

10,11-Dihydro-dibenzo[*a,d*]cyclohepten ($pK_a = 31$)^[6a] und Xanthen ($pK_a = 27$)^[6c] wurden innerhalb von 20 bzw. 3 h in Gegenwart von 10 Mol-% TBA-HSO₄ und 63% NaOD/D₂O (fest) an der sauren Position quantitativ deuteriert. Unter ähnlichen Bedingungen wurden die Protonen von 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol ($pK_a = 31.5$)^[6d] zu wenigstens 80% gegen Deuterium ausgetauscht (¹H-NMR, CI-MS).

Ein Versuch, Triphenylmethan ($pK_a = 31.5$)^[6a] in Chlorbenzol zu deuterieren, ergab überraschend mit 10% TBA-HSO₄ bei Raumtemperatur in 24 h nur 25% Deuteriumtausch; mit 20 Mol-% Methyltriocetylammmoniumhydrogensulfat bei 75°C betrug der Deuteriumtausch 70%, wobei die Reaktion nach 2 h aufhört, weil sich der Katalysator zersetzt. In Gegenwart von Tetraoctylammoniumbromid wurde keine Reaktion beobachtet; anscheinend unterdrückt Br[⊖] die Extraktion von OH[⊖] soweit, daß eine signifikante Deprotonierung des sterisch gehinderten Substrats unterbleibt. – Chlorbenzol erwies sich als geeignetes Solvens für die Deuterierung von Diphenylmethan.

Somit dürfte es sich lohnen, nicht zugängliche quartäre Ammoniumsalze mit hydrophilem Gegenion (z. B.

NR₄HSO₄) in Form der Salze NR₄X und z. B. TBA-HSO₄ als Katalysator für PTC/OH[⊖]-Reaktionen anzuwenden, die starke Basen erfordern.

Eingegangen am 15. September,
in veränderter Fassung am 10. November 1983 [Z 550]

- [1] C. Starks, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 195.
- [2] I. Willner, M. Halpern, M. Rabinovitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 155.
- [3] W. Spillane, P. Kavanagh, F. Young, H. J.-M. Dou, J. Metzger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1981, 1763.
- [4] Deprotonierung mit Kronenether siehe E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow: *Phase Transfer Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [5] M. Halpern, Y. Sasson, M. Rabinovitz, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1022.
- [6] a) A. Streitwieser Jr., J. Murdoch, G. Hafelinger, C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4248; b) K. Bowden, R. Cook, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 1407; c) D. J. Cram: *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965; d) A. Streitwieser Jr., P. Scannon, H. Niemeyer, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7936; e) es sollte berücksichtigt werden, daß pK_a-Werte stark vom Solvens und von der Base abhängen: W. S. Matthews, J. E. Bares, J. E. Bartmess, F. G. Bordwell, F. J. Cornforth, G. E. Drucker, Z. Margolin, R. J. McCallum, G. J. McCollum, N. R. Vanier, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7006.

NEUE BÜCHER

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Herausgegeben von E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley †, W. M. Weigert † und E. Weise. Verlag Chemie, Weinheim 1982. 4. Aufl. Band 22: Stähle bis Textilfärberei. XIV, 716 S., geb. DM 545.00.

Wie seine Vorgänger enthält auch der jetzt vorliegende 22. Band des Ullmanns^[1] eine große Zahl von Stichwörtern, die für jeden Chemiker interessant sind. Ein Beispiel für die übersichtliche und umfassende Art der Darstellung, die trotz der gebotenen Informationsfülle verständlich und gut lesbar ist, bietet das Stichwort „Tenside“ (61 S.). Nach zwei einleitenden Abschnitten über Grenzflächenphänomene und die historische Entwicklung werden gemeinsame Eigenschaften von wässrigen Tensid-Lösungen und deren Zusammenhang mit der Konstitution beschrieben. Anschließend werden die Gruppen der Tenside behandelt, und zwar vor allem hinsichtlich Eigenschaften und Herstellungsverfahren. Danach folgen Abschnitte über Analytik, Gebrauchswertbestimmung, Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung. Den Abschluß bildet der Abschnitt „Tenside in der Umwelt“. Von den 215 Literaturzitaten sind übrigens acht aus dem Jahre 1982, ein Hinweis auf die Aktualität der Darstellung.

