

Wie man Stereoisomere massenspektrometrisch unterscheidet

Applications of Mass Spectrometry to Organic Stereochemistry. (Reihe: Methods in Stereochemical Analysis.) Herausgegeben von *J. S. Splitter* und *F. Tureček*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1994. 705 S., geb. 198.00 DM/125.00 \$. – ISBN 3-527-26525-2/0-89573-303-X

Nach etlichen über die Jahre verstreuten Reviewartikeln von Meyerson und Weitkamp (1968) über Green (1976, 1978) und Mandelbaum (1977, 1983) bis Tureček (1987) ist nun ein umfassendes Buch zum Thema Massenspektrometrie stereoisomerer Verbindungen erschienen. Zwanzig namhafte Autoren haben zu zweiundzwanzig Themen geschrieben, wobei sie die Literatur bis 1992 berücksichtigten. Die Lösung stereochemischer Probleme wird man sicher nicht für eine besondere Stärke der Massenspektrometrie halten, und dennoch gibt es eine überraschende Fülle von Beispielen, bei denen sich sterische Unterschiede deutlich in den Massenspektren abbilden. Das gilt selbst unter den Bedingungen der 70 eV-Elektronenstoßionisation und der dabei übertragenen hohen Überschussenergie von 2–10 eV. Die Chance, zwischen Stereoisomeren differenzieren zu können, wird naturgemäß größer, wenn man für eine möglichst geringe Anregung der Moleküle bei der Überführung in die Gasphase und beim Ionisationsprozeß sorgt. Entsprechende Änderungen der Meßbedingungen wie Abkühlen der Ionenquelle, „low-voltage“-Elektronenstoßionisation, aber auch alternative schonende Ionisationsverfahren wie Photo-, Feld- und Chemi-

sche Ionisation kann man hierzu einsetzen.

Nach einer kurzen Einführung in die massenspektrometrischen Techniken (Falik) folgen Kapitel über Ionenstrukturen und den Einfluß der Stereochemie auf die Spektren acyclischer Moleküle (Splitter). In weiteren Kapiteln wird das Verhalten stereoisomerer cyclischer Verbindungen vorgestellt (Eadon, Valente, Tureček, Grützmacher, Vékey, Mandelbaum, Groenewold, Gross). Bei diesen Verbindungen vermindert die Ringstruktur die Zahl der möglichen Konformere, und es besteht die Chance, daß durch diese Fixierung stereospezifische Umlagerungen ablaufen, die dann interpretierbare Unterschiede in den Massenspektren zur Folge haben. Anhand von Modellverbindungen werden die grundlegenden Effekte, unter anderem Enthalpieeffekt, „versteckte“ Stereochemie, Einfluß von Konformationsänderungen, sterische Zugänglichkeit von Wasserstoffatomen für Umlagerungen, Stabilisierung von Carbokationen durch Nachbargruppen, Retro-Diels-Alder-Fragmentierung sowie Beispiele für FIK (Feldionenkinetik)- und MIKE („mass analyzed ion kinetic energy release“)-Messungen ausführlich dargestellt.

Ein inhaltsreiches Kapitel über den Einsatz der Chemischen Ionisation (Winkler, Splitter) beschreibt das Verhalten *E,Z*-isomerer Olefine und, noch ausführlicher, das cyclischer Verbindungen. Durch die Wahl unterschiedlicher Reaktantgase bietet die CI-Methode Möglichkeiten, die spezifische Fragmentierung oder/und die Adduktbildung auf das zu untersuchende System zu optimieren. Der Untersuchung stereochemischer Effekte in einem Ionen-cyclotronresonanz-MS, einem Gerät, das sich zum Studium von Ion-Molekül-Reaktionen besonders eignet, ist ein eigenes Kapitel gewidmet (Houriet, Tureček). Diese Methode gibt Einblick in das Langzeitverhalten von Ionen. Es folgen Kapitel über das Verhalten stereoisomerer Naturstoffe wie Terpene und Terpenoide (Enzell, Dahlmann, Bielawski), Steroide (Tabet), Chinolizidin- und Indolalkaloide (Tamás) sowie Rotenoide (Kostova, Mollowa). Im umfangreichen Steroidbeitrag ist auch ein längerer Abschnitt über MS-

MS mit „linked-scan“-Methoden untergebracht. Weitere Artikel berichten über Organometallverbindungen (Nekrasov, Zagorewskii), Messungen von markierten Substanzen (Tureček) und Abschätzungen von Bildungsenthalpien (Splitter).

