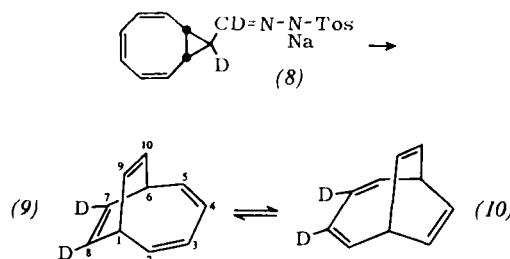


sich bei diesen Verbindungen die Substituenten nunmehr gemäß (3f) bzw. (3c) an einer der isolierten Doppelbindungen befinden. Diese Zuordnung wurde chemisch wie folgt erhärtet: Durch Hydrierung der Säure (3f) gelangt man zu einer als (6f) aufzufassenden Hexahydrosäure, aus der mit Acetylchlorid das zu (7a) isomere Anhydrid (6a) [Fp 114 °C; UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4100$) in Dioxan] entsteht. Wird (6f) wie das Anhydrid (7a) oxidativ abgebaut (s.o.), so läßt sich nach Behandlung des Oxidationsproduktes mit Diazomethan ein Ester isolieren, der als 1,4-Cyclooctandicarbonsäure-dimethylester anzusprechen ist^[8].

Aus (3f) können interessanterweise je nach den Dehydratisierungsbedingungen zwei verschiedene Anhydride gewonnen werden. Beim Erhitzen auf 180 °C oder bei der Einwirkung von Acetylchlorid bei Raumtemperatur wird (5a) zurückgebildet, während bei Behandlung mit Äthoxyacetylen^[10] bei -30 °C ein isomeres Anhydrid faßbar ist, das sich thermisch leicht in (5a) umlagert. Das instabile Anhydrid muß (3a) sein, denn seine katalytische Hydrierung über Platin in Methanol bei -10 °C ergibt (6a). Die Bestrahlung von (1a) bei 0 °C führt erwartungsgemäß ebenfalls zu (3a). Die Kinetik der thermischen Isomerisierung von (3a) zu (5a) in CDCl_3 wurde NMR-spektroskopisch zwischen 17 und 25 °C verfolgt^[11]. Die Reaktion ist erster Ordnung, und ihre Geschwindigkeitskonstante genügt der Arrhenius-Gleichung: $k = 5,5 \cdot 10^{13} \exp[(-24,5 \pm 2,7) \text{kcal/RT}] \text{ sec}^{-1}$.

Der bei der Hydrolyse von (5a) bzw. der Dehydratisierung von (3f) im Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-Gerüst zu beobachtende reversible Positionswechsel funktioneller Gruppen erklärt sich zwangsläufig durch die Annahme einer Folge intramolekularer Dien- und Retrodien-Reaktionen, bei denen die Tetracyclo[4.4.0.0^{2,10}.0^{5,7}]deca-3,8-diene (4f) bzw. (4a) als Zwischenstufen auftreten (Schema 2).

Die beim Anhydrid (3a) festgestellte degenerierte Valenzisomerisierung des Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-Gerüstes wurde durch Deuterium-Markierung auch bei der Stammverbindung (3b) nachgewiesen.



Das Natrium-Salz des [9,10-D₂]-*cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-*anti*-9-carboxaldehyd-tosylhydrazons (8), das in Anlehnung an die Synthese der nicht markierten Verbindung^[12] durch Einsatz von $[\alpha\text{-D}]\text{-Diazooessigsäure-äthylester}$ und LiAlD₄ erhalten wurde, liefert bei der Thermolyse in Diäthylenglykol-dimethyläther (90 °C) dideuteriertes Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (massenspektrometrisch bestimmter Deuteriumgehalt = 97,5 % d.Th.). Die Position des Deuteriums im Thermolyseprodukt, die nach dem für den Zerfall von (8) angenommenen Mechanismus^[13] durch (9) wiedergegeben werden sollte, wurde NMR-spektroskopisch bestimmt. Das Spektrum des gaschromatographisch (Säulentemperatur 130 °C) gereinigten Produktes besteht aus vier Signalgruppen, für die sich durch Spin-Entkopplung die in Tabelle 1 gezeigte Zuordnung treffen läßt.

Tabelle 1. NMR-Signale des D₂-Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraens (aufgenommen in CCl_4 mit TMS als innerem Standard bei 100 MHz).

