei nichts weiter als „Chemie in reiner und einfacher Form“. Trotz dieser Gegensätze gelangte jeder der beiden auf seine Art zu wissenschaftlichem Erfolg. Unter Noyes' Leitung entstand am MIT das erste Institut für Physikalische Chemie auf amerikanischem Boden; von dort und noch zwei, drei anderen Institutionen weltweit gingen später die Impulse aus, die der Physikalischen Chemie im frühen 20. Jahrhundert ihr Gepräge verliehen. Bancroft machte sich einen Namen als Gründer und Schriftleiter des „Journal of Physical Chemistry“, engagierte sich als Verfechter der Gibbschen Phasenregel (aus seiner Feder stammt übrigens auch die erste Monographie zu diesem Thema) und wurde schließlich zum Vorsitzenden der American Chemical Society (ACS) gewählt. Eine weitere Folge der raschen Entwicklung der Physikalischen Chemie war die ausgeprägte Tendenz zur Spezialisierung. Waren die Pioniere noch Universalisten, so entwickelten sich ihre Nachfolger zu derartigen Spezialisten, daß manches Spezialgebiet der Physikalischen Chemie zur eifersüchtig gehüteten Domäne wurde. Mit dem Aufkommen der chemischen Physik Ende der 20er, Anfang der 30er Jahre trennten sich die Wege ein weiteres Mal, doch letztendlich erwies sich diese Entwicklung als weniger traumatisch als erwartet. Zu verdanken ist dies hauptsächlich dem Umstand, daß die beiden amerikanischen Protagonisten, Robert S. Mulliken und Linus Pauling, nicht gegen Physikochemiker taktierten, sondern die Sache eher einvernehmlich angingen und so dazu beitrugen, den Sprung zu katten, der die Physiker und Physikochemiker in zwei Lager spaltete. Ihr größtes Verdienst bestand darin, daß sie die Theorie der chemischen Bindung so formulierten, daß sie Chemikern leicht verständlich und zugleich in Einklang mit den Gesetzen der Quantenmechanik war. Mit diesem wegweisenden Dienst zum Nutzen der gesamten Chemikerzunft vollbrachten sie eine der wahrhaft großen Taten in der Chemie des 20. Jahrhunderts.

Sämtliche geschichtlichen Zusammenhänge und noch vieles mehr hat John Servos bis ins kleinste Detail und mit