

Präzision, Probendurchsatz, Reagenseinsatz und Analysenkosten bieten. Deutlich wird aber auch, gerade im Kapitel über „leaching“, wo die Grenzen der Methodik liegen. Die beschriebenen Verfahren beginnen bei der bereits gelösten Probe; Techniken zur Behandlung fester Substanzen stehen erst am Anfang der Entwicklung.

Wenn im Nachwort der Verfasser als Ziel herausstellt, zur Konsolidierung der beschriebenen Methoden dadurch beizutragen, daß sie in der analytischen Fachwelt bekanntgemacht werden, dann wird das Buch dem Ziel gerecht. Hier wird ein interessantes und gut lesbares Fachbuch vorgelegt, das sich sowohl an den Einsteiger richtet, der sich allgemein über nicht-chromatographische Trennmethoden informieren möchte, als auch an den Fachmann, der für eine spezielle Aufgabe Lösungsansätze sucht.

Rolf Fischbach
Analytisches Laboratorium der
Hoechst AG, Frankfurt/Main

Cyclopropane Derived Reactive Intermediates. Von G. Boche und H. M. Walborsky. Wiley, Chichester, 1990. V, 256 S., geb. £ 50.00. – ISBN 0-471-92748-1

Wie auf der Vorderseite des Einbands angegeben, versteht sich die vorliegende Monographie als Aktualisierung der beiden 1987 erschienenen Cyclopropan-Bände aus der erfolgreichen Reihe „The Chemistry of Functional Groups“ von Patai und Rappoport. Die Rückseite des Einbands offenbart dann die Natur des ersten Kapitels „Cyclopropyl Radicals, Anion Radicals and Anions“ als einfachen Nachdruck des gleichnamigen Abschnitts derselben Autoren von 1987. Dies erscheint zunächst als Ärgernis, denn wer zahlt schon gerne einen stolzen Preis für etwas, von dem er bereits 45% (!) im Regal stehen hat. Daß der Nachdruck ein fast vollkommener ist, zeigen die Druckfehler, die ausnahmslos wieder erscheinen und um unzutreffende Querverweise, die für den Erstdruck geschrieben und nun nicht korrigiert wurden, vermehrt sind. Vervollständigt wurden die Zitate einiger Arbeiten, die 1987 noch im Druck waren.

Hinzugekommen zur Thematik des ersten Kapitels ist der acht Seiten umfassende Anhang, der als zweites Kapitel geführt wird und 22 Zitate aufweist. Er wird durch zwei Röntgenstrukturanalysen von Cyclopropyllithium-Verbindungen des einen Autors dominiert und enthält auf den Seiten 114 und 115 eine überflüssige mechanistische Spekulation über eine intramolekulare nucleophile Substitution an einer Cyclopropan-Einheit. Die Tatsachen, daß die dort zitierten Reaktionen von Seebach et al. stereospezifisch verlaufen, daß Bickelhaupt et al. eine intramolekulare Substitution an einem Cyclopropan-Derivat mit Inversion fanden und daß Banert jüngst auch *intermolekulare* Substitutionen mit Inversion beschrieb, lassen kaum Raum für einen anderen Mechanismus als den vom S_N2 -Typ.

Ansonsten ist der Inhalt dieser ersten beiden Kapitel von sehr hoher Qualität. In klarer Form finden sich die Kriterien erläutert, mit denen die Titelverbindungen als Zwischenstufen im Einzelfall wahrscheinlich gemacht wurden. Dies ist aufgrund der generell komplexen mechanistischen Verhältnisse um so höher zu bewerten. Nur erstklassigen Experten dieser Arbeitsgebiete kann eine solche Zusammenschau der weit verstreuten Ergebnisse gelingen.

Die Kapitel 3–5 sind mit „Cyclopropyl Cations“, „Cyclopropyl Carbenoids“ bzw. „Cyclopropyl Cation Radicals“ überschrieben. Für diese Zusammenfassungen bestand ein wirklicher Bedarf, da die betreffenden reaktiven Zwi-

schensstufen in den erwähnten Cyclopropan-Bänden der Patai-Rappoport-Reihe nirgendwo im Zentrum stehen und daher nur punktuell mit ausreichender Tiefe abgehandelt sind. Jetzt liegen kompetente Berichte vor, die zwar dem Ziel der Reihe gemäß die Gebiete nicht umfassend beschreiben, jedoch die wesentlichen Züge mit der wünschenswerten Prägnanz herausarbeiten.

