

Teil 2 („Abbau“) enthält einige Kapitel, die in dieser Form in einer Monographie noch nicht publiziert wurden, z.B. „Färbung und Verfärbung“ und „Photochemie des Holzes“. Ausführlich und instruktiv wird über den chemischen, mikrobiologischen, enzymatischen und pyrolytischen Abbau des Holzes berichtet. In diesem Teil hätte man auch Abhandlungen über die Vergasung und Verflüssigung des Holzes erwartet, die aber leider fehlen.

Teil 3 („Modifikation und Nutzung“) geht auf die chemischen Grundlagen einer breiteren Verwertung von Holz und Cellulose durch Wandlung der Eigenschaften dieser natürlichen Roh- und Werkstoffe ein. Dabei stehen die chemische Modifikation von Holz und Cellulose, die Holzplastifizierung, die Holz-Polymer-Verbunde und die Klebstoffe für das Holz im Vordergrund. In einem leider etwas kurz gefassten Abschnitt wird die Nutzung des Holzes und der Cellulose für Chemikalien und Energie beschrieben.

Insgesamt gesehen bietet das Werk eine sehr gute, aktuelle und zum Teil detaillierte Übersicht über das Spezialgebiet der Holz- und Cellulosechemie, wobei auf Grund der Vielzahl der Autoren Überschneidungen nicht vermeidbar waren. Besonders hervorzuheben sind die zahlreichen Literaturzitate am Ende eines jeden Kapitels, in denen Hinweise auf Veröffentlichungen aus Japan sehr stark dominieren. Das Buch kann einem Leserkreis aus Forschung und Lehre empfohlen werden, der sich aktuell über den Stand der Erkenntnisse auf den Gebieten der Chemie der nachwachsenden Rohstoffe, der natürlichen Polymere sowie der Holz- und Cellulosechemie informieren will.

Otto Wienhaus
Institut für Pflanzenchemie
und Holzchemie
der Technischen Universität Dresden
Abteilung Forstwirtschaft Tharandt

Maximum Entropy in Action. Herausgegeben von *B. Buck* und *V. A. Macaulay*. Clarendon Press, Oxford, 1991. XXVII, 220 S., geb. £ 15.00. – ISBN 0-19-853963-0

Die Maximierung der Entropie (MEM) als grundlegendes Prinzip für so unterschiedliche Wissenschaftsbereiche wie Bildverarbeitung, Spektrenprozessierung, direkte Methoden der Röntgenstrukturanalyse und statistische Thermodynamik wird im vorliegenden Buch vorgestellt und propagiert. Angesichts der Polarisierung der Wissenschaftler in enthusiastische MEM-Verfechter und Skeptiker ist dieses Buch hochwillkommen. Es entstand aus einer Reihe von Vorlesungen, die von ausgewiesenen Experten im Department of Physics an der Oxford University im Sommer 1989 gehalten wurden. Sie sind in Stil und Inhalt fast unverändert übernommen worden. Dies führt zu einer gewissen Heterogenität der Beiträge und zu einigen Wiederholungen in den Einleitungen, sichert aber auch die Aktualität des Buches.

Das Buch ist in acht Kapitel aufgeteilt, denen eine Einleitung der Herausgeber vorangestellt ist. Die Einleitung bietet einen kurzen Überblick über die informationstheoretisch formulierte Entropie (Shannon, 1948) und ihre Beziehungen zu Bayes' Wahrscheinlichkeitsrechnung (Jaynes, 1959). Auf mathematische Formeln wird hier fast vollständig verzichtet, so daß das Niveau für einen breit interessierten Naturwissenschaftler angemessen ist.

Im ersten Beitrag (G. J. Daniell: „Off maps and monkeys“) wird die Rekonstruktion von Verteilungen (Maps) aus unvollständigen oder gestörten Messungen gezeigt, die z. B. eindimensionale NMR-Spektren, eine aus Röntgenstreudaten gewonnene Dichtevertteilung oder auch Bilder

(Images) von Neutronenverteilungen in einem Tokamak sein können. Bayes' Wahrscheinlichkeitstheorie und das Prinzip der Maximierung der Shannon-Entropie werden benutzt, um die wahrscheinlichste Verteilung zu finden, die mit den unvollständigen Meßdaten im Einklang steht. Eindrucksvoll wird neben der konzeptionellen auch die praktische Überlegenheit von MEM gegenüber Fourier-Transformation (FT) am Beispiel eines vorzeitig abgebrochenen (truncated) Free Induction Decay (FID) gezeigt, obwohl leider, zu Vergleichszwecken anfechtbar, nur eine normale FT (ohne Apodisierung, aber mit Zerofilling) eingesetzt wurde.