Die Stichwörter des Bandes kommen aus dem gesamten Spektrum der Angewandten Chemie. Es seien genannt aus der Anorganischen Chemie: Strontium, Tantal und Tellur und deren Verbindungen, Stickstoff; aus der Organischen Chemie: Styrol, Terephthalsäure, Terpene; aus dem Bereich der Werkstoffe: Stähle (164 S.), Steingut; aus der Anwendungstechnik: Textildruck (69 S.) und Textilfärberei (82 S.); aus der Lebensmitteltechnologie: Süßstoffe, Tee; Stichwörter zu speziellen Problemen der Angewandten Chemie: Strahlenchemie (33 S.), Supraleitung (13 S.); aus dem Bereich der natürlichen Rohstoffe und der davon abgeleiteten Produkte: Stärke (44 S.), Teer und Pech (36 S.), Tallöl sowie Tabak und Tabakwaren (18 S.). Im letztge-

nannten Beitrag erfährt man beispielsweise, daß die Tabakpflanze oft als Bioindikator verwendet wird. Etwas später heißt es dann: „Pflanzenverfügbare Schwermetalle wie Blei und Cadmium aus Müllkompost- oder Klärschlammdüngungen werden von der Tabakpflanze aufgenommen und in den Blättern abgelagert“. Sicherlich werden sich Gewohnheitsraucher davon ebenso wenig beeindrucken lassen wie vom Abschnitt „Toxikologie des Tabakrauches“, heißt es dort doch am Ende hoffnungsvoll, „daß sich in Zukunft die Mortalitätsverhältnisse (Raucher/Nichtraucher) günstiger gestalten werden“ (unter anderem durch Veränderungen der Zigaretten in den letzten 20 Jahren, z. B. Halbierung des Kondensat- und Nicotingehalts).

Als Gesamteindruck bleibt nur noch festzustellen, daß auch dieser Band die bekannte „Ullmann“-Qualität hinsichtlich Inhalt und Ausstattung aufweist.

Ulfert Onken [NB 611]
Abteilung Chemietechnik
der Universität Dortmund

Methods of Enzymatic Analysis. Bd. 1: Fundamentals. Herausgegeben von H. U. Bergmeyer, J. Bergmeyer und M. Grasse. 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1983. XXIV, 574 S., geb. DM 170.00 (Subskriptionspreis bis 30. Juni 1984), danach DM 198.00.

Der erste Schritt einer jeden enzymatischen Analyse war in den vergangenen zwanzig Jahren der Griff zum „Bergmeyer“. Die nächsten Jahre werden da nicht anders sein: Die Publikation der auf den neuesten Stand gebrachten und erweiterten dritten Auflage von Hans Ulrich Bergmeyers „Methods of Enzymatic Analysis“ wurde gerade begonnen, und dieses Werk verspricht genau wie frühere Auflagen ein unentbehrliches Nachschlagewerk für alle Enzymologen zu werden.

Das wachsende Interesse an der enzymatischen Analyse und ihre zunehmende Bedeutung spiegeln sich im Umfang dieses Werks wider: In der ersten Auflage (1963) hatte der

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 95 (1983) 254.

„Bergmeyer“ nur einen Band, die zweite Auflage (1974) bestand aus vier Bänden, und die dritte Auflage ist auf zehn Bände projektiert. Band 1 ist gerade erschienen, das Gesamtwerk soll Ende 1986 komplett sein.