Bei den Cyclopropyl-Kationen charakterisiert bereits die Gliederung der Substituenten-Effekte nach Fluchtgruppe, α - und β -Substituenten einen Teil der Randbedingungen für das Auftreten eines echten Dreiring-Kations oder einer halbgeöffneten Spezies oder für die unmittelbare Ringöffnung beim Abgang des Nucleofugs.

Breiten Raum nehmen die Umwandlungen der Cyclopropyl-Carbenoide in Allene und Insertionsprodukte ein. Man findet Begründungen, warum im Einzelfall die eine oder die andere Reaktionsweise bevorzugt ist, so auch dafür, daß sich bei bicyclischen Systemen mit mehr als sieben Ringatomen weit überwiegend Cycloallene ergeben, dagegen bei sieben Ringatomen nicht 1,2-Cycloheptadien, sondern hauptsächlich Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan entsteht. Es fehlt der Hinweis, daß sich das bevorzugte Verhalten bei weiterer Verkleinerung des Bicyclus erneut ändert. So werden 1,2-Cyclohexadien und Derivate davon, die extrem kurzlebig, aber präparativ interessant sind, als Folgeprodukte von 6-Bicyclo[3.1.0]hexyl-Carbenoiden nicht erwähnt.

Besonders aktuell ist das Kapitel über Cyclopropan-Kation-Radikale: Man beginnt die Bedingungen für den Elektronen-Transfer zu verstehen, und für Befunde, die bisher als Kuriositäten isoliert blieben, erscheint nun eine systematische Einordnung möglich.

Die Zahl der Druckfehler erreicht durchaus das relativ hohe Maß des Üblichen, an das man sich im Laufe der Zeit gewöhnen mußte. Ursache dafür dürfte wohl der Zeitdruck sein, der auf den Autoren und den Verantwortlichen für die Endfertigung lastete. Allgemein hat an dieser unbefriedigenden Situation die elektronische Datenverarbeitung nichts verbessert. Im Gegenteil, man hat gelegentlich den Eindruck, daß das Vertrauen auf die vermeintliche Perfektion des Computers die Fehlerzahl erhöht.

Einige Beispiele: Auf Seite 65 oberhalb der unteren Formelzeile ging der Text verloren, der zur Formel *trans*-**145** gehört. Substituenten fehlen an den Formeln **359** auf Seite 98 und **101 a** auf Seite 145. Fehlerhafte Element- oder Gruppenbezeichnungen finden sich in den Formeln $Pb(OAc)_4$ auf Seite 17, **357** auf Seite 96 und **365** auf Seite 98. Doppelbindungen vermißt man in den Formeln **46** auf Seite 129 und **169** auf Seite 159. Die siebengliedrigen Ringe der Formeln **92** auf Seite 143 und **55** auf Seite 190 müßten achtegliedrige Ringe sein. Die Formel **67** auf Seite 159 enthält eine CH_2 -Gruppe, die Formel **190** auf Seite 165 eine OH-Gruppe zuviel. Je ein sechsgliedriger Ring ist in den Formeln der Gleichung (10) auf Seite 194 überzählig. Das auf den Seiten 228 und 233 auftauchende Zitat 41 b gibt es im Literaturverzeichnis nicht. Fehlerhaft ist das Zitat 207 b auf Seite 106. Der Name von K. Rühlmann enthält durchgängig ein u statt des ü. Dabei konnten Umlaute gesetzt werden, wie der Name L. Skattebøl beweist, dem man regelmäßig ein ö statt des ø als Zeichen für den Laut æ im Norwegischen verpaßte. Daß das ø zum Repertoire der Setzerei gehört, beweist der Name Möller-Plesset auf Seite 208. Besonders schlimm hat es R. R. Squires erwischt, dessen Name nur mißhandelt als Sguires (S. 68) oder Sguites (S. 105, 248) auftaucht.

