

H. SCHOLZE und L. MERKER, Würzburg: *Quantitative Wasserbestimmung im Glas durch Messung der Ultratransparenz. Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der Diffusionskonstanten von Wasser im Glas bei hohen Temperaturen* (vorgetr. von H. Scholze).

Der Wassergehalt in Gläsern ist durch Absorptionsbanden bei 2,7 bis 3,7  $\mu$  zu erkennen; je nach Glaszusammensetzung treten eine oder zwei Banden auf. Aus Untersuchungen an verschiedenen  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Gläsern mit und ohne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde für die Bande bei 2,95  $\mu$  ein molarer dekadischer Extinktionskoeffizient von etwa 80/mol und für diejenige bei 3,6  $\mu$  von etwa 125/mol (Konz. in mol/l) gefunden. Zwischen den beiden OH-Bindungszuständen besteht ein Gleichgewicht, so daß zur Wasserbestimmung nur eine Bande herangezogen werden kann und beispielsweise bei Fenstergläsern mit einem fiktiven Extinktionskoeffizienten von 42/mol gerechnet wurde. Bei einem einfachen Natron-Kalk-Glas ergab sich ein Diffusionskoeffizient von  $3,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  bei 1400 °C. Mit einer vereinfachten Versuchsanordnung konnte zwischen 1000 und 1400 °C eine Aktivierungsenergie der Diffusion von Wasser in diesem Glas von 27 kcal/mol ermittelt werden.

R. JACOBI, Wernberg/Opf.: *Die Konservierung der alten Glasmalereien des Kölner Domes*.

Schäden an Glasmalereien entstehen im wesentlichen durch atmosphärische Verwitterung, Verschmutzung und Bruch. Bei einer Konservierung ist man bestrebt, das lockere Schwarzlot zu sichern, die mechanische Festigkeit zu erhöhen, bei kleineren Bruchstücken das Anbringen vieler zusätzlicher Hilfsbleinien zu vermeiden, den Schmutz zu entfernen, jedoch die Patina zu erhalten. Die bisherigen, manchmal sehr primitiven Konservierungsverfahren, wie Einsetzen neuer Farbglasstücke, oft sogar blanker, mit Ölfarbe beschmierter Gläser, auch das Aufbrennen einer Glashaut oder das Aufbringen einer dünnen, meist stark zu Verschmutzung neigenden Lackschicht, befriedigten in keiner Weise. Vom Vortr.

wurde in Anlehnung an die Sicherheitslastentechnik ein neues Verfahren entwickelt. Hierbei werden kleinere, ebene Bruchstücke mit oder ohne Zwischenschicht aus nicht angreifendem organischem Material zwischen zwei dünnen Glasschichten verbleit. Bei unebenen, aufgerauten Gläsern werden die Originale in einer Schamotte-Gipsform abgedrückt, die neuen dünnen Schutzglasschichten darin vergossen und anschließend die alten Bruchstücke, zwischen diesen liegend und den Originalen in allen Unebenheiten angepaßt, verbleit. Originale von Glasfenstern des Kölner Domes vor und nach der Konservierung sprachen eindeutig für die Güte und Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens, das in seiner Ausführung der Art und dem Umfang der Schäden angepaßt werden kann.

W. HABEREY, Bonn: *Der Werkstoff Glas im Allertum*.

Für die Vorgeschichte des Glases in der Kupfer-Zeit ist die Herstellung von Glasuren, in Ägypten das Überziehen von Gefäßen mit Glasuren kennzeichnend. Im 4. vorchristlichen Jahrtausend sind Quarzriten nachweisbar. Die ältesten Glaserzeugnisse aus dem 3. Jahrtausend sind Glasperlen bzw. Edelstein-Imitationen. Über den Tonkern geformte, nicht durchsichtige, den Steingefäßen nachgeformte Glasgefäße stammen aus der Mitte des 2. Jahrtausends. Die Farbe hat Vorrang vor der Form, daher auch Gläser mit bunter Fadeneinlage. Die Oberfläche des Glases wurde in zähem Zustand verarbeitet, nach Art des Tones verknüpft, was eine lange technische Erfahrung voraussetzt. Mit der Einführung der Glasmacherpeife etwa um Christi Geburt wurde eine neue Entwicklung eingeleitet. Die ersten geblasenen Gläser waren klein, dünnwandig, farbig, mit vielen Bläschen durchsetzt und von anderer Zusammensetzung als in früherer Zeit. Die Mehrzahl der Gläser in römischer Zeit war freigeblasen, doch wurden schon frühzeitig Hohlformen gebraucht, wodurch der Formenreichtum der Gläser stark anstieg. Olivenfarbiges Glas läßt auf neue Werkstätten, andere Rohstoffe und auf Verschiebung der Hütten nach dem Walde hin schließen. [VB 939]