Das in der dritten Auflage behandelte Gebiet ist wesentlich umfangreicher als das der beiden vorhergehenden Auflagen. Es wird beträchtlich mehr Hintergrundinformation gegeben; einige der in der vorigen Auflage im ersten Band behandelten Themen sind daher auf spätere Bände verschoben worden. Die Einleitung – das erste der drei Kapitel von Band 1 – enthält fünf Abschnitte über Nomenklatur und Einheiten, Verlässlichkeit von Laboratoriumsergebnissen und Praktikabilität von Arbeitsvorschriften, Standardisierung, Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen sowie den gegenwärtigen Stand und die zukünftige Entwicklung der enzymatischen Analyse. In der 2. Auflage hatte die Einleitung die breite Anwendbarkeit der enzymatischen Analyse betont; der vorliegende Band setzt voraus, daß der Leser von der Bedeutung der Materie überzeugt ist, so daß allgemeine Grundlagen und Informationen für das breite Spektrum der heute praktizierten enzymatischen Analysen gegeben werden. Einige von Bergmeyer besonders hervorgehobene Punkte – Bergmeyer ist sowohl Hauptherausgeber des Gesamtwerks als auch Autor vieler Beiträge dieses ersten Bandes – sind die Notwendigkeit, Einheiten und Nomenklatur in der Enzymologie zu vereinheitlichen, Wirtschaftlichkeitserwägungen (es ist interessant, daß die Kosten des Enzyms bei den meisten Analysen nur 2% der Gesamtkosten ausmachen) und die einzigartigen Vorteile der enzymatischen Analyse (hohe Spezifität und Selektivität selbst in komplizierten Mischungen).

Das zweite Kapitel „Theoretical Considerations“ ist in sieben Abschnitte untergliedert: Reaktionskinetik, Bestimmung von Michaelis-Konstanten und Inhibitorkonstanten, Bestimmung der katalytischen Aktivität von Enzymen, Bestimmung von Metabolitkonzentrationen mit Endpunktmethoden und mit kinetischen Methoden, Chemie von Indikatorreaktionen im sichtbaren Bereich und Prinzipien des enzymverknüpften Immunoassays. Dies Kapitel enthält eine Fülle praktischer Informationen über Präzision und Verlässlichkeit enzymatischer Methoden sowie allgemeine Hinweise, die zur Entwicklung genauer analytischer Methoden notwendig sind. Die enzymatische Analyse erfordert die Optimierung vieler Variablen (z. B. von Substratkonzentration, pH-Wert, Temperatur, Inhibitor, Aktivator etc.). Dies Kapitel ermöglicht es, mit allen diesen Variablen in einem bestimmten System fachmännisch umzugehen. Auch die spezifischen Charakteristika immobilisierter Enzyme werden diskutiert: Beschränkungen der Diffusion, Veränderungen der Mikroumgebung und apparte versus intrinsische kinetische Parameter von Enzymen. Neu aufgenommen sind die Abschnitte über Visualisierung enzymatischer Reaktionen durch Verknüpfung mit Indikatoren, die im sichtbaren Bereich Farbänderungen zeigen, und über die Prinzipien der enzymverknüpften Immunoassays.

Enzymatische Assays, direkte oder indirekte, messen Substratverbrauch oder Produktbildung. Das größte und letzte Kapitel von Band 1, „Techniques of Measurement, Instrumentation“, besteht aus neun Abschnitten, von denen die meisten Grundlagen und Anwendungen verschiedener Meßtechniken beschreiben. Praktisch alle diese Abschnitte sind neu oder grundlegend überarbeitet und erweitert. Die einzelnen Abschnitte behandeln Volumenmessungen, Photometrie, Nephelometrie, Turbidimetrie, Reflexionsphotometrie, Fluorimetrie, Luminometrie und andere Meßtechniken, Mechanisierung und Automatisierung der enzymatischen Analyse, Mikrotechniken und Verwendung

von Radiobiochemikalien. Da sich die Kenntnisse von Wissenschaftlern und Laboranten – beide benutzen die enzymatische Analyse – sehr unterscheiden, ist die Zusammenstellung der Grundprinzipien aller verwendeten Techniken sehr nützlich; obendrein wird so der Zugang zum Gesamtwerk wesentlich erleichtert.