Vom Inhalt her ist diese Monographie alles in allem sehr gut gelungen. Die Eigenschaften der vom Cyclopropan abgeleiteten reaktiven Zwischenstufen sind hier in einem handlichen Band referiert, was den Nachdruck des ersten Kapitels durchaus rechtfertigen mag. Da vergleichbare Zusammen-

fassungen für weite Passagen der behandelten Gebiete nicht existieren, wird sich dieses Buch sicher als unentbehrlich für jene erweisen, die mit Cyclopropanen und den davon abgeleiteten Intermediaten zu tun haben.

Manfred Christl
Institut für Organische Chemie
der Universität Würzburg

Massenspektrometrie: Begriffe und Definitionen. (Reihe: Heidelberger Taschenbücher, Band 260). Von E. Schröder. Springer, Berlin, 1991. 95 S., Broschur DM 24.80. – ISBN 3-540-53329-X

Die Massenspektrometrie ist – viel mehr als andere spektroskopische Methoden – vom Zusammenspiel physikalischer und chemischer Vorgänge geprägt. Dies hat vor allem in den letzten zwei Jahrzehnten zu vielfältigen methodischen Weiterentwicklungen und zu einer erheblichen Erweiterung der massenspektrometrischen Analytik geführt. Gleichzeitig haben aber auch die Erkenntnisse über die intrinsischen Eigenschaften und die Reaktionen von Ionen sowie neutraler chemischer Spezies durch die massenspektrometrische Grundlagenforschung stark zugenommen. Das vorliegende Taschenbuch soll Studenten im Haupt- und Nebenfach sowie analytisch tätigen Chemikern in lexikalischer Form die Begriffsvielfalt der heutigen Massenspektrometrie erläutern und ihnen so das Lesen der neueren Literatur erleichtern. Um es vorweg zu sagen: Das Buch wird diesem Anspruch leider nur mit großen Einschränkungen gerecht. Es enthält erhebliche Mängel und ist mit wenig Sorgfalt geschrieben, so daß es trotz des geringen Preises auch Studenten nicht empfohlen werden kann.

Auf 68 Seiten werden in 77 alphabetisch geordneten Abschnitten massenspektrometrische Grundbegriffe erläutert. Hinzu kommen Eintragungen von Nebenbegriffen mit Querweisen. Die restlichen 27 Seiten enthalten zwei den Rahmen des Büchleins wohl sprengende Tabellen: Atom- und Nuclidmassen – zu 15% von Isotopen mit der natürlichen Häufigkeit null (!) – und Korrelationen zwischen Massenzahlen und Strukturelementen.

Natürlich sind einige Abschnitte schon lesenswert: Die Ionisierungsmethoden einschließlich moderner Verfahren wie *Elektrospray*, *Fast-Atom-Bombardment (FAB)* und *Inductively Coupled Plasma (ICP)* werden vergleichsweise eingehend erklärt, ebenso neuere Chromatographie-Massenspektrometrie-Kopplungen (z.B. *Moving Belt*- und *Thermospray*). Auch den gängigen Analysatortypen (*Sektorfeld*-, *Quadrupol*-, *Flugzeit*- und *Ionencyclotronresonanz- (ICR)*-Massenspektrometer) sowie der vielbesagten *MS/MS*-(*Tandem*-) Massenspektrometrie und den *Metastabilen Ionen* werden größere Abschnitte gewidmet. Dem Ordnungsprinzip entsprechend ist hier und da etwas Ionen-Chemisches eingeschoben: von *Allylsplaltung* bis *Retro-Diels-Alder-Zerfall*. Gerade diese Abschnitte sind aber zu knapp gefaßt und – auch bei den Literaturverweisen – nicht up-to-date: So sollten beim Begriff *Lokalisierte Ladung* auch andere Fragmentierungsprinzipien (z.B. *Distonische Ionen*, *Remote Fragmentation*) erwähnt werden.

Leider sind viele andere wichtige Begriffe (z.B. *Feldfreie Räume* im Abschnitt über Metastabile Ionen, das beim modernen Flugzeitmassenspektrometer entscheidend wichtige *Reflectron*, die *Isotopenmassenspektrometrie* und der in den letzten Jahren so erfolgreiche *Ion-Trap-Detektor*) überhaupt nicht erwähnt. Bei der ICR-Massenspektrometrie fehlt ein Hinweis auf die *Externen Ionenquellen* und das gegenüber anderen Methoden enorm große *Zeitfenster* (> 1 s)! Didaktisch

wichtig wäre auch ein Abschnitt über die *Anregungsenergie von Ionen* gewesen und darüber, wie stark diese ein Massenspektrum (z.B. Peakintensitäten der Ionen m/z 91 und m/z 92 beim *n*-Butylbenzol, S. 39) beeinflussen kann.

