

## Von der Datenbank zur (spektroskopischen) Werkbank

---

Constanze Heller

---

*Institut für Rechtsmedizin der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Moorenstr. 5, D-40225 Düsseldorf*

### 1. Die Kieler Datensammlung

Eine ganze Reihe von Kollegen wird schon einmal kompetenten Rat in Kiel bei Peter Rösner eingeholt haben, wenn es darum ging, eine unbekannte Substanz zu identifizieren, die im Rahmen eines Betäubungsmittelfalles angefallen war und vielleicht sogar ein schönes Massenspektrum geliefert hatte, sich aber ansonsten allen Bemühungen einer Zuordnung entzog. Lassen sich über Strukturvermutungen via Fragmentierungsmuster hinaus keine sichere Informationen über die Identität erhalten, ist es ungemein hilfreich, auf die Ergebnisse langjähriger Erfahrung und fleißiger Dokumentation zurückgreifen zu können, sei es im persönlichen Gespräch oder aber in Form einer umfangreichen Vergleichsdatensammlung. Die Toxikologen wissen so etwas schon lange zu schätzen, indem sie routinemäßig u. a. die MS-Bibliothek von Pfleger/ Maurer/ Weber<sup>1)</sup> für ihre „großen Unbekannten“ nutzen.

So hat auch Peter Rösner inzwischen sein Wissen einer größeren Allgemeinheit zugänglich gemacht. Seine Massenspektrenbibliothek „Designer Drugs“, die die ungekürzten EI- und CI-Massenspektren aller neu in Europa aufgetretenen Designer-Drogen enthält (derzeit 630 Einträge) und in den gängigen Formaten wie z.B. NIST, JCAMP und HPJCAMP sowie Finnigan Standard Library Format verfügbar ist, lässt sich sehr einfach z. B. auf der HPChemStation installieren.

Diese Bibliothek stellt jedoch nur eine Auswahl der in Kiel gesammelten Daten dar. Ca. 300 für den illegalen Betäubungsmittelmarkt relevante Verbindungen wie illegale Drogen und Analoge, Nebenprodukte aus der Synthese, Streckmittel, Toxine und zum Teil auch ihre Abbauprodukte sowie Acetyl- bzw. Trimethylsilylderivate und eventuelle Artefakte (insgesamt 1137 Einträge) sind in der Datenbank „Structural Data of Compounds Under Control“ enthalten. Die dort zum großen Teil auch mit ihren Massenspektren (EI) vertretenen Substanzen können mit Hilfe von Suchfunktionen einzeln gesucht werden. Im Gegensatz zu den „Designer Drugs“ liegen die Daten hier allerdings im Chemograph-Format vor und können nur ausgelesen werden, wenn das zugrundeliegende Programm Chemograph Plus<sup>2)</sup> geladen ist.

### 2. Chemograph Plus 6.2

Auch dieses Programm entstammt der Kieler Werkstatt. Es handelt sich dabei um ein Formelzeichenprogramm, das gleichzeitig in der Lage ist, über eine interne Datenbank spektroskopische Daten (MS, IR, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR) zu verwalten.

Von den reinen Formelzeichenprogrammen, die teilweise auch kostenlos im Internet erhältlich sind, unterscheidet sich Chemograph Plus insbesondere durch die zusätzliche Fähigkeit, Spektren unterschiedlicher Herkunft einzulesen, diese graphisch zu bearbeiten sowie in verschiedenen Formaten zu exportieren und per OLE mit anderen Programmen wie z.B. WinWord zu verknüpfen. Spektrensimulation o.ä. bleibt aufwendigeren Programmpaketen wie z.B. ChemDraw vorbehalten, die sich allerdings auch preislich von Chemograph Plus unterscheiden und für die einzelnen spektroskopischen Methoden separate Module bereitstellen.

Bei Chemograph Plus können MS-, IR- und NMR-Spektren im gleichen Programm bearbeitet und auch für Präsentationszwecke aufbereitet werden. Dazu kommt noch die Möglichkeit, 3D-Graphiken zu erstellen, sofern man über die entsprechenden kristallographischen Daten verfügt, und diese in einfache Animationen umzusetzen.

