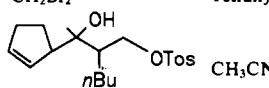


Tabelle 1. Synthese der Azide 3 aus den Edukten 2 und dem Polymer 1 bei 20°C.

R-X 2	Lösungsmittel	t [a]	Umsatz (Ausbeute) [%] [b]	
a <i>n</i> -C ₄ H ₉ -Br	CH ₃ CN	3 h	100	
<i>n</i> -C ₄ H ₉ -I	CH ₃ CN	1 h	100	
<i>n</i> -C ₄ H ₉ -OTos	CH ₃ CN	24 h	100	
<i>n</i> -C ₄ H ₉ -Cl	CH ₃ CN	>7 d	100	
b <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ -Br	Ether	4 d	100 (71)	
c Cyclohexyl-Br	Ether	11 d	94	
d PhCH ₂ -Cl	CH ₂ Cl ₂	2 h	98 (91)	
	PhCH ₂ -Br	CH ₂ Cl ₂	1 h	100
e <i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ CH ₂ -Br	CH ₂ Cl ₂	2 h	100 (93) [c]	
f Ph-CO-CH ₂ -Br	CH ₂ Cl ₂	1 h	100	
g EtO-CO-CH ₂ -Cl	CH ₃ CN	2 h	100	
h PhCH ₂ O-CO-Cl	Ether	24 h	95	
i C ₆ H ₄ (CH ₂ -Br) ₂ - <i>o</i>)	CH ₃ CN	16 h	100 [d]	
j Br-(CH ₂) ₄ -Br	CH ₃ CN	24 h	100	
k CH ₂ Br ₂	Tetrahydrofuran	16 d	60	
				
1	CH ₃ CN	3 d	100	

[a] Reaktionszeit. [b] Alle Azide wurden durch IR- und NMR-Spektren und in vielen Fällen auch durch Massenspektren identifiziert. 100% Umsatz wurde durch Abwesenheit des Edukts 2 und ausschließliche Anwesenheit des Produkts 3 (GC, DC) angezeigt. Es wird angenommen, daß ein Teil davon am Polymer 1 adsorbiert bleibt; dies erklärt, daß die Ausbeuten zum Teil geringer als der Umsatz sind. [c] Umgesetzt wird nur das benzylische Br-Atom. [d] Die Ausbeute eines Dimethylacetylendicarboxylat-Addukts von 3i betrug 90%.

z. B. in Acetonitril und Dimethylformamid (Tabelle 2); sie sind besonders zu empfehlen, wenn das Lösungsmittel nicht entfernt werden muß.

Tabelle 2. Relative Umwandlungsgeschwindigkeit von *n*-Hexylbromid 2b mit dem Polymer 1 in *n*-Hexylazid 3b (nach 4 h in verschiedenen Lösungsmitteln; bestimmt durch GC).

Lösungsmittel	Umwandl. [%]	Lösungsmittel	Umwandl. [%]
Toluol	23	Diethylether	54
Chloroform	26	Aceton	82
Methanol	32	Acetonitril	>95
Tetrahydrofuran	38	Dimethylformamid	>95
Pentan	52		

Zum Vergleich mit anderen Methoden: Butylbromid 2a mußte zur Umwandlung in Butylazid 3a (das durch Destillation gereinigt wurde) in Gegenwart von Methyltriocetylammmoniumchlorid/NaN₃ unter Phasentransfer-Bedingungen^[4] 3 h auf 100°C erhitzt werden. Mit 1 wird Butylbromid 2a oder sogar das langsamer reagierende Hexylbromid 2b dagegen bei 20°C in 3 h (Lösungsmittel Acetonitril) oder in 24 h (Lösungsmittel Dichlormethan) zum Azid 3a bzw. 3b umgesetzt.