Und nun zu wirklich Ärgerlichem. Man trifft vielfach auf sprachlich, aber auch sachlich unpräzise Formulierungen und Definitionen, von denen die meisten hier besser nicht wiedergegeben werden. Nicht von ungefähr haben Peaks „Intensitäten“, aber Ionen und Isotope „Häufigkeiten“, und die Verwechslung von Abszisse und Ordinate ist ebenfalls irritierend. Die Größe z im massenspektrometrischen m/z ist die Ladungszahl, nicht die Elementarladung (letztere, e , kommt aber nicht vor!). Die Definition der *McLafferty-Reaktion* ist schlecht; sie würde in der gegebenen Form z.B. auch Wasser-Eliminierungen einschließen. Trivial dagegen ist der Hinweis, daß in der Beziehung $m_0 = m_1 - m_2$ für die Masse des Neutralfragments $m_2 < m_1$ ist.

Ganz schlimm wird es beim Herzstück der konventionellen Massentrennung, dem *Magnetischen Massenanalysator*: Seit wann werden schwerere Ionen im Magnetfeld (dies wird mal B , mal H genannt) stärker abgelenkt als leichtere? Just daneben staunt der Leser über die Gleichsetzung der Lorentz-Kraft (Bev) mit der kinetischen Energie der Ionen ($mv^2/2$), wo doch sicher mv^2/r , die Zentrifugalkraft, gemeint ist! Auch die Energiedispersion (S. 22) ist fehlerhaft formuliert. Alles nur Druckfehler? Wohl kaum; denn auch das *Isotopenmuster*-Beispiel ($CuCl_2$) gibt beim Nachrechnen andere Werte – und das nicht etwa deshalb, weil der Autor nicht einmal die Nuclid-Häufigkeiten aus der Anhang-Tabelle des Buches benutzt. Rechnet man – ohne Zuhilfenahme des Computers! – nach, so erhält man z.B. 91.2% (statt 95.1%) für den $^{63}Cu^{35}Cl_2$ -Anteil. Und warum nur gleicht die *Feldionenquelle* (S. 27) so schematisch der IE-Quelle, wo doch die Gegenelektrode ganz nahe (1.5–2 mm) beim Emitterfaden sitzen muß?

Trauriges Fazit: Dies Buch läßt allzuviel zu wünschen übrig. Da hätte es auch nichts genützt, wenn unseren Altvordeuren mehr Ehre erwiesen worden wäre: Dem Mattauach-Herzog-Analysator fehlt meist das zweite t (das reizt zu MS-Insider-Kalauern!), und die besagte Kraft auf bewegte elektrisch geladene Teilchen im Magnetfeld wurde nicht etwa von dem Verhaltensforscher (ohne t), sondern von dem berühmten Physiker (mit t) gefunden.

Dietmar Kuck
Fakultät für Chemie
der Universität Bielefeld

Modern NMR Techniques and Their Application in Chemistry.

(Reihe: Practical Spectroscopy Series, Vol. 11). Herausgegeben von A. I. Popov und K. Hallenga. Marcel Dekker, New York, 1991. X, 665 S., geb. \$ 135.00 (USA und Kanada), \$ 162.00 (alle übrigen Länder). – ISBN 0-8247-8332-8

Nun ist das Arbeitsgebiet NMR-Spektroskopie ganz sicher kein Zweig der Wissenschaft, der über einen Mangel an Literatur oder Büchern zum Thema zu klagen hätte: Vom einfachen Lehrbuch bis hin zur spezialisierten Monographie findet sich viel Lesenswertes. Trotzdem gibt es auch auf diesem wohlsortierten Markt schmerzliche Lücken, beispielsweise genau die Richtung, die der Titel des hier zu besprechenden Buches anspricht: „Modern NMR Techniques and Their Application in Chemistry“. Dies ist sicherlich ein ambitionierter Titel, und auch der Preis des Buches ist beträchtlich. Diese beiden Randbedingungen wecken entsprechend hohe Erwartungen (auch bei der Rezensentin), und an diesen Erwartungen muß sich letztlich das Produkt messen lassen.