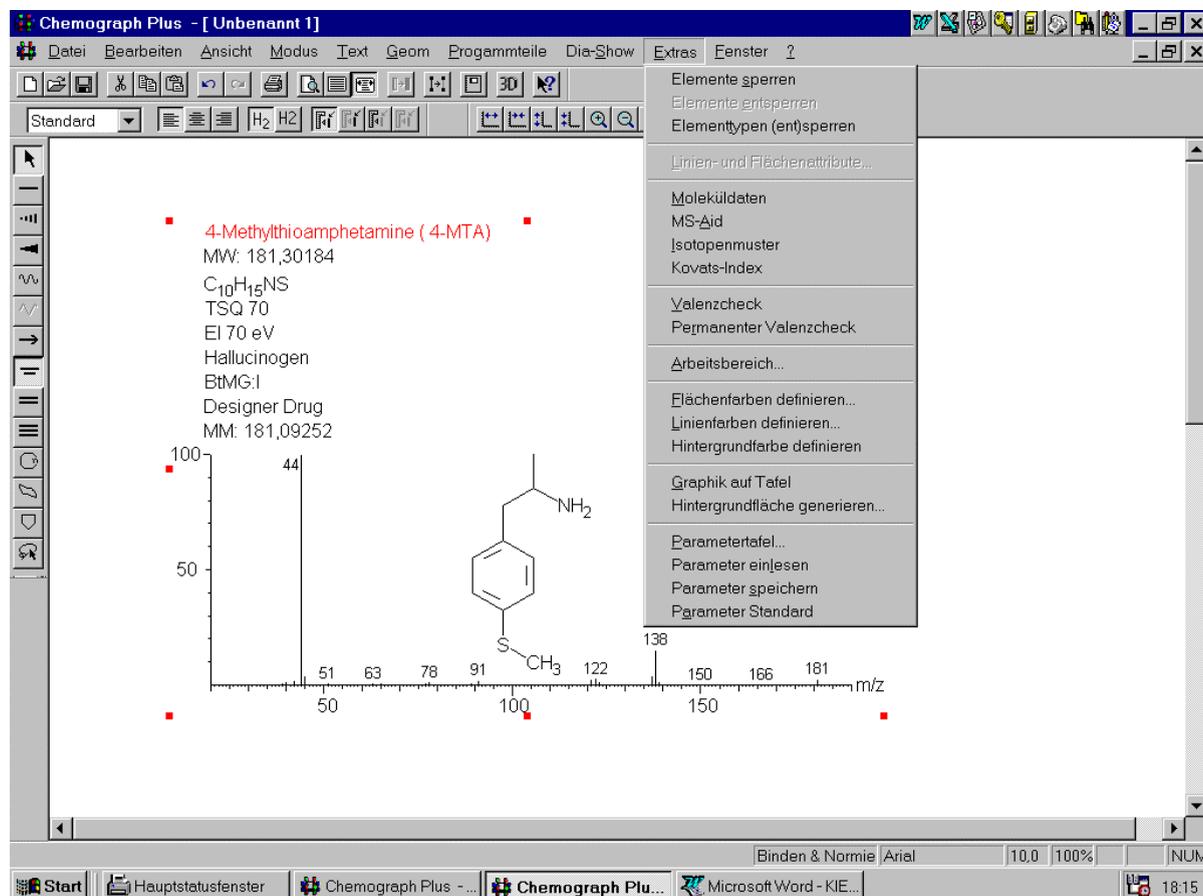


Abb. 1 : „Structural Data of Compounds Under Control“ auf der Chemograph Plus-Oberfläche: Das Massenspektrum aus dem Bibliothekseintrag kann im 2D-Modus bearbeitet werden (hier: 4-Methylthioamphetamin). (Stand: 12.12.2001)

So lassen sich beispielsweise MS-Spektren in den gängigen Formaten NIST und JCAMP sowie den spezifischen MS-Formaten der Firmen Finnigan (Thermoquest) und HP (Agilent) einlesen und verarbeiten. Zur Bearbeitung sind allerdings mindestens Grundkenntnisse der in den gängigen Graphikprogrammen angewandten Philosophie notwendig. Da die Dokumentation von Chemograph Plus im wesentlichen über die integrierte Hilfefunktion zugänglich ist und wichtige Informationen sich dem Benutzer teilweise erst im Laufe der Beschäftigung mit dem Programm erschließen, sollte sich der Anfänger zunächst einigen Zeitvorlauf genehmigen, um damit vertraut zu werden.

