

daten des  $MgCO_3$ -Abbaus lassen sich besser nach einer Diffusionsformel auswerten (für kleinen Umsatz:  $u^2 = k \cdot t$ ) [1]. Es ist jedoch sicher nicht die Diffusion durch das gebildete Oxyd geschwindigkeitsbestimmend [3]. Der vom Abbaugrad unabhängige Geschwindigkeitskoeffizient  $k$  kann als Vergleichswert für die Bestimmung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion benutzt werden. Beim  $CaCO_3$ -Zerfall läßt sich die durch die Keimbildung bedingte Induktionsperiode durch Erzeugung von Keimen bei der Präparation beseitigen. Für die Druckabhängigkeit der  $CaO$ -Wachstumsreaktion bei 800 bis 850 °C gilt:

[3] L. Bachmann u. E. Cremer, Z. anorg. allg. Chem. 309, 65 (1961).

$$k = k^* \left( \frac{1}{p_{CO_2}} - \frac{1}{p_x} \right)$$

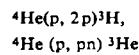
Diese Beziehung läßt sich theoretisch aus der Annahme eines auf der Oberfläche sich einstellenden vorgelagerten Gleichgewichtes  $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO^* + CO_2$  ableiten, wobei  $p_x$  der maximal zu erhaltende Druck (Gleichgewichtsdruck) über dem Reaktionsgut ist. Beim  $MgCO_3$  liegt der Gleichgewichtsdruck bei 500 bis 600 °C so hoch, daß das Glied  $1/p_x$  verschwindet. Die Druckabhängigkeit von  $k$  läßt sich durch

$$k = k^* (1 + b p_{CO_2})/p_{CO_2}$$

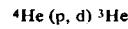
darstellen, eine Beziehung, die man aus den gleichen Ansätzen wie beim  $CaCO_3$ -Zerfall ableiten kann, nur mit der Annahme einer stärkeren  $CO_2$ -Adsorption. [VB 685]

## RUND SCHAU

**Tritium und Helium-3** sollen in Sonneneruptionen durch Beschuß von  $^4He$  mit beschleunigten Protonen nach



und



entstehen. Wie E. Flamm, R. E. Lingenfelter, G. J. F. Macdonald und W. F. Libby berichten, wird diese Ansicht durch den Nachweis von  $^3H$  und  $^3He$  im Erdsatelliten Discoverer XVII direkt gestützt. Der Satellit wurde nach der Eruption vom 12. Nov. 1960 gestartet. Die in seinem Gehäuse gefundenen  $^3H$ - und  $^3He$ -Mengen sind um zwei Zehnerpotenzen größer als auf Grund von Spallationen im Gehäusematerial zu erwarten wäre. Die von Discoverer XVII aufgefangene Eruptionsstrahlung dürfte aus etwa 0,4 %  $^3H$ , 10 %  $^3He$  und 90 %  $^1H + ^4He$  bestanden haben. Aus diesen Zahlenwerten folgt, daß der Zuwachs an  $^3He$  in der Erdatmosphäre größtenteils und der an  $^3H$  zu einem beträchtlichen Teil von der Sonne stammen. Nimmt man ein Gleichgewicht zwischen  $^3He$ -Zuwachs und  $^3He$ -Verlust in der Atmosphäre an, so ergibt sich für  $^3He$  eine mittlere atmosphärische Verweilzeit von  $4 \cdot 10^5$  a, während für  $^4He$  aus dem Uran- und Thorium-Zerfall und der atmosphärischen Konzentration ein Wert  $> 2 \cdot 10^6$  a folgt. Der Mechanismus, nach welchem Helium aus der Atmosphäre entweicht, muß somit stark massenabhängig sein. Diffusions-, Stoß- und ähnliche Prozesse kommen demnach nicht in Frage, vielmehr wird ein thermisches Entwichen (Gravitationsenergie im Boltzmannschen e-Faktor) wahrscheinlich gemacht. / Science (Washington) 138, 48 (1962) / -Ko. [Rd 427]

Bei 50 °C reagiert Vanadiniexacarbonyl mit Cycloheptatrien zu einer mikrokristallinen, rotbraunen, paramagnetischen, in Wasser und Kohlenwasserstoffen unlöslichen Substanz, die als Hexacarbonylvanadat des Vanadium(0)-π-tropylium-π-cycloheptatriens identifiziert werden konnte:

