

entierten Arbeitsgruppen ist die Anschaffung ebenfalls zu empfehlen.

Henry Strasdeit  
Fachbereich Chemie  
der Universität Oldenburg

**Massenspektrometrie. Eine Einführung.** 3., erweiterte Auflage. Von H. Budzikiewicz. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992. X, 179 S., geb. 48.00 DM. – ISBN 3-527-26870-7

Formal in zwei Teilen angelegt, beschreibt das vorliegende Buch zunächst die Grundlagen der Massenspektrometrie (ca. 50 Seiten): Nach kurzer Besprechung einiger massenspektrometrischer Grundbegriffe werden die wichtigsten Stationen der massenspektrometrischen Analyse (Proben-einlaß sowie Erzeugung, Trennung und Nachweis der Ionen) vorgestellt; schließlich folgt noch eine Diskussion der Ionen-Typen wie Molekül-, Fragment-, metastabile und doppeltgeladene Ionen. Der zweite, umfangreichere Teil „Auswertung von Massenspektren“ enthält zuerst relativ kurze Abschnitte über die Bestimmung von Molekülmasse und Elementarzusammensetzung, über Isotopenmuster und -analyse, quantitative und qualitative Analyse sowie die Ermittlung thermochemischer Daten (Bindungsenergien und Bildungsenthalpien). Die Kürze wird hier stellenweise übertrieben: Schon in der Überschrift zu nur zweieinhalb Seiten über quantitative und qualitative Analyse wird auf weiterführende Literatur hingewiesen.

Das Schwergewicht des zweiten Teils liegt auf der Interpretation der Fragmentierung organischer Verbindungen. Zunächst werden – wiederum recht knapp – einige prinzipielle Gegebenheiten, Konzepte und Überlegungen vorgestellt; es folgt die Besprechung der gängigen Verbindungsklassen der Organischen Chemie einschließlich dreier ausgewählter Beispiele aus der Naturstoffchemie. In Teil II eingehängt sind eher lexikalische Abschnitte. Hier finden sich eine Sammlung der Fachliteratur, Listen der Fachausdrücke und gängiger Abkürzungen (von „A“ für Auftretensenergie bis „u“ für die Masseneinheit, inklusive „MS“, aber z. B. ohne „MS/MS“), die wichtigsten Isotopenmassen und -häufigkeiten, (ganze) vier Umrechnungsfaktoren (je zweimal Energie und Druck) sowie „Untergrundspektren“, also die Spektren von häufig benutzten Lösungsmitteln, von Hahnfetten und bemerkenswert vielen „blutenden“ GC-Säulen.

Im Praxisbezug liegt eine Stärke dieser Einführung: Vielfach finden sich Hinweise auf praktische Schwierigkeiten und Fehlerquellen, zuweilen auch auf falsch verstandene Terminologie; zu Recht wird vor blindem Vertrauen in die elektronisch verarbeitete Datenflut gewarnt. Auch fehlt es nicht an Beispielen aus der Praxis, die dem Anfänger einen Eindruck von der Vielseitigkeit der Massenspektrometrie vermitteln: Die Analyse eines Reaktionsgemisches und eines Rohwurst-Extraktes versprechen Massenspektrometrie „zum Anfassen“. Hierhin gehört auch der Nachweis zweier C<sub>4</sub>-Alkohole aus einem Fermentationsgemisch durch CI-CA-Massenspektrometrie (Chemische Ionisation mit nachfolgendem stoßangeregten Zerfall ausgesuchter Ionen). Betont wird auch mancher wichtige prinzipielle Aspekt der Massenspektrometrie, z. B. die kinetische Steuerung konkurrierender Fragmentierungen. Die Fragmentierungsmechanismen werden meist knapp und stellenweise allzu klassisch abgehandelt. So wird die Bedeutung distonischer Ionen bei der Fragmentierung nur recht kurz erläutert, das Auftreten von Ion/Neutral-Komplexen während der Fragmentierung nur erwähnt.