## Rundschau

Zur Herstellung von Orthokieselsäureestern setzt man zunächst nach M. L. Nielsen und J. S. Dunn ein Gemisch von 1 Mol Si, 0,5 Mol  $\text{SiO}_2$ , 2 Mol S und 0,5 bis 5 % eines Peroxyds (am besten Bariumperoxyd) durch einen Thermit-Zündsatz zu Siliciumsulfid um. Man erhält eine bröckelige, braune Masse, die frei ist von elementarem Si und Si-O-Si-Verbindungen. Sie kann ohne weitere Behandlung mit Alkoholen durch 1stündiges Kochen unter Rückfluß in Orthokieselsäureester umgewandelt werden, die dann praktisch keine Polysilicate enthalten. (Monsanto Chem. Co. AP. 2766103). — Eb. (Rd 678)

Neue Phosphor-Sauerstoff-Fluor-Verbindungen fanden U. Watanagat und J. Rademachers bei stillen elektrischen Entladungen in Phosphortrifluorid und Sauerstoff bei -60 bis -75 °C. An der Wand scheidet sich ein festes weißes Produkt (Zusammensetzung etwa  $\text{P}_2\text{O}_{10}\text{F}_{15}$ ) ab, das beim Erwärmen auf -38 °C  $\text{POF}_3$  und  $\text{PF}_5$ , oberhalb -25 °C  $\text{POF}_3$ ,  $\text{PF}_5$  und flüssiges  $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_4$  (Kp 72,0 °C,  $\text{Pp } 0,1$  °C) gibt. Dieses ist als Diphosphorsäurefluorid bzw. als Difluor-phosphorsäureanhydrid anzusehen. Bei Zimmertemperatur bleibt eine offensichtlich polymere Verbindung  $(\text{PO}_2\text{F})_n$  zurück, die als Metaphosphorsäurefluorid oder als Monofluor-phosphorsäureanhydrid aufzufassen ist.  $(\text{PO}_2\text{F})_n$  ist eine weiße, blätterig-pulverförmige, sehr hygroskopische Substanz, die sich bei hohen Temperaturen in  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_4$  zersetzt. (Z. anorg. allg. Chem. 289, 66 [1957]). — Eb. (Rd 679)

Über Chromate, Ferrate und Manganate (IV) und (V) berichteten R. Scholder und L. H. Briener.  $\text{Ba}_2\text{CrO}_4$  kann aus Ba-Chromat(III) durch Oxydation mit Wasserdampf hergestellt werden, ebenso durch „Synproportionierung“ aus entspr. Cr(III) und Cr(VI)-Verbindungen. Der Name „Synproportionierung“ wird als Analogon zu Disproportionierung vorgeschlagen für solche Fälle, bei denen eine Verbindung mit einem Element mittlerer Oxydationsstufe aus Verbindungen, in denen das gleiche Element in höherer und in niedriger Wertigkeitsstufe vorliegt, erhalten wird.  $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$  und  $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$  können durch thermische Zersetzung des Ba-Chromats (VI) bzw. Ba-Manganats (VI) bei Anwesenheit von freiem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  hergestellt werden und sind mit den entspr. Verbindungen der Elemente der V. Gruppe, Phosphaten, Arsenaten, Vanadaten isomorph. Die Verbindungen  $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$  und  $\text{Ba}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ , die hergestellt wurden, besitzen die gleiche Struktur wie Hydroxylapatit  $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . Es wurde gezeigt, daß  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  während der technischen Manganat-Schmelze auftritt. Unter Verwendung eines Kaliumoxyds der Zusammensetzung