$[V(C_7H_7)(C_7H_8)]^+[V(CO)_6]^-$ . Das  $[V(C_7H_7)(C_7H_8)]^+$ -Kation, das auch als Tetraphenylborat isoliert werden konnte, ist das erste Beispiel dafür, daß über ein Metall der Übergangselemente zwei  $C_7$ -Ringe durch ein durchlaufendes  $\pi$ -Elektronensystem verbunden sind. Da als Nebenprodukt  $V(C_7H_7)(CO)_3$  entsteht, verläuft die Reaktion vermutlich unter Eliminierung eines Wasserstoffs über  $V(C_7H_8)(CO)_3$ . / Chim. e L'Ind. 44, 1217 (1962) / -Pf. [Rd 479]

Über systematische Untersuchungen von Edelgasfluoriden berichtet ein Team aus dem Argonne National Laboratory. Neben  $XeF_4$  wurde massenspektrometrisch die Existenz des Xenondifluorids  $XeF_2$  bewiesen (dieses wurde mittlerweile auch präparativ dargestellt [1]).  $XeF_2$  ist leichter flüchtig als

[1] R. Hoppe et al., Angew. Chem. 74, 903 (1962).

$XeF_4$ . In einer  $XeF_4$ -Probe, die aus sauerstoff-haltigem Fluor dargestellt worden war, wurden massenspektrographisch die Xenonoxyfluoride  $XeOF_3$  und  $XeOF_4$  nachgewiesen. Eine vorläufige Analyse des IR- und Raman-Spektrums und eine vorläufige Röntgenstrukturanalyse ergaben, daß  $XeF_4$  quadratisch (nicht tetraedrisch) gebaut ist. Bei der Hydrolyse von  $XeF_4$  mit Wasser oder verd. NaOH entsteht eine gelbe Lösung, die das gesamte Fluor als Fluorid sowie einen großen Teil des Xenons enthält. Das Xenon läßt sich aus der alkalischen Lösung beim Eindampfen nicht vertreiben. Wird die Lösung jedoch angesäuert, so entweicht das Edelgas beim Eindampfen. Man schließt hieraus auf die Existenz einer vermutlich ionischen Xenon-Verbindung in der Lösung.  $XeF_4$  löst sich in wasserfreiem Fluorwasserstoff; die Lösung ist ein gutes Fluorierungsmitel. Tracerversuche mit Radon-222 bewiesen die Existenz eines Radonfluorids. 5 bis 100  $\mu$ C  $^{222}Rn$  wurden mit  $F_2$  auf 400 °C erhitzt; es entsteht ein schwer flüchtiges Reaktionsprodukt. / C. L. Chernick et al., Science (Washington) 138, 136 (1962) / -Ko. [Rd 428]

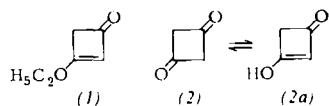
**Xenon (IV)-hydroxyd**,  $Xe(OH)_4$ , stellten N. Bartlett und P. R. Rao dar. 390 mg  $XeF_4$  wurden in einem evakuierten Quarzgefäß in 1,5 ml Wasser gelöst, wobei eine heftige Reaktion eintrat. Der freigesetzte HF wurde sofort abgepumpt und die klare Lösung unter Vakuum eingedunstet. Es hinterblieb ein weißer Rückstand der Zusammensetzung  $Xe(OH)_4$  bzw.  $XeO_2 \cdot 2H_2O$ . Beim Erwärmen auf 30 bis 40 °C detonierte die Substanz äußerst heftig. / Science (Washington) 139, 506 (1963) / -Ko. [Rd 544]

**Metallorganische Verbindungen des Aluminiums mit Acetylen und seinen Homologen** beschrieben P. Chini, A. Baradel, E. Pauluzzi sowie M. De Maldè und diskutierten die Methoden der Darstellung: 1. aus Alkaliacyleniden und  $AlCl_3$ ; 2. aus Hg-Alkyl- oder Arylacyleniden und metall. Al; 3. aus Hg-Alkyl- oder Arylacyleniden und  $AlH_3 \cdot N(CH_3)_3$ ; 4. aus Acetylenkohlenwasserstoffen und  $LiAlH_4$ . Die Synthesen mit  $AlH_3$  führen zur teilweisen Hydrierung der Dreifachbindung. – Man erhält je nach Ausgangsprodukt  $Al(C \equiv CH)_3 \cdot X$  oder  $Al(C \equiv C - R)_3 \cdot X$  mit X = Dioxan, Tetrahydrofuran, Trimethylamin oder Pyridin und R =  $CH_3$ -,  $C_4H_9$ -,  $C_6H_5$ - oder auch die doppelten Komplexe wie  $Li[Al(C \equiv CH)_4] \cdot C_4H_8O$  oder  $K[Al(C \equiv CH)_3F]$ . Die sublimierbaren Verbindungen des Typs  $Al(C \equiv CH)_3 \cdot X$  werden von der Luft oxydiert (ohne sich zu entzünden), reagieren aber mit Wasser und Alkohol sehr heftig. Mit Aceton tritt eine spurenweise Äthinylierung ein. Die nicht explosiven Verbindungen detonieren, wenn der Komplexpartner entfernt wird. / Chim. e L'Ind. 44, 1220 (1962) / -Pf. [Rd 478]