Der gebotene Stoff ist sehr umfassend und die Art der Darstellung gut, wenn auch stilistisch je nach Verfasser unterschiedlich. Häufig können die Autoren sich allerdings nicht zwischen Lehrbuchstil und Faktensammlung entscheiden. So findet man, besonders in den ersten Kapiteln, die gleichen grundlegenden Effekte mehrfach beschrieben. Weil zur Begründung des unterschiedlichen Verhaltens stereoisomerer Verbindungen jedoch nur wenige Argumente herangezogen werden, hätte mit einer konsequenten Trennung zwischen prinzipiellen Zusammenhängen und den substanzklassenorientierten Kapiteln mit entsprechenden Verweisen das Buch wesentlich gestrafft werden können. Die unvollständige Verzahnung der Kapitel zeigt sich auch an den seltenen Querweisen und daran, daß sich Hinweise auf die Grundlagenliteratur oft wiederholen.

Für den Praktiker hätte man sich gewünscht, daß im Kapitel über massenspektrometrische Techniken mehr Betonung auf spezielle Meßtechniken und ihre Eignung in Hinblick auf die Differenzierung von Stereoisomeren gelegt worden wäre. Kritische Bemerkungen an dieser Stelle zur Ermittlung und Reproduzierbarkeit von relativen Peakhöhen mit den einzelnen Gerätetypen und Methoden, auf der die Unterscheidung von Stereoisomeren beruht, wären sicher hilfreich. Der Einsatz von MS-MS-Techniken mit den zunehmend verbreiteten Tandemmassenspektrometern wird nur flüchtig erwähnt.

Das Buch ist gut ausgestattet und hat ein klares Schriftbild, was bei dem Umfang angenehm ist. Leider hat man darauf verzichtet, Formeln umzuzeichnen oder zumindest die Autoren auf eine einheitliche Darstellung zu verpflichten. So schwankt die Qualität der Formelbilder stark; oft fehlen Verbindungsnummern, und gelegentlich sind Textpassagen weit von der zugehörigen Illustration getrennt.

Die genannten Kritikpunkte sollen nicht darüber hinwegtäuschen, daß dieses

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an Dr. Ralf Baumann, Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-69451 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland, senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Buch durch seinen Umfang und die insgesamt gute Darstellung zu einem Standardwerk in diesem Fachgebiet werden wird. Aus diesem Grund sei dieses Buch allen Massenspektrometrikern empfohlen, die sich mit der Analyse organischer Verbindungen befassen, ebenso allen anderen, die sich über die Möglichkeiten der Analytik stereoisomerer Verbindungen informieren wollen.

Heinrich Luftmann
Organisch-chemisches Institut
der Universität Münster

Chemie der Heterocyclen. Von T. Eicher und S. Hauptmann. Thieme, Stuttgart, 1994. 504 S., Broschur 79.00 DM. – ISBN 3-13-135401-1

Innerhalb der chemischen Grundausbildung fristet die Chemie der Heterocyclen – im Gegensatz zur praktischen Bedeutung – ein recht stiefmütterliches Dasein. Häufig wird der Student darauf verwiesen, sich die fehlenden Kenntnisse durch Literaturstudium anzueignen. Nun besteht sicher kein grundsätzlicher Mangel an Heterocyclen-Literatur, es handelt sich dabei aber meist um spezialisierte Journale und Fortschrittsberichte oder um umfangreiche Nachschlagewerke. (Warum der „Houben-Weyl“ auf S. 493 nicht aufgeführt ist, ist unverständlich. Ein Hinweis auf die entsprechenden Kapitel der aktuellen Ergänzungsbände wäre sehr nützlich.) Ein neueres, deutschsprachiges Lehrbuch fehlte jedoch. Diese Lücke füllt nun erfreulicherweise das vorliegende Buch.

Das Buch ist konventionell aufgebaut: Nach zwei kurzen, einführenden Kapiteln, in denen Begriffe im Zusammenhang mit der Konstitution der Heterocyclen und die elementaren Regeln zur systematischen Nomenklatur erläutert sind, werden die wichtigsten Heterocyclen-Typen, geordnet nach Ringgröße, in sechs Kapiteln besprochen, wobei die fünf- und sechsgliedrigen Verbindungen entsprechend ihrer Bedeutung in der präparativen Organischen Chemie den größten Platz einnehmen (166 bzw. 234 Seiten).