Als besonders wertvoll sind die 36 Übungsaufgaben einschließlich der zugehörigen Erklärungen hervorzuheben. Die Vielfalt reicht von dem einfachen, aber den Nichtmassenspektrometriker notorisch frustrierenden Problem des „fehlenden“ Molekülpeaks über einfache thermochemische Fragen und Spektreninterpretationen bis zur Lokalisierung der Glycosidbindung in Disacchariden. Einige Fragen gehen bewußt über den Rahmen einer Einführung hinaus; ein besonders kniffliges Problem wird erst in einer weiteren, im letzten Teil des Buches eingebauten Aufgabe endgültig lösbar.

Leider enthält das Buch zu viele sachliche und formale Fehler – zumal für eine neubearbeitete Auflage –, und nicht immer sind der Text und die Erläuterungen zu den Abbildungen leicht verständlich. Die „umgekehrte (Nier-Johnson)-Geometrie“ (S. 33) findet man in kommerziellen Geräten nicht erst „neuerdings“, sondern seit nunmehr fast zwanzig Jahren! Die neueren Ionisierungstechniken (Photo- und Laser-Ionisation, Feldionisation und Felddesorption, UV-Laser-Matrix-Desorption usw.), aber auch Verfahren zur Ionentrennung (Flugzeitmassenspektrometer) werden nur mit wenigen Zeilen und einem Literaturhinweis bedacht. Ionenfallen („Ion traps“) werden nur ganz kurz, die Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometrie wird überhaupt nicht erwähnt. Dem Prinzip des Quadrupol-Massenfilters wird mehr Aufmerksamkeit gewidmet; allerdings ist hier die zugehörige Zeichnung perspektivisch falsch. Die Erklärungen im Text und zu den Abbildungen sind oftmals sehr gerausht; so fehlt z. B. bei der FAB-Matrix von Nitrobenzylalkohol das kleine, aber wichtige *m* für das (flüssige!) *meta*-Isomer. Zuviel Parenthetisches (mit zuweilen unvollständiger Klammerung, z. B. S. 76 und 77) und Abgekürztes, z. B. „... Ein besonders krasser Fall ist Br, ...“ (S. 4) und „Gaschromatogramm ... eines Reaktionsgemisches aus Dewar-Benzol und CBr<sub>2</sub>“ (S. 36), machen dem Anfänger das Verständnis vermutlich schwer. Ein Satz endet nach vier Klammereinschüben ohne vollständiges Prädikat (S. 63). Die Abbildungen sind oftmals winzig, aber mit einer platzfressenden, zuweilen falschen Legende versehen. So ist die klassische Elektronenstoß-Ionisations(EI)-Quelle (S. 16) mit einer winzigen und fehlerhaften Skizze erläutert, während die zugehörige Legende viermal so breit ist.

Einmal mehr sind auch hier krasse Fehler ärgerlich, zumal sich das Buch an Anfängerinnen und Anfänger wendet. Dem aufmerksamen Leser fällt hoffentlich der Unterschied zwischen Isobutyl- und *sek*-Butylgruppen auf (Aufgabe 20 und Legende zu Abb. 50), und auch die Antwort zu Aufgabe 16 (S. 154) enthält eine falsche Struktur. Einige falsche Zahlenbeispiele sind besonders verwirrend, gerade dann, wenn sie vor Fehlern in der Praxis warnen sollen: Dies gilt insbesondere für die Feinmassendifferenz zwischen den Molekül-Ionen von Hexabromethan und den isobaren Kohlenwasserstoff-Ionen, denen fälschlich die Nominalmasse von 478 Da zugeschrieben wird. Diese wird von Ionen der Zusammensetzung C<sub>35</sub>H<sub>68</sub><sup>+</sup> um nicht weniger als 10 Da überschritten (*m* = 488.5321 Da; die Feinmasse stimmt!). Darüber hinaus enthalten die Ionen von „C<sub>2</sub><sup>78</sup>Br<sub>6</sub>“ (S. 37 und 38) ein irritierend leichtes Isotop und sind trotzdem noch einmal ein ganzes Stück schwerer (*m* = 497.5101; sie stehen für <sup>12</sup>C<sub>2</sub><sup>79</sup>Br<sub>6</sub>). Beim Ion <sup>12</sup>C<sub>155</sub><sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sub>233</sub>N<sub>40</sub>O<sub>41</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup> aus Rinderinsulin stimmt dagegen die Feinmasse nicht (S. 63).