$\text{KO}_{0,7}$  konnte als erste Fe(V)-Verbindung  $\text{K}_3\text{FeO}_4$  dargestellt werden. Ferrate (IV) bilden sich durch Zersetzung aus Ferraten (VI), können aber auch aus Hydroxoferraten (III) durch Oxydation erhalten werden. Mit den Reaktionen, die zur Darstellung der Chromate (IV) und (V) verwendet wurden, lassen sich die entspr. Verbindungen des Mo, W, U nicht darstellen. Molybdate (IV),  $\text{MeMoO}_3$  (Me = Ba, Sr, Ca), können durch Reduktion der Molybdate (VI) mit  $\text{H}_2$ , durch Synproportionierung aus Mo (VI) und Mo(O) und durch direkte Umsetzung der Komponenten MeO und  $\text{MoO}_2$  erhalten werden. Molybdate (V) wurden durch Synproportionierung aus Mo (VI) und Mo (IV) hergestellt. Die Uranate (IV) und (V) können analog erhalten werden, nicht jedoch die entsprechende Wolframate niedriger Wertigkeitsstufen. (131. Meeting Amer. chem. Soc., 8 M 18). — Bd. (Rd 698)

Über anorganische Polymere berichtete E. G. Rochow. Polymere mit B-N-Bindungen: Bornitrid ist isoelektronisch mit Graphit und besitzt ähnliche Struktur. Weitere Verbindungen dieser Klasse sind Borazol  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  und Derivate wie  $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNC}_6\text{H}_5)_3$ . Sehr stabile thermoplastische Polymere wurden durch thermische Zersetzung der Dimethyl- und Trimethyl-Addukte des Pentaborans erhalten. Sie enthalten B-B- und B-N-Bindungen. — Polymere, die B, P und As, daneben z. T. auch N enthalten: Aus Dimethylamino-dimethylphosphin und Diboran erhält man die trimere Verbindung  $((\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2)_3$  und ferner eine glänzende Festsubstanz der ungefähren Zusammensetzung  $(\text{B}_{16}\text{H}_{12}((\text{CH}_3)_2\text{P})_6(\text{CH}_3)_2\text{N})_x$ , welche an Luft bis 300 °C beständig ist. Andere Dialkylphosphinoboran-Polymere können durch Umsetzung von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCL}$  mit Natrium-borhydrid hergestellt werden. Durch Pyrolyse des Adduktes von Dimethylarsin und Diboran erhält man niedere und höhere Polymere der Zusammensetzung  $((\text{CH}_3)_2\text{AsBH}_2)_x$ , welche trotz ihrer B-H-Bindungen bemerkenswert reaktionsträge sind. Die Elemente der V. Gruppe treten auch in viele Derivate des Phosphor-nitridchlorids,  $(\text{NPCl}_2)_x$ , ein. — Polymere mit Si-O-Bindungen: Durch Einführung organischer Gruppen sind Silicone mit besonderen Eigenschaften erhalten worden, z. B. ein Silikon-Kautschuk, der für dauernde Verwendung bei 315 °C geeignet ist und ein Silikonkautschuk mit Fluorokohlenwasserstoff-Gruppen von bemerkenswerter Lösungsmittelbeständigkeit. Bei der Untersuchung der strukturellen Ursachen der ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften von Methylsiliconen wurde gefunden, daß die Bewegung der Methylgruppen bis zu 4 °K erhalten bleibt und daß hierdurch zusammen mit einer verringerten Biegsamkeit der Siloxan-Ketten das physi-

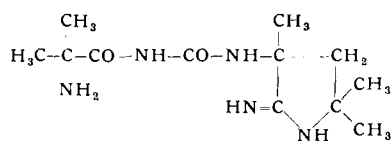
kalische Verhalten dieser Polymeren weitgehend erklärt werden kann. Diese Untersuchungen wurden auf polymeres Dimethyl-zinn-oxid, Dimethyl-germaniumoxyd und die Prosiloxan-Polymeren ausgedehnt. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, 3 M 8). — Bd. (Rd 700)