Proton	H ² , H ⁵	H ³ , H ⁴	H ⁷ –H ¹⁰	H ¹ , H ⁶
v [τ]	3,94	4,33	4,53	6,88
relative Intensität	2,0	1,48	2,74	2,0
gefunden	2,0	1,36	2,72	2,0
berechnet [a]				

[a] Für ein 2:1-Gemisch von (9) und (10) mit 97,5-proz. Markierung.

Die relativen Intensitäten der Signale zeigen, daß ein 2:1-Gemisch von (9)^[14] und (10) vorliegt. Das Verhältnis von (9) zu (10) entspricht dem statistischen Gewicht, das den beiden Markierungs-Isomeren gemäß einer Äquilibrierung nach Schema 2 zukommt. Die Bildung von (9) beim thermischen Zerfall von (8) und seine degenerierte Valenzisomerisierung unter den Synthesebedingungen erscheinen damit gesichert.

Eingegangen am 12. August 1968 [Z 850]

[*] Dr. W. Grimm, Dipl.-Chem. H. J. Riebel und Prof. Dr. E. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

[1] E. Vogel, W. Grimm, W. Meckel, H. J. Riebel u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 78, 599 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 590 (1966).

[2] W. von E. Doering u. J. W. Rosenthal, Tetrahedron Letters 1967, 349.

[3] H. J. Riebel, Dissertation, Universität Köln, voraussichtlich 1968.

[4] E. Babad, D. Ginsburg u. M. B. Rubin, Tetrahedron Letters 1968, 2361.

[5] Persönliche Mitteilung von Prof. S. Masamune, University of Alberta.

[6] P. P. Garcia u. J. H. Wood, J. org. Chemistry 26, 4167 (1961).

[7] J. J. Bloomfield, Monsanto Company, St. Louis, hat das Photoanhydrid inzwischen ebenfalls als (5a) erkannt (persönliche Mitteilung).

[8] Die Strukturzuordnung stützt sich auf den Vergleich des IR-Spektrums mit dem des aus 1,3,5-Cyclooctatrien-1,6-dicarbonsäure-dimethylester [9] durch katalytische Hydrierung gewonnenen 1,4-Cyclooctandicarbonsäure-dimethylesters (vermutlich ein *cis-trans*-Isomerengemisch).

[9] E. Vogel, O. Roos u. K.-H. Disch, Liebigs Ann. Chem. 653, 55 (1962).

[10] J. F. Arens u. T. Doornbos, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 79 (1955).

[11] Das Zwischenprodukt (4a) wurde bei der Isomerisierung nicht beobachtet, doch scheint (3a) bereits bei -10 °C mit einer geringen Menge an (2a) im Gleichgewicht zu stehen.

[12] M. Jones jr. u. L. T. Scott, J. Amer. chem. Soc. 89, 150 (1967).

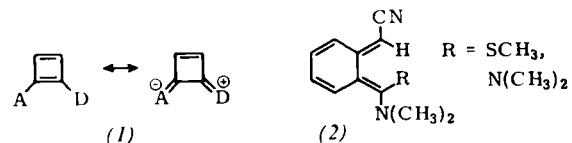
[13] M. Jones jr. u. S. D. Reich, J. Amer. chem. Soc. 89, 3935 (1967).

[14] Die Gegenwart eines D₂-Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraens, in dem sich an beiden isolierten Doppelbindungen je ein Deuteriumatom befindet, ist auszuschließen, da das Signal für H⁷–H¹⁰ keine H–D-Kopplung aufweist.

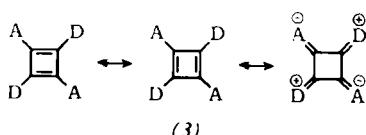
Ein stabiles Cyclobutadien^{**}

Von R. Gompper und G. Seybold^[*]

Cyclobutadien^[1] sowie seine Alkyl-, Aryl- und Halogen-Derivate sind bislang nur indirekt nachgewiesen worden. Roberts^[2] hat für das 1-*p*-Dimethylanilino-2-*p*-nitrophenyl-cyclobutadien eine erhöhte Stabilität auf Grund eines „push-pull“-Effektes der Substituenten D (Elektronendonator) und A (Elektronenacceptor) gemäß (1) vorhergesagt. Eine HMO-Berechnung^[3] für das 1-Amino-2-cyan-cyclobutadien stützt