Das zweite Kapitel (J. Skilling) beschäftigt sich mit zweidimensionaler Bildanalyse. Eine mathematisch abstrakte Formulierung von Bayes' Wahrscheinlichkeitstheorie wird für die Berechnung der Wahrscheinlichkeit eines Bildes, das mit unvollständigen Meßdaten (in diesem Fall dem γ -Strahlenbild einer Schilddrüse) in Einklang zu bringen ist, verwendet. Zusätzlich wird die Einbeziehung von Vorwissen (Vorurteilen) über das Bild beschrieben, im Fall der Schilddrüse, daß die Kontraste (Konzentrationsänderungen des γ -Strahlers) nicht zu groß sein dürfen. Diese angenommene Verschmierung (Preblur) führt in der Tat zu einem besseren Bild. Leider wird in diesem Beispiel auf einen Vergleich mit ähnlich optimierten Fourier-Methoden verzichtet – nicht überraschend, denn in den einleitenden Worten dieses Aufsatzes findet man: „However, MEM is not just a good technique for data analysis from imperfect data, it is the technique.“

Der dritte Beitrag (P. Hore) beschäftigt sich mit ein- und zweidimensionalen NMR-Experimenten. Den messianischen Stil der zwei vorhergehenden Kapitel vermisst man nicht, und man findet hier eine sachliche Auseinandersetzung mit Fragen wie Auflösungssteigerung, Signal-zu-Rauschen-Steigerung, vorzeitigem Abbrechen (Truncation) des FID. Es schließen sich Beispiele an, in denen vorher bekannte Verzerrungen des Spektrums (Gemischte Phasen in der 2D-J-NMR-Spektroskopie und Offset-Effekte im Rotating Frame Imaging) beseitigt werden. Schließlich findet man NMR-spezifische Erweiterungen des Algorithmus, so daß auch negative Signale im Spektrum zugelassen werden.

Das vierte Kapitel (S. Davis et al.) ist mit dem dritten eng verwandt. Es enthält Beispiele zur Analyse von NMR-Spektren mit wenigen breiten Signalen (Polymere). Raman-Spektren sowie Magic-Angle-Sample-Spinning(MAS)-Spektren schließen sich an. Interessant ist zu sehen, wie Vorinformationen über das zu erhaltende Spektrum (etwa die theoretisch voraussagbare Verteilung von Rotationsseitenbanden in einem MAS-Spektrum) in den MEM-Algorithmus eingehten. Von eher akademischem Interesse ist das Beispiel, in dem eine ad hoc definierte, etwas modifizierte Shannon-Entropie zu unsinnigen Spektrenrekonstruktionen führt.

Das fünfte Kapitel (G. A. Cottrell) zeigt einige weitere Anwendungen in der Rekonstruktion von ein- und zweidimensionalen Verteilungen an Beispielen aus der Hochenergiephysik. Hier wird eindrucksvoll demonstriert, wie man die Dichtevertteilung von Neutronen in einer Röhre aus nur 12 zentrierten Projektionen (klassisch mit „Projection-Reconstruction“-Methoden) erhalten kann. Wichtig war in diesem Beispiel, eine hohe Auflösung des wegen der Meßtechnik intrinsisch schlecht aufgelösten Bildrandes zu erhalten, da die am Bildrand erscheinenden Neutronen zu einer Beschädigung der umhüllenden Röhre führen würden.

Das sechste (A. J. M. Garrett) und das siebte Kapitel (S. F. Gull) beschäftigen sich mit zwei zur Theoretischen Physikalischen Chemie gehörenden grundlegenden Themen: „Macroirreversibility and Microreversibility reconciled“ und „Some misconceptions about entropy“. Die Behandlung eindimensionaler Brownscher Bewegung am Ende des siebten Kapitels weitet die Thematik zur Nichtgleichgewichtsthermodynamik aus.

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}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 π -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 Eigenchaften 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 Arien, 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 ^1H - und ^{13}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 ^1H -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.