**Die Reaktion von Difluordichlormethan und Äthan mit blanken Eisenoberflächen** untersuchte R. W. Roberts. Das Eisen wurde als dünner Film auf die Innenfläche von Kolben aus  $^3$ Pyrex-

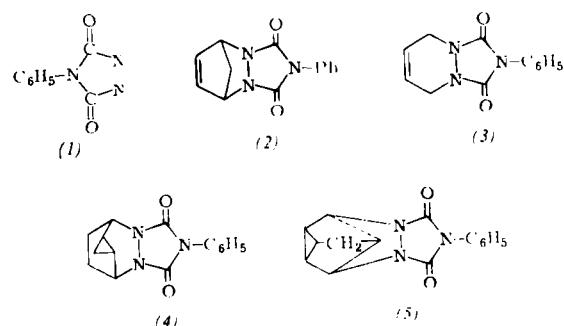
Glas aufgedampft. Nach Zugabe des Gasgemischs (Größenordnung  $2 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$  Mol) wurde auf 200 bzw.  $350^{\circ}\text{C}$  erwärmt und nach einiger Zeit analysiert. Beide Gase werden durch die reine Fe-Oberfläche stark adsorbiert. / Nature (London) 195, 1094 (1962) / -Ko. [Rd 426]

**Die Synthese von Cyclobutandion-(1,3) gelang H. H. Wasserman und E. V. Dehmlow.** Der Enoläthyläther von Cyclobutandion-(1,3) (1), erhalten aus Äthoxyacetylen und Keten, gibt mit kalter 90-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Stehenlassen über Nacht, Ausgießen auf Eis) das Diketon (2) in 30 % Ausbeute;  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ ,  $\text{Fp} = 119\text{--}120^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Mit Diazoäthan wird (1)



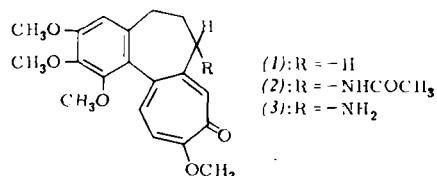
zurückgebildet. In polaren Lösungsmitteln liegen offensichtlich erhebliche Mengen (2) in der Enolform (2a) vor (Bromentfärbung,  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion in Wasser). (2) verhält sich wie eine starke Säure. / J. Amer. chem. Soc. 84, 3786 (1962) / -Ma. [Rd 431]

**4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (1), ein neues, starkes Dienophil,** stellten R. C. Cookson et al. in 80 % Ausbeute her, indem sie 4-Phenylurazol mit tert.-Butylhypochlorit in trockenem Aceton bei  $-50$  bis  $-78^{\circ}\text{C}$  oxydierten. Als Dienophil kann (1) ohne Isolierung verwendet werden. Durch Vakuumsublimation erhält man es in Form roter Nadeln, die bei Ausschluß von Licht, Feuchtigkeit, Alkali, Säure und Alkohol stabil sind. Die Substanz zersetzt sich bei  $160$  bis  $180^{\circ}\text{C}$ , in Lösung bereits bei Raumtemperatur. In Aceton gelöst reagiert (1) mit Cyclopentadien bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu (2), mit Butadien und Cycloheptatrien bei  $-50^{\circ}\text{C}$  zu (3) und (4). Mit



Bicycloheptadien bildet (1) in siedendem Aceton unter Rückfluß das „anomale“ Addukt (5), das den Addukten mit anderen Dienophilen entspricht. Das im Gegensatz zu anderen carbonyl-flankierten Azoverbindungen wie Azodicarbonäureester stark dienophile Verhalten von (1) wird auf die cis-Fixierung der Azoverbindung zurückgeführt. / Tetrahedron Letters 1962, 615 / -W. [Rd 430]

**Die cytotoxische Wirksamkeit von Desacetylarnino-colchicin (1) ist etwa zehnmal stärker als die des Colchicins (2).** R. Schindler übertrug Zellkulturen von Mäuse-Mastzell-Tumor