**Fluormethylen-bordifluorid**,  $F_2BCH_2F$ , erhielten quantitativ J. Goubeau und K. H. Rohwedder aus Diazomethan und einem großen Überschuß von Bortrifluorid bei niederen Drucken und  $-40^\circ C$  in der Gasphase (Fp  $-47^\circ C$ , Kp  $+7^\circ C$ ). Trouton-Konstante sowie IR-Spektrum zeigen, daß die Verbindung in der flüssigen und festen Phase assoziiert ist. Im festen Zustand kann die Substanz längere Zeit aufbewahrt werden, flüssig greift sie Glaswandungen unter Bildung von  $SiF_4$  und  $BF_3$  an. (Liebigs Ann. Chem. 604, 168 [1957]). — O. (Rd 696)

**Eine neue manometrische Methode zur Bestimmung von Sauerstoff bei Gegenwart von  $CO_2$**  mittels Natriumdithionit, die speziell für zellphysiologische Untersuchungen ausgearbeitet wurde, beschreiben O. Warburg und G. Krippahl. Die Reaktion verläuft nach  $Na_2S_2O_4 + O_2 + H_2O = NaHSO_4 + NaHSO_3$

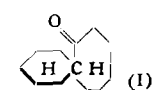
Dithionit reagiert trotz erheblicher Wasserdampftension bei  $20^\circ C$  nicht mit Sauerstoff, wenn es durch  $CaCl_2$  geschützt ist; dies geschieht erst, wenn die Substanz in die wäßrige Phase eingebracht wird. Die Reaktion verläuft auch im stark sauren Medium ( $p_H = 3,8$ ) schnell und vollständig. — Eine weitere Apparatur zur Manometrie bei höheren Temperaturen wurde beschrieben. (Liebigs Ann. Chem. 604, 94 [1957]). — O. (Rd 695)

Aus Formamid und Aceton erhielten H. Bredereck, R. Gompper und H. Seitz oberhalb  $300^\circ C$  über einem  $Al_2O_3$ -Kontakt ein flüssiges sich in zwei Schichten trennendes Reaktionsgemisch. Die untere Schicht war im wesentlichen eine konz. wäßrige Lösung von Ammoniumcarbonat. Aus der oberen öligen Schicht kristallisierte



nach längerem Stehen bei Raumtemperatur eine Verbindung aus, die als N-( $\alpha$ -Amino-isobutyryl)-N'-(2-imino-3.5.5-trimethyl-3-pyrrolidinyl)-harnstoff identifiziert wurde. (Liebigs Ann. Chem. 604, 178 [1957]). — O. (Rd 701)

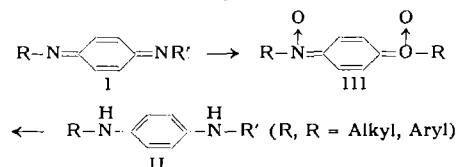
**Diazo-cyclohexan durch Dehydrierung von Cyclohexanon-hydraxon** mit frisch gefälltem Silberoxyd erhielten K. Heyns und A. Heins. Als Lösungsmittel diente Xylol. Um maximale Ausbeuten zu erhalten (28 % d.Th.), muß das entstehende Wasser gebunden werden; hierzu eignet sich Magnesiumsulfat. Diazo-cyclohexan bildet sich ferner bei ausreichend niedriger Temperatur durch alkalische Spaltung von N-Nitroso-N-cyclohexylacetylamiden. Freies



Diazo-cyclohexan konnte auch bei tiefen Temperaturen nicht isoliert werden; es wurden mehr oder weniger rote Lösungen erhalten. Mittels Ringweiterungsreaktion mit Cyclohexanon wurde das 2-Pentamethylen-cycloheptanon-1 erhalten (I). Dies Spiroketon ist bereits auf anderem Wege dargestellt, doch eröffnet die neue Methode den Weg zu bisher nicht zugänglichen Spiro-Verbindungen. (Liebigs Ann. Chem. 604, 133 [1957]). — O. (Rd 694)

