



Reactive Intermediates

Dies ist ein Buch über eines der immer vielfältiger werdenden Anwendungsgebiete der „modernen“ Massenspektrometrie, nämlich über den Nachweis und die Charakterisierung reaktiver Zwischenprodukte chemischer Reaktionen in Lösung. Basis dafür bildet die Elektrospray-Ionisierung (ESI), die mittlerweile – acht Jahre nach der Vergabe des Nobelpreises an ihren Entwickler, Professor John Fenn – zu den fest etablierten Ionisierungsmethoden der angewandten Massenspektrometrie zählt. Bekanntermaßen lassen sich mit ESI-MS vor allem salzartige und polare (und oft „hochmassige“) Verbindungen direkt aus der Lösung in entsprechende gasförmige Ionen überführen und so identifizieren. Aufgrund der hohen Spezifität und niedrigen Nachweisgrenzen massenspektrometrischer Methoden ermöglicht dies auch den Nachweis und die Charakterisierung kurzlebiger Zwischenprodukte chemischer Reaktionen – trotz ihrer im Vergleich zu den stabilen Ausgangsverbindungen und Produkten oft um mehrere Größenordnungen geringeren Konzentrationen. Das vorliegende Buch fasst – meines Wissens zum ersten Mal – diese neue und sehr interessante Anwendung der Massenspektrometrie zur grundlegenden Untersuchung organisch-chemischer Reaktionen zusammen.

Eine Stärke des Buches ist die vergleichsweise breite Diskussion der Grundlagen der ESI-Massenspektrometrie. Dies geschieht in drei der insgesamt acht Kapitel: in einem guten Überblick über die ESI-Methodik und die Modellvorstellungen zum Mechanismus des ESI-Prozesses von P. Kebarle und U. H. Verkerk (Kapitel 1), einer kurzen, aber inhaltvollen Abhandlung über die historisch-methodische Entwicklung der Massenspektrometrie „von der Gasphase [zurück] in die Lösung“ von H. Chen (Kapitel 2) und einem etwas spezielleren Abschnitt über Aspekte der Untersuchung nichtkovalenter (bio)molekularer Erkennungsprozesse in Lösung mit ESI-MS von K. A. Schug (Kapitel 8). Zusätzlich werden vom Herausgeber in seinem eigenen Beitrag die unterschiedlichen Methoden zur Echtzeit-Untersuchung von Reaktionslösungen mithilfe von ESI-MS vorgestellt (Kapitel 5).

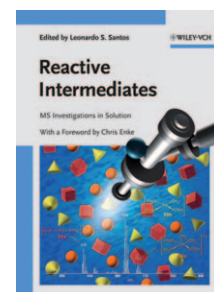
Das Hauptgewicht des Buches aber liegt auf der Gegenüberstellung massenspektrometrischer Befunde aus Untersuchungen der Reaktionslösungen ganz unterschiedlicher chemischer Reaktionen. F. M. Nachtigall und M. N. Eberlin berichten über die Morita-Baylis-Hillman-Reaktion, die α -Methylierung von Ketoestern, über Heck-, Suzuki- und Stille-Reaktionen, S_NAr - und andere Substi-

tutionsreaktionen sowie über Fenton-Reaktionen, die Biginelli-Reaktion zur Dihydropyrimidin-Synthese und andere Ringschlussreaktionen (Kapitel 3). Y. Guo et al. berichten über die Zwischenstufen, die bei verschiedenen palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen, radikalisationinduzierten Cycloadditionen und übergangsmetallkatalysierten Polymerisationen mit ESI-MS nachgewiesen wurden (Kapitel 4). L. S. Santos diskutiert im bei Weitem ausführlichsten (und vergleichsweise auch kritischen) Bericht neben vielen der bereits genannten Reaktionen auch verschiedene photoinitierte Prozesse, Epoxidierungen und andere oxidative Umsetzungen (von Coffein und Isopren) sowie Ziegler-Natta-Polymerisationen in unterschiedlichen Reaktionssystemen (Kapitel 5). A. Roglans und A. Pla-Quintana fokussieren ihren Beitrag auf die zahlreichen palladiumhaltigen Zwischenstufen, die bei Suzuki-Miyaura-, Mizoroki-Heck- und Stille-Reaktionen und verwandten Kreuzkupplungen sowie palladiumkatalysierten Polymerisationen mit ESI-Massenspektrometrie beobachtet wurden (Kapitel 7).