In Kiel wird zwar gerne weitergeholfen, wenn der Wald vor Bäumen nicht mehr sichtbar ist oder man sich tatsächlich auf dem Holzweg befindet. Leider gelangt man aber zumindest am Anfang relativ häufig auf den Holzweg, weil einige Funktionen nicht wie erwartet einsetzbar, nicht oder unklar dokumentiert oder sogar unbrauchbar sind. Beispielsweise sollte man sich nicht auf den Export einer Graphik nach WinWord über das entsprechend lautende Angebot oder über die Clipboard-Funktion versteifen. Dies misslingt, da die Markierungspunkte in diesem Fall mit übertragen werden. Einzig gangbarer Weg ist in diesem Fall tatsächlich der von den Autoren empfohlene über OLE. Alle anderen Angebote sind Sonderwege ausschließlich für Programme älterer Genese ohne OLE-Möglichkeit. (Wie mir Herr Rösner mitteilte, werden sie in Zukunft wegfallen). Ähnliches gilt auch für andere Stellen, an denen zugunsten

des äußeren Eindrucks kleinere „Versäuberungen“ angebracht wären, auch wenn sie (wie z.B. „Edit-1H-NMR-Spectrum“) den Fachmann nicht unbedingt aus dem inneren Gleichgewicht bringen werden. Außerdem sollte man solche reinen Graphik-Werkzeuge wie z.B. Gruppierung/Degruppierung tunlichst nicht oder nur in Sonderfällen einsetzen. Von daher fänden wir auch eine „Kindersicherung“ in Form entsprechender deutlicher Hinweise in der Hilfe bzw. in der Dokumentation auf zwar angebotene, aber möglicherweise zu Fehlbedienungen führende Funktionen wünschenswert, da nicht alle potentiellen Nutzer mit sämtlichen Feinheiten vertraut sein werden. (Ein solcher Hinweis wäre etwa, dass es anfangs einfacher und sicherer und manchmal der einzige mögliche Weg ist, z.B. die Skalierung nur schrittweise mit dem entsprechenden Icon zu verändern oder mit einem einzugebenden Vergrößerungsfaktor zu arbeiten). Dann nämlich wird die Freude ungetrübt bleiben, wenn man sich tatsächlich auch mit Einzelheiten des Spektrums befassen kann und auf diese Weise die Annehmlichkeiten zu schätzen lernt, die das zugrundeliegende Datenbanksystem bietet, indem es jederzeit die vollständige zugehörige Datenmenge zur Verfügung stellt.

So sind z.B. für den Massenspektroskopiker diverse recht hilfreiche Werkzeuge vorhanden wie etwa Molekulargewichtsberechnung und Erstellung des Isotopenmusters auch von Fragmenten, die sich leicht aus der Formelgraphik herausschneiden lassen. Allerdings sollte man dazu auch wissen, dass für die Darstellung des Isotopenmusters die vollständig markierte Graphik im 2D-Format vorliegen muss. Nur in diesem Format ist der Zugriff auf die unterlegten Daten möglich. Jede Massenzahl oder Intensität kann dann abgefragt werden, die Skalierung wird tatsächlich linear verändert, und anderes mehr. Dies gilt analog auch für die anderen spektroskopischen Methoden wie NMR und IR: Die gesamte Messdatenmenge ist verfügbar, so dass z.B. NMR-Peaks ohne weiteres integriert werden können.

Dass mehrere Graphiken sich auch in einer Bibliothek zusammenfassen lassen (die sich nicht nur im Datenformat (mit der Extension .lib) von den Formelgraphiken (.fo) unterscheidet, als die auch die Spektren aufgefasst werden), eröffnet weitere Möglichkeiten. Mehrere Spektren können zusammen mit integrierter weiterer Information (Text, Struktur) auch neben separaten Strukturformeln ebenfalls als Bibliothek abgelegt und dann durchsucht werden.

Bei der uns vorliegenden Ausgabe 2000 der „Structural Data of Compounds under Control“ können Verbindungen mit ihren Strukturen und, soweit vorhanden, ihren Massenspektren über den Namen, das Molekulargewicht, die CAS-Nr. oder andere ggf. bekannte Kriterien per Item search gesucht werden. Sollen unbekannte Verbindungen zugeordnet werden, kann man über das Massenspektrum eine Fragmentsuche starten, die in der Regel ordentliche Vorschläge liefert (über Intensität und Fehlertoleranz ist das Suchergebnis noch einzuengen oder zu erweitern). Teilweise werden auch Verbindungen, für die zwar kein Spektrum vorliegt, die aber ein ähnliches Molekulargewicht haben, angezeigt. Die Möglichkeit einer Clipboard-Suche über das eingelesene unbekannte Spektrum dagegen stellt hohe Ansprüche an die Ähnlichkeit, so dass diese Funktion wohl nur für Spektren geeignet ist, die unter absolut gleichen Messbedingungen aufgenommen wurden.