**Tetracyan-äthylen, als erstes Beispiel für ein Pereyanoolefin**, synthetisierten T. L. Cairns, R. A. Carboni, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, R. E. Heckert, E. L. Little, E. G. McGeer, B. C. McKusick und W. J. Middleton. Die Verbindung wurde durch Kochen des Dibrom-malonsäure-dinitril-KBr-Komplexes mit Cu-Pulver in Benzol hergestellt;  $C_4N_4$ , Fp  $198-200^\circ C$ , kristallin, Ausbeute 65 %. Sie ist thermisch sehr beständig, bei mäßigen Temperaturen  $O_2$ -beständig und bildet an feuchter Luft langsam HCN. Tetracyan-äthylen ist ein mildes Oxydationsmittel, das Mercaptane zu Disulfiden oxydiert und hierbei in Tetracyan-äthan übergeht. Mit  $H_2S$ -Pyridin entsteht leicht 2.5-Diamino-3.4-dicyanthiophen,  $C_6H_4N_4S$  (Ausb. 92 %), mit Alkoholen werden 2.2-Dicyan-ketenacetale, mit N,N-Dialkylanilinen p-Tricyan-vinylarylamine, eine neue Farbstoffklasse großer Farbstärke, gebildet. Die Verbindung ist ein sehr starkes Dienophil, das mit Butadien bei  $0^\circ C$  quantitativ 4.4.5.5-Tetracyan-cyclohexen,  $C_{10}H_6N_4$ , Fp  $201-202^\circ C$ , gibt. Mit sauren Katalysatoren, wie  $BF_3$ , entstehen aus Ketonen  $\alpha$ -Tetracyan-äthyl-Derivate, aus Aceton z. B. 4.4.5.5-Tetracyan-2-pentanone,  $C_6H_6N_4O$ , Fp  $118-120^\circ C$  (Zers.), Ausbeute 90 %. (J. Amer. chem. Soc. 79, 2340 [1957]). — Ma. (Rd 703)

**Die Herstellung von N,N'-disubstituierten p-Chinondiimin-N,N'-dioxyden**, einer neuen Verbindungskategorie, beschreibt C. J. Pedersen. Die Verbindungen werden nach zwei Methoden erhalten: Behandlung von 1 Mol N,N'-disubstituiertem p-Chinondiimin (I) mit etwas mehr als 2 Moll. Perbenzoesäure, oder von 1 Mol N,N'-disubstituiertem p-Phenylendiamin (II) mit etwas mehr als 3 Moll. Perbenzoesäure. Die Verbindungen (III), die mit Ausbeuten von



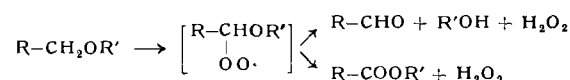
ca. 60–80 % entstehen, sind stark farbig, die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sehr lichtempfindlich. Viele der Verbindungen sind gute Inhibitoren der Polymerisation über freie Radikale und der Autoxydation. (J. Amer. chem. Soc. 79, 2295 [1957]). — Ma. (Rd 704)

**Die Synthese von D-Gulosamin** gelang Roger W. Jeanloz und Zofia Tarasiejska. D-Gulosamin wurde aus den Antibiotika Streptothricin und Streptolin B isoliert. Die Synthese geht aus von D-Galaktosamin. Aus dem bekannten N-Acetyl-4.6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-D-galaktosaminid wurde das kristallisierte N-Acetyl-3-mesyl- $\alpha$ -methyl-D-galaktosaminid hergestellt. Isomerisierung ergab das sirupöse N-Acetyl- $\alpha$ -methyl-D-gulosaminid, bzw. dessen kristallisiertes 3.4.6-Triacetat. Saure Hydrolyse lieferte das Hydrochlorid des D-Gulosamins mit den gleichen Eigenschaften wie das Naturprodukt. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, 12 D 30). — H. (Rd 711)

**Struktur eines neutralen Polysaccharid-Bestandteils von Leinsamen-Schleim**. Nach J. K. N. Jones und A. E. Erskine erhält man bei der Fraktionierung von Leinsamen-Schleim mindestens drei Bestandteile, von denen einer ein neutrales Polysaccharid ist. Saure Hydrolyse liefert D-Xylose, L-Arabinose und Spuren von D-Glucose und D-Galaktose. Das Polysaccharid ist verzweigt, die Hauptkette scheint aus D-Xylo-pyranose zu bestehen, die Seitenglieder aus D-Xylo-pyranose- und L-Arabo-furanose-Resten. Die L-Arabo-pyranose kommt ebenfalls vor. Diese Schlüsse ergeben sich aus Oxydationsversuchen mit Perjodat und bei der Methylierung. Stufenweise Hydrolyse des Polysaccharids liefert verschiedene Oligosaccharide, deren Identifizierung die Struktur der Molekel erkennen lassen soll. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, 10 D, 24). — H. (Rd 710)