Bemerkenswerterweise ließ sich mit dieser Methode Dibrommethan 2k oder – langsamer – Dichlormethan in Diazidomethan 3k, eine explosive Substanz, umwandeln^[7]. Dichlormethan ist zwar ein bequemes, niedrigsiedendes Lösungsmittel für Umsetzungen von 1 mit Alkylhalogeniden (üblicherweise in 4–24 h vollständiger Umsatz), doch legen diese Resultate Vorsicht bei der Anwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel nahe. Die Bildung von 3k erfordert über zwei Wochen. Die Reaktivität der Edukte bei der Umsetzung mit dem Polymer 1 ist wie folgt abgestuft: R-I > R-Br > R-OTos > R-Cl, das heißt wie bei anderen nucleophilen Substitutionen.

Arbeitsvorschrift

Polymer 1: Amberlite IR-400 wurde mit 20proz. NaN₃-Lösung und danach mit Wasser, Methanol und Chloroform oder Ether gewaschen. Das Polymer wurde anschließend bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet; es enthielt 2.55 mmol Azid pro Gramm. Der Reibungsparameter von 1 wurde mit einer Julius-Peter-Apparatur zu 14.4 kg bestimmt, was für hohe mechanische Stabilität spricht.

Umsetzung von 1 mit 2e: 4.9 g (12.5 mmol Azid) 1 wurden mit 4 mL CH₂Cl₂ und 0.265 g (1.06 mmol) *p*-Brombenzylbromid 2e versetzt. Nach 2 h Röhren wurde das Polymer abfiltriert und mit CH₂Cl₂ gewaschen. Eindampfen der vereinigten Filtrate ergab reines *p*-Brombenzylazid 3e als Öl in 93% Ausbeute; ¹H-NMR: δ = 7.5 und 7.2 (AA'BB', 4 H); 4.29 (s, 2 H); MS: m/z 212.74, 210.84.

Eingegangen am 24. Januar 1986 [Z 1637]

- [1] A. Hassner, J. Keogh, *J. Org. Chem.* 51 (1986), im Druck.
- [2] M. E. C. Biffin, J. Miller, D. B. Paul in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Azido Group*, Interscience, London 1971, S. 57.
- [3] a) A. Brandstrom, B. Lamb, I. Palmertz, *Acta Chem. Scand.* B 28 (1974) 699; b) A. J. Papa, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 1426; c) K. Sakai, J. P. Anselme, *ibid.* 36 (1971) 2387.
- [4] W. Reeves, L. Bahr, *Synthesis* 1976, 823.
- [5] A. Hassner, R. Fibiger, D. Andisik, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4237.
- [6] a) *Nachr. Chem. Tech.* 18 (1970) 26; b) M. J. Lelen, *Cah. Notes Doc.* 91 (1978) 319.
- [7] Einzelheiten über diese Verbindung: A. Hassner, M. Stern, noch unveröffentlicht.

NEUE BÜCHER

Methods of Enzymatic Analysis. Vol. 7. Metabolites 2: Tri- and Dicarboxylic Acids, Purines, Pyrimidines and Derivatives, Coenzymes, Inorganic Compounds. Herausgegeben von H. U. Bergmeyer, J. Bergmeyer und M. Grassl. 3. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985. XXVIII, 641 S., geb. DM 325.00. – ISBN 3-527-26047-1

In den fünf Kapiteln dieses Bandes^[*] werden quantitative Analysen für Di- und Tricarbonsäuren; Purine, Pyri-

midine und Nucleoside; Nucleotide, Coenzyme und verwandte Verbindungen; Nucleosiddiphosphate sowie anorganische Verbindungen beschrieben.

Diese Neuauflage unterscheidet sich von der zehn Jahre alten zweiten Auflage hauptsächlich durch die Fülle der neu hinzugekommenen Informationen über die einzelnen Assaymethoden. Jedes Assay wurde um ausführliche Hinweise auf Geschichte, physikalische und biologische Eigenschaften, Biogenese und Vorkommen der jeweiligen Verbindung, speziell für die Analyse wichtige Eigenschaften

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 97 (1985) 890.

ten, Literaturzitate und Standards sowie alternative Analysenmethoden erweitert.

