

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).

$$k = k^* \left(\frac{1}{p_{\text{CO}_2}} - \frac{1}{p_x} \right)$$

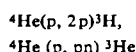
Diese Beziehung läßt sich theoretisch aus der Annahme eines auf der Oberfläche sich einstellenden vorgelagerten Gleichgewichtes $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO}^* + \text{CO}_2$ ableiten, wobei p_x der maximal zu erhaltende Druck (Gleichgewichtsdruck) über dem Reaktionsgut ist. Beim MgCO_3 liegt der Gleichgewichtsdruck bei 500 bis 600 °C so hoch, daß das Glied $1/p_x$ verschwindet. Die Druckabhängigkeit von k läßt sich durch

$$k = k^* (1 + b p_{\text{CO}_2}) / p_{\text{CO}_2}$$

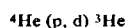
darstellen, eine Beziehung, die man aus den gleichen Ansätzen wie beim CaCO_3 -Zerfall ableiten kann, nur mit der Annahme einer stärkeren CO_2 -Adsorption. [VB 685]

RUNDSCHAU

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 Spallation im Gehäusematerial zu erwarten wäre. Die von Discoverer XVII aufgefangene Eruptionsstrahlung dürfte aus etwa 0,4 % ^3H , 10 % ^3He und 90 % $^1\text{H} + ^4\text{He}$ 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 Entweichen (Gravitationsenergie im Boltzmannschen e-Faktor) wahrscheinlich gemacht. / Science (Washington) 138, 48 (1962) / -Ko. [Rd 427]

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

$[\text{V}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_7\text{H}_8)]^+[\text{V}(\text{CO})_6]^-$. Das $[\text{V}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_7\text{H}_8)]^+$ -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 π -Elektronensystem verbunden sind. Da als Nebenprodukt $\text{V}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3$ entsteht, verläuft die Reaktion vermutlich unter Eliminierung eines Wasserstoffions über $\text{V}(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_3$. / 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 Fluorierungsmittel. Tracerversuche mit Radon-222 bewiesen die Existenz eines Radonfluorids. 5 bis 100 μC ^{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]

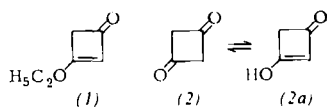
Xenon (IV)-hydroxyd, $\text{Xe}(\text{OH})_4$, stellten N. Bartlett und P. R. Rao dar. 390 mg XeF_4 wurden in einem evakuierten Quarzgefäß in 1,5 ml Wasser gelöst, wobei eine heftige Reaktion eintrat. Der freigesetzte HF wurde sofort abgepumpt und die klare Lösung unter Vakuum eingedunstet. Es hinterblieb ein weißer Rückstand der Zusammensetzung $\text{Xe}(\text{OH})_4$ bzw. $\text{XeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 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 Maldé und diskutierten die Methoden der Darstellung: 1. aus Alkylacetyleniden und AlCl_3 ; 2. aus Hg-Alkyl- oder Arylacetyleniden und metall. Al; 3. aus Hg-Alkyl- oder Arylacetyleniden und $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$; 4. aus Acetylenkohlenwasserstoffen und LiAlH_4 . Die Synthesen mit AlH_3 führen zur teilweisen Hydrierung der Dreifachbindung. — Man erhält je nach Ausgangsprodukt $\text{Al}(\text{C} \equiv \text{CH})_3 \cdot \text{X}$ oder $\text{Al}(\text{C} \equiv \text{C}-\text{R})_3 \cdot \text{X}$ mit $\text{X} = \text{Dioxan}$, Tetrahydrofuran, Trimethylamin oder Pyridin und $\text{R} = \text{CH}_3-$, C_4H_9- , C_6H_5- oder auch die doppelten Komplexe wie $\text{Li}[\text{Al}(\text{C} \equiv \text{CH})_4] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ oder $\text{K}[\text{Al}(\text{C} \equiv \text{CH})_3]\text{F}$. Die sublimierbaren Verbindungen des Typs $\text{Al}(\text{C} \equiv \text{CH})_3 \cdot \text{X}$ 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 explosiblen 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 $^{\circ}\text{Pyrex}$ -