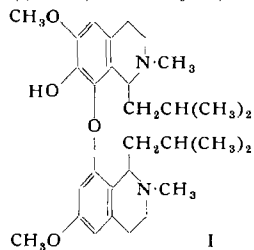
**Die Dextran-Bildung aus Saccharose** in Gegenwart von Dextran-saccharase studierte F. A. Bovey. Er bestätigte frühere Befunde, wonach dieses System bis zu einer Konzentration von 0,1 M der Michaelis-Menten-Kinetik gehorcht. Bei größeren Konzentrationen wird die Geschwindigkeit infolge Substrathemmung geringer. Zu Beginn der Reaktion sind die Molekulargewichte sehr hoch ( $50 \cdot 10^6$ ) und erreichen mit fortschreitender Reaktion sogar Werte von mehr als  $500 \cdot 10^6$ . Ebenso steigt die schon anfangs hohe Verzweigung an, die wahrscheinlich auf Umlagerung von ursprünglich gebildeten linearen Ketten beruht. Man nimmt an, daß es sich um einen schnellen Kettenmechanismus handelt, indem jede anfängliche Polymeren-Kette (Mol.-Gew.  $3-4 \cdot 10^6$ ) durch eine einzige Enzymmolekel gebildet wird. In Gegenwart von Acceptoren wie  $\alpha$ -Methyl-glucosid wird ein Teil der Aktivität des Enzyms für die Bildung viel kürzerer Ketten benutzt. Diese Polymerisation geht wahrscheinlich stufenweise, nicht durch eine Kettenreaktion vor sich. Die von Tsuchiya 1955 beobachteten beiden Verteilungen der Molekulargewichte in Gegenwart von Acceptoren werden so verständlich. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, 9 D, 22). — H. (Rd 712)

**Die durch Anthrachinone photosensibilisierte Oxydation einiger Glucoside und Disaccharide** untersuchte M. V. Lock. Der photooxydative Abbau der Cellulose unter dem sensibilisierenden Einfluß gewisser Anthrachinon-Küpfenfarbstoffe wurde an chemisch der Cellulose verwandten Verbindungen studiert. Als Modells-substanzen dienten einfache Alkohole, Glucoside, Disaccharide und Polysaccharide. Wäßrige Lösungen der Substrate, die als Sensibilisator 2.6-Anthrachinon-disulfonsaures Natrium enthielten, wurden geschüttelt und in Gegenwart von Sauerstoff bestrahlt ( $\lambda = 3500$  bis  $4200 \text{ \AA}$ ). Äthanol lieferte Acetaldehyd, Essigsäure und Wasserstoffperoxyd. Ein Nicht-Ketten-Mechanismus über Peroxyd-Radikale kann formuliert werden ( $R = \text{Methyl, } R' = \text{H}$ ):

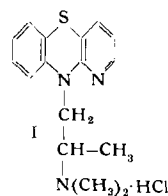


Diäthyl-äther verhält sich ähnlich. Die Äther-Bindung wurde gespalten und man erhielt Acetaldehyd, Äthanol, Wasserstoffperoxyd und Essigester (R = Methyl, R' = Äthyl).  $\beta$ -Benzyl-glucosid (R = Phenyl, R' = Glucopyranosyl) wurde an der Glykosid-Bindung unter Bildung von Benzaldehyd und Glucose gespalten. Daneben entstand die von Zervas 1931 beschriebene 1-Benzoyl- $\beta$ -glucose. Für mehrere Alkyl-glucoside, für Lactose, Cellobiose und  $\beta$ -Methyl-cellobiosid wurden mit dem Peroxyd-Radikal-Mechanismus übereinstimmende qualitative und quantitative Ergebnisse mitgeteilt. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, 6 D, 17). —Hn. (Rd 714)

Die Konstitution des Kakteen-Alkaloids Pilocereine klärten C. Djerassi, S. K. Figdor, J. M. Bobbitt und F. X. Morkley auf. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Kaktus-Alkaloiden, die ein  $\beta$ -Phenyläthylamin- oder ein Tetrahydro-isochinolin-Gerüst besitzen, enthält Pilocereine (I) zwei durch eine Äther-Brücke verknüpfte Tetrahydro-isochinolin-Kerne. Die Aufklärung der Konstitution gelang durch Ätherspaltung des I-Methyl- und -Äthyläthers und Identifizierung der Spaltprodukte. Der Isobutyl-Rest bildet in der Alkaloid-Chemie ein Novum. (J. Amer. chem. Soc. 79, 2203 [1957]). —Ma. (Rd 702)