Etwa zwei Dutzend Assays sind in diese Auflage neu aufgenommen worden; fast die gleiche Zahl wurde gegenüber der zweiten Auflage gestrichen. Meist wurden zwar alternative Analysenmethoden für Stoffe, die in der zweiten Auflage mit mehreren Assays vertreten waren, weggelassen, doch sind einige Metabolite in der neuen Auflage nicht mehr zu finden.

Viele Methoden dieser Auflage gleichen denen der zweiten Auflage. Einige wurden aktualisiert, andere konnten unverändert übernommen werden – selbst nach zehn Jahren und trotz des schnellen Fortschritts auf diesem Gebiet entsprechen sie immer noch dem aktuellen Wissensstand! Es spricht sehr für die Dauerhaftigkeit dieser Auflage, daß seit Erscheinen der zweiten Auflage so wenige Änderungen notwendig wurden.

Wie auch in der letzten Auflage ist jedes Assay detailliert beschrieben. Methodendesign (Assayprinzip und optimale Meßbedingungen), Ausrüstung, Reagentien und Lösungen (Reinheit, Herstellung, Lagerung und Stabilität der Reagentien und Lösungen), Arbeitsvorschrift (Entnahme, Behandlung, Präparation und Stabilität der Proben; Messungen und Berechnungen) und Wertung der Methode (Genauigkeit, Meßbereich und Empfindlichkeit, Fehler, Spezifität und Referenzbreite) werden behandelt.

Zu jedem Assay gibt es eine ausführliche Literaturliste, die auch viele Zitate von 1983 und 1984 enthält, was die Aktualität der Bearbeitung beweist.

Das erste Kapitel beschreibt die analytischen Methoden zur Bestimmung von Di- und Tricarbonsäuren. Für Kenner der zweiten Auflage des Bergmeyer werden bei den Methoden zur Bestimmung der sieben Säuren des Citratzyklus die Assays für D- und L-Tartrat und für D-Malat neu sein. Weggelassen wurden in diesem Kapitel einige fluorimetrische Methoden und das Assay für Maleat.

Weitgehend geändert wurde das Kapitel über Assays für Purine, Pyrimidine und Nucleoside. Von den Analysen für Purin- und Pyrimidinbasen wurden die für Guanin/Adenin und Harnsäure durch neuere Indikatorreaktionen verbessert, die Analyse für Cytosin wurde gestrichen, und die Methoden für Orotsäure, Hypoxanthin und Xanthin blieben unverändert.

Im Abschnitt über Nucleoside ist zusätzlich zu den Analysen für Adenosin, Guanosin und Inosin ein Assay der Gesamt-nucleoside beschrieben. Analysen für Cytidin, Desoxycytidin, Desoxythymidin und Desoxyuridin wurden gestrichen.

Das dritte Kapitel, das Assays für Nucleotide, Coenzyme und verwandte Verbindungen enthält, macht mehr als die Hälfte des Buches aus. Für die Analysen von Pantethin, Coenzym A und einer Anzahl von Acyl-CoA-Derivaten (Acyl = Acetyl, Acetoacetyl, Acylgruppen langketiger Fettsäuren, 3-Hydroxy-3-methylglutaryl, Malonyl und Succinyl) werden neue, alte und modifizierte Assays beschrieben. Auf die Assays für sechs seltene CoA-Derivate aus der zweiten Auflage wurde verzichtet.

Der Abschnitt über NAD(P)(H)-Cofaktoren wurde im wesentlichen unverändert aus der zweiten Auflage übernommen, eine luminometrische Bestimmungsmethode für NADP/NADPH ist jedoch neu. Das Assay für Flavin-Adenin-Dinucleotide wurde überarbeitet, und zwei Assays für Flavinmononucleotide wurden neu aufgenommen.