Alle diese Abhandlungen sind vom organisch-chemischen Standpunkt her betrachtet sehr facettenreich. Sie geben dem Leser anhand von mechanistischen Reaktionsschemata, Massenspektren und tabellarischen Daten konkrete Informationen über den experimentellen Nachweis zahlreicher Zwischenstufen, die die – zugegebenermaßen zuvor meist bekannten – Reaktionsmechanismen durch ihre Existenz bestätigen oder erhärten. Daher stellen die Kapitel des Buches in großen Teilen eine Sammlung massenspektrometrisch beobachteter ionischer Spezies dar, denen eine konkrete Rolle im Ablauf chemischer Reaktionen in Lösung zugewiesen werden kann.

Eine Diskussion darüber hinausgehender Untersuchungen – vor allem der strukturellen Charakterisierung der isolierten Ionen (durch Kollisionsexperimente, MSⁿ, insbesondere im Vergleich mit „authentischen Ionen“) und der Reaktivität gegenüber neutralen Partnern im Vakuum (durch Ion-Molekül-Reaktionen, IMR) – bleibt dagegen im Hintergrund. Erwähnung finden immerhin derartige Untersuchungen von J. O. Metzger et al. bei Radikalkettenreaktionen und bei der Ziegler-Natta-Polymerisation sowie die Arbeiten von P. Chen et al. über rutheniumkatalysierte Metathese-Reaktionen.

Ein ganz gezielter Beitrag zu einer solchen Thematik, nämlich zur ESI-massenspektrometrischen Erzeugung und Isolierung ausgewählter metallhaltiger Ionen im Vakuum und ihrer nachfolgenden „Demaskierung“ durch Kollisionsexperimente, ist das Kapitel 6 von R. A. J. O'Hair. Hier wird systematisch und exemplarisch beschrieben, wie reaktive metallische Zwischenstufen aus Vorläuferionen durch MS/MS- oder MS³-Experimente



Reactive Intermediates
MS Investigations in Solution. Herausgegeben von Leonardo S. Santos. Wiley-VCH, Weinheim 2010. 317 S., geb., 129.00 €, ISBN 978-3527323517

in der Gasphase erzeugt werden können. Im Unterschied zu den anderen Kapiteln liegt hier der Schwerpunkt also auf der Gasphasen-Chemie – allerdings ohne konkreten Bezug auf die in den anderen Kapiteln präsentierten reaktiven Zwischenstufen.

Einige wichtige Kritikpunkte sollten nicht verschwiegen werden: Das Buch enthält im Text, aber vor allem in den Schemata zahlreiche chemisch-formale und andere Fehler – und zwar bei weitem zu viele! Es sollte nicht vorkommen, dass wiederholt bei einem [(2-Phenylallyl)palladium]⁺-Komplex die Symbole „Pd“ und „Ph“ verwechselt werden. In einigen der Kapitel über das so genannte „Fishing“ reaktiver Zwischenstufen mithilfe von ESI-MS findet man regelrecht „Schwärme“ von Fehlern, und selbst die sorgfältig geschriebenen Kapitel sind nicht frei davon. Und dass im Vorwort des Herausgebers ein Nestor der Massenspektrometrie, R. G. Cooks, als beitragender Autor genannt wird, im Buch als solcher aber gar nicht auftaucht, ist doch sehr verwunderlich.

Das Buch ist stellenweise sehr weitschweifig und diffus geschrieben. Zwar lässt sich deutlich die Begeisterung einiger Autoren für ihre Thematik nachempfinden; Kürzungen wären jedoch allemal angebracht. Besonders bedenklich ist aber, dass in mehreren aufeinander folgenden Kapiteln ein und dieselben Reaktionen wiederholt diskutiert werden – ohne hierbei tiefere Einsichten zu vermitteln. Dies und die wirklich zahlreichen Fehler sollten in einer Neuauflage unbedingt vermieden werden!

Das Buch gibt zahlreiche Anregungen darüber, wie organisch-chemische Reaktionen hinsichtlich ihrer Mechanismen und Zwischenstufen mit ESI-Massenspektrometrie näher untersucht werden können. Für künftige Studien dieser Art stellt es sicher eine wertvolle Orientierungshilfe dar.

Dietmar Kuck

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld

DOI: 10.1002/ange.201002610