Band 1 dieses neuen „Bergmeyer“ ist ein klar geschriebenes, mit Zitaten reichlich ausgestattetes (1300 Zitate) Werk; es erläutert die Grundprinzipien und bietet die notwendige Hintergrundinformation. Es enthält keine detaillierten Daten und Arbeitsvorschriften, die man in der täglichen Laboratoriumspraxis benötigt; dies wird in den folgenden Bänden geboten. Für das Gesamtwerk ist Band 1 Grundlage und Einführung zugleich. Das Buch ist jedem wärmstens zu empfehlen, der mit enzymatischen Analysen befaßt ist. Das Gesamtwerk wird für jedes Enzymologie-Laboratorium von unschätzbarem Wert sein.

George M. Whitesides [NB 612]
Harvard University, Cambridge, USA

Atomspektrometrische Spurenanalytik. Herausgegeben von B. Welz. Verlag Chemie, Weinheim 1982. XVI, 564 S., br. DM 148.00.

In diesem Tagungsbericht sind 55 überarbeitete Beiträge wiedergegeben, die anlässlich des 1. Kolloquiums über „Spurenanalytik mit Atomspektrometrie“ in Konstanz vom 7.–9. April 1981 präsentiert worden sind.

Die ständig noch wachsende Bedeutung einer möglichst zuverlässigen Bestimmung sehr niedriger und niedrigster Elementgehalte (ng/g- bzw. pg/g-Bereich) in vielen Bereichen der Geo-, Bio- und Werkstoffwissenschaften und der Medizin sowie zur Umweltkontrolle macht einen vermehrten, engen, interdisziplinären Erfahrungsaustausch über die heute verfügbaren methodischen Möglichkeiten, ihre Probleme und Grenzen erforderlich. Dieser Aufgabe wurden die Tagung und das aus ihr resultierende Buch in beachtenswerter Weise gerecht. Entgegen der üblichen Organisationsform einer Tagung durch eine wissenschaftliche Institution ging hier die Initiative von einem Angehörigen einer Gerätetherstellerfirma (Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen) aus. Vielleicht ist es gerade dieser ungewohnten, pragmatischen Vorgehensweise zuzuschreiben, daß eine wertvolle Bestandsaufnahme der realen Problemsituation der Spurenanalyse der Elemente zustande kam. Dabei wurden die wesentlichen heute angewendeten atomspektrometrischen Bestimmungsmethoden wie die Atomabsorptionsspektrometrie für die Einzelementbestimmung und die optische Emissionsspektrometrie mit Hochfrequenzplasmananregung (ICP-AES) für die Multielementbestimmung in ihrer Leistungsfähigkeit, aber auch in ihren Grenzen – überwiegend aus der Sicht des Anwenders – betrachtet. So sind die meisten Beiträge praxisnahen Problemlösungen gewidmet. Bei den Probenarten liegt der Schwerpunkt auf biogenen Materialien und Wasser. Während sich in der Spurenelementskala Häufungen vor allem bei den „Dauerbrennern“ Hg, Cd, Pb, Tl, Se und As ergeben, deren Motivation zur Bestimmung und einzuschlagende analytische Strategien relativ uniform sind, bringen einige speziellere Themen zur Spurenanalytik von Si, As, Sn, Organozinnverbindungen, gasförmigen Alkybleiverbindungen sowie der Lanthanoiden und Actinoiden etwas Abwechslung.

Man ist immer noch weit entfernt von universellen und zugleich zuverlässigen und nachweisstarken instrumentellen Methoden, die eine Direktanalyse von Feststoffproben ermöglichen. Den Aufschluß- und Trennmethoden, die der eigentlichen Bestimmung vorzuschalten sind, kommt somit