Thiophenyl-pyridylamin-Derivate haben nach Untersuchungen von A. v. Schlichtegroll eine quantitativ stärkere Antihistamin-Wirkung als Phenothiazin-Derivate. Unter mehr als 65 Verbindungen dieser Klasse zeigte Dimethylamino-isopropyl-thiophenyl-pyridylamin-hydrochlorid (I, Handelsname Andantol, W.Z. des Chemiewerk Homburg A.G.) bezüglich der Antihistamin- und allergischen Wirkung sowie der Verträglichkeit die günstigsten Eigenschaften. (Arzneimittelforschung 7, 237 [1957]). —Wi. (Rd 672)



Menschliches  $\gamma$ -Globulin gegen Infektionen mit *Pseudomonas aeruginosa*. Nach der Salztherapie bei schweren Verbrennungen tritt häufig eine Infektion mit den normalerweise nicht pathogenen *Pseudomonas* auf, die in 60 % der Fälle tödlich ausgeht. S. M. Rosenthal, R. C. Millican und J. Rust haben im Tierversuch gefunden, daß ein Faktor der  $\gamma$ -Globulin-Fraktion des menschlichen Plasmas vollständig gegen diese Infektionen schützt. Um Mäuse für Infektionen mit *Pseudomonas* empfänglich zu machen, injizierte man Cortison vor der Impfung mit einer Suspension der Mikroorganismen. Innerhalb 10 Tagen starben dann 80–100 %. Injizierte man den Mäusen aber 3 h nach der Beimpfung menschliches  $\gamma$ -Globulin, so waren die Tiere gegen Infektion geschützt. Um Properdin, das gegen *Pseudomonas* und andere gram-negative Bakterien wirksam ist, kann es sich bei diesem Faktor nicht handeln, da Properdin in einer anderen Fraktion der Plasma-Proteine gefunden wird. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 94, 214 [1957]). —Wi. (Rd 709)

## Literatur

**Anorganische Chemie in Frage und Antwort**, von E. Thilo. Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1956. 6. Aufl., 133 S., 3 Abb., geh. DM 3.—.

Das Buch, das jetzt in rascher Folge in der 6. Auflage erschienen ist, kann wirklich immer wieder empfohlen werden<sup>1)</sup>. Es ist ganz ausgezeichnet dazu geeignet, an die Stelle der häufig sehr schlechten Repetitorien zu treten, nach denen vielfach der Medizinstudent seine chemischen Kenntnisse zu ergänzen versucht. Wie ein Repetitorium in Form von Fragen und Antworten verfaßt bietet das Büchlein den Stoff der Experimentalvorlesung über anorganische Chemie gut zusammengefaßt in einwandfreien Formulierungen. Es ist durchaus geeignet, den interessierten Studenten zum Nachdenken anzuregen; und derjenige, der zum Examen „pauken“ möchte, wird sich wenigstens nicht mit einem falsch dargestellten Wissensstoff belasten — er wird vielmehr fast gegen seinen Willen wirklich gezwungen werden, etwas von der Chemie zu verstehen. M. Becke-Goehring [NB 314]

**Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie**, von H. Ulich † und W. Jost. Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1956. 9. Aufl., XVI, 357 S., 103 Abb., geb. DM 18.—.

Unter den auf dem deutschen Markt befindlichen kurzen Lehrbüchern der physikalischen Chemie ist das vorliegende wohl dasjenige, das man wegen der harmonischen Auswahl seines Inhalts am ehesten den Studierenden empfehlen möchte, wenn es auch im Stoffumfang, wie schon der erste Autor es wollte, sich eher an „Nebenfächler“ wendet als an Chemiker. Seine Vorzüge gehen schon aus der Tatsache hervor, daß die vorliegende 9. Auflage nun schon die dritte seit Kriegsende ist<sup>2)</sup>. An dem bewährten Plan und Grundton des Werkes ist nichts geändert worden, dagegen haben Thermodynamik, Kinetik und Elektrochemie einige Ergänzungen erfahren, die den Gebrauchswert weiterhin sichern werden. Die Ausstattung ist so gut wie bisher, nur wäre der aufgeklebte Schönheitsfehler Seite 5 besser vermieden worden. G.-M. Schwab [NB 303]

**The Principles of Chemical Equilibrium**. With applications in Chemistry and Chemical Engineering, von K. G. Denbigh. University Press, Cambridge 1955. 1. Aufl., 492 S., 47 Abb., geb. £ 0.42.0.