Grobe Fehler enthält die Formel des Nonapeptids (Abb. 70): Neben zwei kleineren Unterlassungen sind gleich drei Peptidbindungen zu -CHNH-, -COCO- und -COCH-Gruppen verkommen. Das Verständnis der Fragmentierung von Steroiden (S. 127–129) leidet beträchtlich unter der fehlerhaften Massenkennzeichnung an der Formel 12 („341 + R“ und „260 + R“ müssen „327 + R“ bzw.

„246 + R“ heißen); noch dazu wird dem Rest R irritierendweise die Position C-26 zugeordnet. Didaktisch wertvoll zur Lösung der Aufgabe 32 (Abb. 71) wäre ein kleiner Hinweis auf die Bedeutung des nur 1 % großen (aber unbeschrifteten!) Peaks bei  $m/z$  115 gewesen.

Die Fülle zahlreicher kleinerer Formulierungsfehler ist angesichts der terminologischen Einführung im ersten Teil des Buches sehr unerfreulich. Fehlende Ladungs- und/oder Radikalzeichen (z. B. S. 101), das fehlende H-Atom im fragwürdigen Radikalkation  $R-NH(C_2H_4)^+$  ( $m/z$  114, S. 106), die widersprüchliche Verwendung der Halbpfeile und Vollpfeile wären vermeidbar gewesen (z. B. S. 98, 99 und 106: warum „fishhooks“ in Ionen mit gerader Elektronenzahl?). Dazu kommen manche Druckfehler [Legende zu Abb. 41, Verweis auf Gl. 14 (S. 44) und auf Abb. 18 statt Abb. 19 (S. 45);  $CH_3(CH_2)_7I$ , aber 1-Iodooctan (S. 108)].

Fazit: Diese Einführung in die Massenspektrometrie ist Anfängern und Nichtexperten zu empfehlen – als knapper Einstieg mit interessanten Lernbeispielen, zum schnellen Nachschlagen und als Einstieg in die weiterführende Literatur. Allerdings sind zahlreiche Fehler und die fehlende Ausgewogenheit zwischen den verschiedenen methodischen Aspekten und zwischen älteren und neueren mechanistischen Erkenntnissen zu bemängeln.

Dietmar Kuck  
Fakultät für Chemie  
der Universität Bielefeld

**The Chemical Synthesis of Peptides.** (Reihe: The International Series of Monographs on Chemistry, Vol. 23.) Von J. Jones. Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, 1991. IX, 228 S., geb. 35.00 £. – ISBN 0-19-855643-8

Nach Schätzungen des Autors des vorliegenden Buches sind gegenwärtig etwa 5000 Menschen in der Peptidforschung tätig. Die zunehmende Bedeutung der Peptidchemie unterstreicht auch das Anwachsen der jährlichen Publikationen auf weit mehr als tausend mit steigender Tendenz. Ausgehend von den fundamentalen Arbeiten des deutschen Nobelpreisträgers Emil Fischer über Struktur und Synthese von Peptiden überspannt die chemische Peptidsynthese wissenschaftliche Aktivitäten nahezu eines ganzen Jahrhunderts. Meilensteine dieser Entwicklung waren die erste Synthese eines Peptidhormons in einem chemischen Laboratorium durch Vincent du Vigneaud 1953 (vgl. S. 115–119) und das 10 Jahre später durch Robert Bruce Merrifield realisierte geniale Konzept der Peptidsynthese am polymeren Träger (S. 132–156). Die kommerzielle Zugänglichkeit einer breiten Palette nahezu vollautomatisch arbeitender Peptidsynthesenapparate und die später hinzugekommene Anwendung der DNA-Rekombinationstechnik zur Peptidsynthese hinterlassen bei Außenstehenden oftmals den Eindruck, daß das Problem der Peptidsynthese gelöst zu sein scheint und in die Kategorie von Routinemethoden einzuordnen ist. Mit dieser gravierenden Fehleinschätzung setzt sich der Autor überzeugend auseinander.

In der neun Seiten umfassenden allgemeinen Einführung wird nachdrücklich begründet, wofür man synthetische Peptide benötigt, in welcher Weise durch Struktur-Aktivitäts-Studien Peptide als Arzneimittel entwickelt werden und wie Peptidchemie mit der DNA-Rekombinationstechnik sinnvoll zusammenwirken kann. Ergänzend ist zu bemerken, daß von den 1990 in der „Roten Liste“ aufgeführten 59 Peptidarzneistoffen immerhin 29 durch Chemosynthese und nur 9 durch moderne gentechnische Verfahren hergestellt werden.