Neue Assays für Diadenosintetraphosphat, S-Adenosylmethionin und S-Adenosylhomocystein sowie zwei luminometrische Methoden für Adenosinphosphate wurden in den Abschnitt über Nucleotide eingefügt. Zusammen mit den aus der zweiten Auflage übernommenen Assays für

Adenosinphosphate wird nun diese wichtige Stoffgruppe auf mehr als siebzig Seiten vollständig erfaßt. Der restliche Teil dieses Kapitels enthält in kurzer Form Assays für Guanosin-, Inosin-, Cytidin- und Uridin-5'-mono-, -di- und -triphosphate. Die alten Assays auf UV-Basis für Thiaminpyrophosphat und Pyridoxalphosphat sind weiterhin in diesem Kapitel enthalten, neu sind Assays für Pyridoxalphosphat (radiometrisch) und Tetrahydrofolat.

Das Kapitel über Nucleosiddiphosphatzucker wurde stark erweitert und enthält jetzt zusätzlich zu den Assays für Adenosin-, Cytidin- und Uridin-5'-diphosphoglucose sowie Uridin-5'-diphosphogalactose und Guanosin-5'-diphosphomannose auch Assays für 5-F-UDP-Glucose/5-F-UDP-Galactose, UDP-Glucosamin/UDP-Galactosamin, UDP-2-Desoxyglucose/UDP-2-Desoxygalactose und Thymidin-5'-diphosphoglucose.

Auch das Kapitel über anorganische Verbindungen wurde erweitert, so daß es jetzt sowohl Assays für Blei, Arsen, Zink, Magnesium, Sulfit und Hydrogencarbonat als auch für anorganisches Phosphat und Pyrophosphat sowie anorganische Peroxide und Nitrat enthält. Die drei zuletzt genannten Assays wurden seit Erscheinen der zweiten Auflage weiterentwickelt.

Die Verbesserungen und Erweiterungen dieser Auflage sind signifikant und nützlich. Wie auch bei den vorhergehenden Bänden haben die Herausgeber ein qualitativ hochwertiges Nachschlagewerk zusammengestellt, das für alle, die in der Biochemie, Biologie, Chemie und verwandten Gebieten arbeiten, von nahezu täglichem Nutzen sein wird. Diese Reihe ist für Bibliotheken und Arbeitsgruppen, die routinemäßig Analysen durchführen, sehr zu empfehlen.

Philip D. Stein und George M. Whitesides [NB 726]

Department of Chemistry, Harvard University,
Cambridge, MA (USA)

Polymer Colloids. Von R. Buscall, T. Corner und J. F. Stageman. Elsevier Applied Science Publishers, London 1985. XII, 324 S., geb. £ 38.00. – ISBN 0-85334-312-8

Im vorliegenden Buch – das auch „Polymerdispersionen“ oder „Polymerlatices“ heißen könnte – werden Herstellung, Eigenschaften und einige Charakterisierungsmethoden dieser Stoffe besprochen.

In Kapitel 1 werden die Polymerisationsmethoden in einer knappen Übersicht dargelegt, wobei auch die Patentliteratur zitiert wurde, während in Kapitel 2 am Beispiel der Emulsionspolymerisation auf die Kinetik und den molekularen Vorgang näher eingegangen wird. Die beiden folgenden Kapitel sind der Problematik der Adsorption und den Adsorptionsphänomenen von Polymerkolloiden gewidmet. Zusammen mit der Diskussion der Stabilität von Polymerlatices (Kapitel 5) bilden diese, zumindest aus wissenschaftlicher Sicht, die informativsten Beiträge. Die rheologischen Untersuchungen (Kapitel 6) zur Charakterisierung des Fließverhaltens sind sehr knapp abgehandelt. Nach Erläuterung der Grundbegriffe wird auf die schon fast klassischen Gleichungen hingewiesen, die unter anderem die Partikelformen berücksichtigen. Über die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität wird zum nicht-Newtonsschen Fließverhalten übergeleitet. Wirklich hilfreich ist die Einführung dimensionsloser Kennzahlen zur Reduzierung der benötigten Variablen; dabei werden elektrostatisch und sterisch stabilisierte Dispersionen verschieden behandelt. Die beiden letzten Kapitel rücken die stoffliche Seite in den Vordergrund. Am Beispiel von Kautschuk und Polyvinylchlorid wird auf die große anwendungstechnische Bedeutung eingegangen.