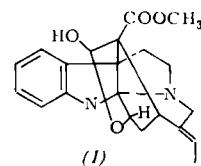


in ein Nährmedium, das mit verschiedenen Mengen Colchicin oder Desacetylarnino-colchicin versetzt war. Nach 12 h (bzw. 24 h) wurde ein beliebiger Anteil der Kulturen entnommen;

die Zellen wurden durch Zusatz eines gleichen Volumens von Äthanol-Essigsäure-Wasser (5:2:3) getötet, abzentrifugiert und in einer 0,025 %igen Kristallviolett-Lösung wieder suspendiert. Bei der Auszählung der Zellen ergab sich, daß das Desacetylarnino-colchicin wie das Colchicin die Zellteilung in der Metaphase arretiert; doch ist für den gleichen quantitativen Effekt nur etwa  $1/10$  der Menge des Colchicins notwendig. Da sich das Desacetyl-colchicin (3) bei einem analogen Versuch nur  $1/3$  so wirksam wie Colchicin erwies, ist anzunehmen, daß nicht das Fehlen der Acetylgruppe, sondern das Fehlen der Aminogruppe für die höhere Aktivität verantwortlich ist. / Nature (London) 196, 73 (1962) / -R. [Rd 446]

**Menschen mit erhöhtem Blutdruck haben eine verminderte Fähigkeit, salzigen Geschmack wahrzunehmen.** Dies ergab sich bei einem Reihenversuch von Norma Fallis, L. Lasagna und L. Tétreault, bei dem Patienten mit zu hohem Blutdruck und Kontrollpersonen mit normalem Blutdruck veranlaßt wurden, durch Geschmacksprobe aus mehreren Reihen von je vier Gefäßen, von denen drei destilliertes Wasser enthielten, ein vierstes mit einer Kochsalz- oder Zuckerlösung herauszufinden. Die Konzentrationen der Lösungen wurden von Reihe zu Reihe verdoppelt. Bei jeder Versuchsperson wurden die Konzentration, bei der die erste Geschmackswahrnehmung auftrat (untere Wahrnehmungsgrenze), und jene Konzentration, bei der der Geschmack eindeutig identifiziert werden konnte, festgehalten. Bei der Prüfung auf süßen Geschmack ergab sich, daß beide Werte zusammenfallen und daß zwischen Versuchs- und Kontrollpersonen kein Unterschied besteht. Auch beim Vergleich der unteren Wahrnehmungsgrenzen für salzigen Geschmack ergaben sich keine Unterschiede zwischen Patienten und Kontrollpersonen. Deutlich vermindert war jedoch die Fähigkeit der Patienten, den salzigen Geschmack eindeutig als solchen zu identifizieren. Dieses Ergebnis legt die Annahme nahe, daß Menschen mit zu hohem Blutdruck ständig größere Salzmengen zu sich nehmen, da sie den salzigen Geschmack weniger gut als Normalpersonen wahrnehmen. Der Salzaufnahme könnte damit als ätiologischem Faktor für Hypertonie eine größere Bedeutung zu kommen als bisher angenommen wurde. / Nature (London) 196, 74 (1962) / -R. [Rd 445]

**Corymin** aus *Hunteria corymbosa* wurde von A. K. Kiang und G. F. Smith isoliert und aufgeklärt. Corymin (1) ( $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fp} = 189\text{--}192^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{18} + 27,3^{\circ}$  (Chlf.)) wird aus dem gesamten basischen Extraktionsgut der Blätter chromatographisch gewonnen. (1) ist eine einwertige Base,  $\text{pK}_a = 7,86$ , die folgende Salze bildet: Nitrat ( $\text{Fp} = 204\text{--}205^{\circ}\text{C}$ ), Pikrat ( $\text{Fp} = 136\text{--}137^{\circ}\text{C}$ ), Methojodid ( $\text{Fp} = 188\text{--}190^{\circ}\text{C}$ ) und ein Mono-



O-acetat ( $\text{Fp} = 159\text{--}161^{\circ}\text{C}$ ); mit  $\text{LiAlH}_4$  geht (1) in ein Triol über. Durch alkalische Abbaureaktionen, spektroskopische Untersuchungen und Röntgenstrukturuntersuchungen konnte die Struktur ermittelt werden. / Proc. chem. Soc. 1962, 298 / -De. [Rd 440]

**Histochemischer Nachweis von Submikromengen Biotin** gelingt nach D. Glick und R. B. Ferguson durch mikroskopische Beobachtung der Trübung eines Mikrotropfens (0,6 bis 0,01  $\mu\text{l}$ ), der in einem gepufferten Nährmedium *Lactobacillus arabinosis* 17-5 enthält. Die Trübung wird photometrisch gemessen und aus der Absorption auf den Biotin-Gehalt geschlossen. Bestimmungen bis zu  $10^{-15}$  g Biotin können ausgeführt werden, wobei die Genauigkeit nicht unter der von „Makro-Bestimmungsmethoden“ liegen soll. / Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 109, 811 (1962) / -De. [Rd 437]