Der erste Teil, der die Grundlagen und chemischen Prinzipien der Peptidsynthese – erfreulicherweise hinreichend mechanistisch orientiert – vermittelt, wird von einem Einsteiger sicherlich als Herzstück des Buches empfunden. Didaktisch geschickt und fachgerecht aus dem großen methodischen Fundus ausgewählt wird hier essentielles Basiswissen vermittelt. Im Kapitel „Residue-specific considerations“ wird nicht nur der Seitenkettenschutz trifunktioneller Aminosäuren abgehandelt, vielmehr findet man hier auch Hinweise über taktische Besonderheiten bei Synthesen mit den unterschiedlichen Bausteinen. Auf eineinhalb Seiten wird auch die Verwendung von Enzymen in der Peptidsynthese besprochen.

Im zweiten und dritten Teil wird vom Autor an ausgewählten Beispielen gezeigt, daß die Strategie der Peptidsynthese äußerst diffizil ist und ein allgemein anwendbares Verfahren nicht existiert. Alle vorhandenen Varianten haben charakteristische Vor- und Nachteile, so daß letztlich experimentelle Erfahrungen und handwerkliches Geschick über den Syntheseerfolg entscheiden. Es wird auch nicht bestritten, daß die Merrifield-Methode entscheidend zum Fortschritt auf dem Peptid- und Proteingebiet beigetragen hat. Doch hinsichtlich übersteigter Erwartungen an diese Strategie wird nachdrücklich gewarnt, ironisch unterlegt durch ein Zitat eines Synthesizerprospektes („You don't have to be an expert to synthesize a peptide... Simply enter your sequence, ... push 'Start Synthesis', and walk away.“).

Insgesamt bietet das Buch eine kritische, aufgrund der Umfangsbeschränkung sehr kompakte, aber aktuelle Übersicht über die chemischen Prinzipien der Peptidsynthese. Das eine oder andere findet man zwangsläufig nicht, wie beispielsweise einen Hinweis über UNCAs bei der Besprechung der Leuchsschen Anhydride. Die zitierte Literatur nach den einzelnen Kapiteln und Abschnitten ist fachgerecht ausgewählt und findet eine sinnvolle Ergänzung im Anhang B, während im Anhang A die Abkürzungsvielfalt sehr übersichtlich erläutert wird. Der Index des Buches scheint mit hinreichend vielen Stichworten versehen, doch werden die inhärenten Möglichkeiten – wie bei fast allen Büchern – nicht voll ausgeschöpft.

Das Buch ist für den Einsteiger in die rein chemische Peptidsynthese ein wertvolles Hilfsmittel, es setzt aber zwangsläufig fundierte organisch-chemische Grundkenntnisse voraus. Was den Reiz des Buches ausmacht, merkt auch der Fachmann erst beim genauen Lesen: Es steckt eine Menge nützlicher Einzelheiten praktisch in allen Kapiteln.

Hans-Dieter Jakubke  
Fachbereich Biowissenschaften  
der Universität Leipzig

**Kirk/Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 1: A to Alkaloids. Vol. 2: Alkanolamines to Antibiotics (Glycopeptides).** 4. Auflage. (Reihenherausgeber: J. I. Kroschwitz). Herausgegeben von M. Howe-Grant. Wiley, Chichester. Vol. 1: 1991. XXII, 1087 S., geb. 135.00 £. – ISBN 0-471-52669-X; Vol. 2: 1992. XXVIII, 1018 S., geb. 135.00 £. – ISBN 0-471-52670-3

Im September 1991 begann der Verlag John Wiley & Sons, den „Kirk-Othmer“ neu herauszugeben. Die vierte Auflage dieser Standardenzyklopädie der Chemischen Technologie soll insgesamt 27 Bände umfassen (25 alphabetisch geordnete Bände, einen Ergänzungsband und ein Stichwortverzeichnis), d. h. einen Band mehr als die dritte Auflage. Bisher sind Band 1 und Band 2 erschienen. Die weiteren Bände sollen jeweils mit vierteljährlichem Abstand folgen. Das Gesamtwerk wird somit voraussichtlich Ende 1998 vorliegen.