Dies ist ein für Chemiker und Chemie-Ingenieure geschriebenes Lehrbuch der Thermodynamik. Es besteht aus drei Teilen: Im ersten Teil (108 S.) werden die notwendigen Grundbegriffe eingeführt, und die beiden Hauptsätze abgeleitet. Der zweite Teil (223 S.) enthält die Anwendungen auf chemische Gleichgewichte und Phasengleichgewichte aller Art (mit Ausnahme der Thermo-

dynamik der Grenzflächen) und im speziellen auf ideale und nichtideale Lösungen. Der dritte Teil (127 S.) stellt eine kurze Einführung in die thermodynamische Statistik dar mit einem abschließenden Kapitel über die Beziehungen zwischen chemischem Gleichgewicht und chemischer Kinetik. Am Ende jeden Kapitels findet man eine Reihe von Rechenaufgaben abgestufter Schwierigkeit, deren Lösungen mit zusätzlichen Erläuterungen in einem Anhang gegeben werden.

Unter den zahlreichen in den letzten Jahren in englischer Sprache erschienenen Lehrbüchern der chemischen Thermodynamik scheint dieses dem Referenten eine gewisse Sonderstellung einzunehmen insofern, als der Verf. es verstanden hat, Strenge und Gründlichkeit der Darstellung mit Verständlichkeit und Übersichtlichkeit zu vereinen. Erstere kommt bereits bei der Einführung der Variablen (insbes. der Temperatur nach Born) und der thermodynamischen Grundbegriffe (intensive und extensive Größen, isotherme und adiabatische Prozesse, isolierte, geschlossene und offene Systeme usw.) zum Ausdruck, letztere wird dadurch unterstützt, daß zum Verständnis der irreversiblen Prozesse und der Bedeutung der Entropie stets auch molekularstatistische Überlegungen herangezogen werden, etwa in der Form, daß man alle natürlichen Prozesse als Mischungsvorgänge in erweitertem Sinne auffassen kann.

Daß trotz des pädagogischen Geschicks des Verf. die Lektüre eine intensive Mitarbeit des Lesers erfordert, versteht sich von selbst, denn die Thermodynamik ist, wie der Verf. im Vorwort betont, ein Gegenstand, den man nicht einmal, sondern immer wieder studieren muß. Das vorliegende Buch ist zweifellos für eine gründliche Einführung in dieses Studium bestens geeignet und wird den Leser bald zu selbständigen Anwendungen der Thermodynamik auf chemische Probleme befähigen. G. Kortüm [NB 317]

**Corn and Corn Improvement**, von G. F. Sprague. Academic Press Inc., New York 1955. 1. Aufl., XIV, 699 S., viele Abb., geb. \$ 11.50.

In einer Reihe von Monographien, die auf Anregung der Amerikanischen Landwirtschaftswissenschaftlichen Gesellschaft herausgegeben werden, erschien als Band V diese vorwiegend botanisch-züchterisch orientierte Mais-Monographie. Die Überfälle des Stoffes ist auf 16 Kapitel verteilt, die von jeweils besonders kompetenten Fachgelehrten zu den drei Hauptthemen Maiszüchtung, Maisanbau und Maisverarbeitung beigeordnet wurden.

Am Anfang steht eine interessante Einführung in die Geschichte des Maisanbaues und in die Theorien der botanischen Abstammung und Entwicklung dieser für die Kolonisierung Nordamerikas so bedeutungsvollen Getreideart. Es folgen ausgedehnte Kapitel über die Morphologie der Blüten bzw. Blütenstände sowie über die spezielle Genetik des Mais, die zu einer Darstellung der Grundzüge der verschiedenen Züchtungsmethoden überleiten.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 66, 63 [1954].

<sup>2)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 60, 342 [1948].