### 3. Fazit

Insgesamt stellt Chemograph Plus dem Spektroskopiker eine ordentlich ausgerüstete Werkzeugkiste<sup>3)</sup> zur Verfügung, der man anmerkt, dass sie unter der langjährigen Erfahrung von Praktikern allmählich gefüllt wurde. Fast wie bei einem Schweizer Offiziersmesser gibt es für eine Vielzahl von (spektroskopischen) Wünschen auch ein Werkzeug, allerdings reicht nicht in jedem Fall das Aufklappen allein, um es einsetzen zu können. (Nebenbei: Auch mit dem Schweizermesser kann man sich in die Finger schneiden, womit sein Wert allerdings kaum in Frage gestellt werden würde). So lassen sich mit etwas Übung und Geduld - und Kenntnis dessen, was möglich ist - mit Chemograph Plus sehr gute graphische Ergebnisse erhalten, wie auch die Druckerzeugnisse der Rösnerschen Arbeitsgruppe beweisen<sup>4)</sup>. Wird diese Werk-

zeugkiste schließlich mit dem Datenbestand der „Structural Data of Compounds Under Control“ aufgerüstet, entsteht eine gut ausgestattete Werkbank, an der eigenes Spektrenmaterial nicht nur zur Dokumentation und griffbereit zum Abruf aufbereitet, sondern auch zur Identifizierung unbekannter Substanzen mit einer umfangreichen Spektrensammlung (MS, IR, NMR) verglichen werden kann.

#### 4. Literatur und Hinweise zu Chemograph Plus und zu den Spektrensammlungen

- <sup>1)</sup> K. Pflieger, H. H. Maurer, A. Weber, „Mass Spectral and GC Data of Drugs, Poisons, Pesticides, Pollutants and their Metabolites“, 2. revised and enlarged edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2000
- <sup>2)</sup> O. Köppler, Nachrichten aus der Chemie 49, (2001) 172-174
- <sup>3)</sup> Chemograph Plus wird in zwei Versionen angeboten. Die Professional-Version ist gegenüber der Standard-Version mit zusätzlichen Funktionen zur Bearbeitung der Bibliothekseinträge ausgerüstet (im wesentlichen sind das Sortierungs-, Index-, Extraktions-, Normierungs- und Layoutroutinen).
- <sup>4)</sup> Die Spektrenabbildungen sind (gegen Selbstkostenerstattung) auch als Druck erhältlich:
  - P. Rösner, G. Fritschi, Th. Junge, S. Stobbe: „Structural Data, MS and IR Spectra of Drugs and Designer Drugs“ - Structural Data of Compounds under Control, Part 1 and 2 (2000)
  - P. Rösner, U. Girreser, Th. Junge, G. Fritschi: „<sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR-Spectra of Drugs and Designer Drugs“ - Structural Data of Compounds under Control, Part 3 (2001)
  - P. Rösner, M. Weber, R. Strömmer, Th. Junge: „MS Spectra of Chemical Warfare Agents and Explosives“ - Structural Data of Compounds under Control, Part 4 (2001)
  - P. Rösner, Th. Junge: „Daughter Ion Spectra of Low Mass Parent Ions“ (2001)

Anfragen an: Dr. P. Rösner, Posener Str. 18, D-24161 Altenholz-Stift (e-mail: p.roesner@t-online.de)

---

**Systemvoraussetzungen:** Handelsüblicher PC (<sup>3</sup> 500 MHz), mindestens 64 MB RAM, 10 MB Harddisk. (Falls die Bearbeitung von NMR-Spektrensammlungen erwünscht ist, sollte es eher ein 1GHz-Rechner sein, mit möglichst viel Arbeitsspeicher (<sup>3</sup> 1 GB RAM) und einer schnellen Festplatte). Windows 95/98/ME oder Windows NT/2000.

**Preise:** Chemograph Plus 6.2 (1 CD-ROM, 1 Handbuch): Vollversion € 350,- (Studentenversion € 175,-), Professional Version: auf Anfrage

CD „Designer Drugs“ (MS-Daten im NIST- und JCAMP-Format und in herstellerspezifischen Formaten) € 200,-

CD „Structural Data of Compounds Under Control“ (für Chemograph Plus) € 500,-

CD „Structural Data of Compounds Under Control“ in Verbindung mit der Vollversion Chemograph Plus 6.2 € 650,- (Sonderpreis für GTFCh-Mitglieder)

**Vertrieb:** DigiLab Software GmbH, Dörpstraat 59a, D-24229 Scharnhagen,  
Tel. 04308/182704, Fax 04308/182705, [www.chemograph.de](http://www.chemograph.de),  
e-mail: [Info@chemograph.de](mailto:Info@chemograph.de)

---