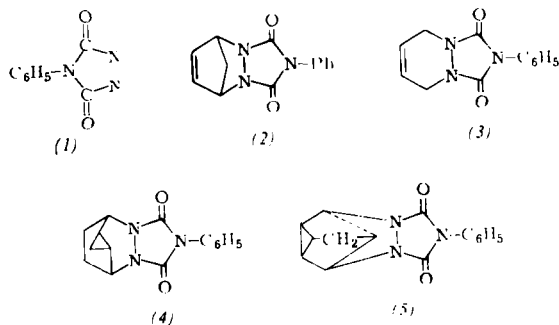
Glas aufgedampft. Nach Zugabe des Gasgemischs (Größenordnung $2-5 \cdot 10^{-6}$ Mol) wurde auf 200 bzw. 350°C erwärmt und nach einiger Zeit analysiert. Beide Gase werden durch die reine Fe-Oberfläche stark adsorbiert. / *Nature* (London) 195, 1094 (1962) / -Ko. [Rd 426]

Die Synthese von Cyclobutandion-(1.3) gelang H. H. Wasserman und E. V. Dehmow. Der Enoläthyläther von Cyclobutandion-(1.3) (1), erhalten aus Äthoxyacetylen und Keten, gibt mit kalter 90-proz. H_2SO_4 (Stehenlassen über Nacht, Ausgießen auf Eis) das Diketon (2) in 30 % Ausbeute; $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$, Fp = $119-120^\circ\text{C}$ (Zers.). Mit Diazoäthan wird (1)



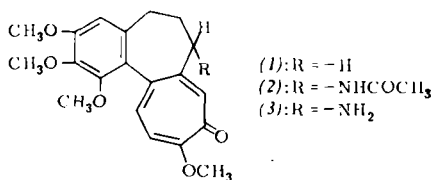
zurückgebildet. In polaren Lösungsmitteln liegen offensichtlich erhebliche Mengen (2) in der Enolform (2a) vor (Bromentfärbung, FeCl_3 -Reaktion in Wasser). (2) verhält sich wie eine starke Säure. / *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3786 (1962) / -Ma. [Rd 431]

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°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°C , in Lösung bereits bei Raumtemperatur. In Aceton gelöst reagiert (1) mit Cyclopentadien bei -78°C zu (2), mit Butadien und Cycloheptatrien bei -50°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 Azodicarbonsäureester stark dienophile Verhalten von (1) wird auf die cis-Fixierung der Azoverbindung zurückgeführt. / *Tetrahedron Letters* 1962, 615 / -W. [Rd 430]

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

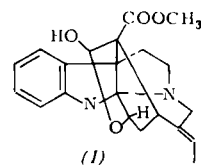


in ein Nährmedium, das mit verschiedenen Mengen Colchicin oder Desacetylaminocolchicin versetzt war. Nach 12 h (bzw. 24 h) wurde ein beliebiger Anteil der Kulturen entnommen;

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 Desacetylaminocolchicin 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 Desacetylaminocolchicin (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. Tetreault, 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 viertes 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 Salzengen zu sich nehmen, da sie den salzigen Geschmack weniger gut als Normalpersonen wahrnehmen. Der Salzaufnahme könnte damit als ätiologischer Faktor für Hypertonie eine größere Bedeutung zukommen 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) ($\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$, Fp = $189-192^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} + 27,3^\circ$ (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 (Fp = $204-205^\circ\text{C}$), Pikrat (Fp = $136-137^\circ\text{C}$), Methojodid (Fp = $188-190^\circ\text{C}$) und ein Mono-



O-acetat (Fp = $159-161^\circ\text{C}$); mit 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 arabinosus* 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]