Die Beschreibung der heterocyclischen Systeme ist jeweils in die fünf Abschnitte A (Struktur, physikalische und spektroskopische Eigenschaften), B (chemische Eigenschaften, Reaktionen), C (Synthesen), D (wichtige Einzelverbindungen) und E (Verwendung als Reagens) gegliedert. Dieser klare Aufbau führt dazu, daß – vor allem bei kürzeren Kapiteln – leicht der Eindruck einer „Aufzählung“ von Fakten entsteht.

In den Kapiteln 3 und 4 werden in knapper Form drei- und viergliedrige Heterocyclen besprochen (20 bzw. 13 Seiten). Obwohl die präparative Bedeutung dieser Ringsysteme keinesfalls an diejenige der fünf- und sechsgliedrigen heranreicht, ist der Umfang dieser Kapitel vergleichsweise bescheiden. Besonders fehlt ein Hinweis darauf, daß diese „kleinen Ringe“ eine ausgeprägte Tendenz zu Ringerweiterungen aufweisen. Ferner wird die wichtige Bildung von 1,3-Dipolen durch thermische oder photochemische Ringöffnung von Oxiranen und 2*H*-Azirinen nicht erwähnt.

Die Kapitel über fünf- und sechsgliedrige Heterocyclen sind sehr gut gelungen, umfassend und doch überschaubar gegliedert. Die ausgewählten Reaktionsbeispiele sind instruktiv, und es wird relativ breit auf Vorkommen, biologische Aktivität und Anwendungen der Verbindungen hingewiesen. Das Hauptgewicht liegt auf der Demonstration des Synthesepotentials der einzelnen heterocyclischen Systeme; Reaktionsmechanismen werden dagegen relativ knapp behandelt. So werden z.B. allein dem Pyridin 41 Seiten gewidmet (gegenüber Kap. 7 mit 17 Seiten für siebengliedrige Heterocyclen); hier erhält man tatsächlich eine Fülle wichtiger Informationen.

Deutlich zu knapp geraten ist dagegen Kapitel 8 über „Höhergliedrige Heterocyclen“. Es werden nur aromatische acht- und höhergliedrige Ringe erwähnt, im wesentlichen Heteroannulene und Tetrapyrrole. Dagegen fehlt jeder Hinweis auf gesättigte oder teilweise ungesättigte Heterocyclen mit acht und mehr Ringgliedern, zu denen z.B. so wichtige Stoffklassen wie Kronenether, Lactone, Lactame und cyclische Peptide gehören. Obwohl

mir bewußt ist, daß eine ausführliche Besprechung dieser Systeme den Rahmen eines jeden Lehrbuches sprengen würde, hätten diese höchst interessanten Verbindungen zumindest erwähnt werden müssen, und auch ein Hinweis auf die speziellen Probleme der Konformationen und Ringspannungen der „mittleren“ und „großen Ringe“ wäre angebracht gewesen.

Sehr nützlich finde ich die Zusammenfassungen allgemeiner Gesichtspunkte am Ende der meisten Kapitel, die häufigen Hinweise auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu offenkettigen Verbindungen und die Retrosynthese-Betrachtung vieler Ringsysteme vor der Besprechung einzelner Herstellungsmethoden (z.B. bei Chinolin und Isoxazol – hier befindet sich einer der wenigen störenden Fehler: Abb. 5.12 zeigt ein Nitron statt eines Nitroxids). Ebenfalls hilfreich ist die Angabe zumeist aktueller Literaturzitate, die einen guten Literatureinstieg ermöglichen.

Trotz der von den Autoren gewählten Beschränkung des Stoffes scheint mir das Buch für den fortgeschrittenen Studenten dazu geeignet, sich Grundkenntnisse der Heterocyclen-Chemie anzueignen und sich einen Überblick über dieses umfangreiche Teilgebiet der Organischen Chemie zu verschaffen. Überdies ist es auch als Einstiegsliteratur für den in der Industrie oder an der Hochschule tätigen Chemiker zu empfehlen. Es vermag aber – bei der fast unüberschaubaren Vielfalt der Chemie der Heterocyclen eine Selbstverständlichkeit – nicht alle Interessen zu befriedigen. Die Neugierde, mehr über einen Heterocyclen-Typ oder über eine Reaktion zu erfahren, wird aber sicher geweckt, und der Leser wird sich motiviert dem Studium der entsprechenden Spezialliteratur zuwenden. Ich halte das vorliegende Buch für wirklich empfehlenswert, das jedem Studierenden zugänglich sein sollte und auch in die persönliche Bibliothek jedes Chemikers gehört, der sich in Lehre und Forschung mit Heterocyclen beschäftigt.

Heinz Heimgartner
Organisch-chemisches Institut
der Universität Zürich (Schweiz)