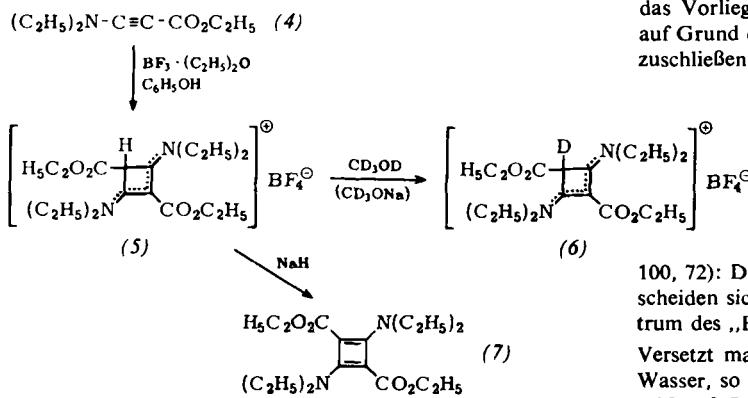


diese Anschauung. Wie stark die stabilisierende Wechselwirkung von D und A tatsächlich ist, wird am sechsgliedrigen Ring durch die Synthese der bei Raumtemperatur beständigen *o*-Chinodimethane (2)^[4] dargelegt. Alle Versuche zur Herstellung von Cyclobutadienen (1) sind jedoch bisher fehlgeschlagen^[5]. Stärker als in (1) müßte sich der stabilisierende Effekt von D und A in Cyclobutadienen (3) auswirken.



Wie Viehe^[6] zeigte (s. auch^[7]), lassen sich Inamine zu Cyclobutencyaninen „dimerisieren“. – Versetzt man Diäthylaminopropiolsäure-äthylester (4), hergestellt aus α -Brom- β -diäthylamino-acrylsäure-äthylester mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak^[8], bei -10°C in Dichlormethan unter Stickstoff langsam mit einer Lösung von Bortrifluorid-Äther und Phenol in Dichlormethan (entsprechend der Arbeitsvorschrift in^[7]), so erhält man nach Verdampfen des Lösungsmittels, Chromatographie des zurückgebliebenen gelben Öls (Silicagel/Chloroform) und zweimaligem Umkristallisieren der so erhaltenen Kristalle aus Äthanol/Äther farblose Nadeln vom $\text{Fp} = 64-65^{\circ}\text{C}$ (Ausb. ca. 35%). Auf Grund der Angaben über die „Dimerisierung“ von Inaminen^[6, 7] muß es sich um das Cyclobutencyaninsalz (5) handeln.

Elementaranalyse, IR-Spektrum (1725, 1685, 1600, 1450, 1080 cm⁻¹), UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} = 286,5 \text{ nm, log } \epsilon = 4,51$), 60-MHz ¹H-NMR-Spektrum [in Tetrahydrofuran: $\tau = 4,9$ (1 H, S); $\tau = 5,7$ (4 H; OCH₂), aufgespaltenes Quadruplett; $\tau = 5,93$ (4 H; NCH₂), Q; $\tau = 6,35$ (4 H; NCH₂), Q; $\tau = 8,69$ (18 H, aufgespaltenes Tripplet], ¹⁹F-NMR-Spektrum (in CDCl₃: Singulett bei -13,7 ppm relativ zu externem C₆F₆; vgl. dazu den Wert für NaBF₄⁽⁹⁾) und ¹¹B-NMR-Spektrum (in CHCl₃: Singulett bei 0,09 ppm relativ zu externem BF₃-Äther) stehen in Einklang mit der Struktur (5).



und den Daten verwandter Verbindungen [6, 7]. Das Massenspektrum [10] zeigt neben der dem Kation von (5) zuzuschreibenden Spitze bei $m/e = 339$ (75 %) als intensivste Spitze bei $m/e = 338$ das Molekular-Ion von (7).

Fügt man zur Lösung von (5) in CD_3OD bei Raumtemperatur eine katalytische Menge CD_3ONa , so verschwindet das Singulett des tert. Protons bei $\tau = 4,9$ innerhalb von weniger als 2,5 min. Da die übrigen Signale des NMR-Spektrums sich nicht verändern, kann – abgesehen von einem H–D-Austausch, bei dem (6) gebildet wird – keine Änderung der Molekülstruktur von (5) eingetreten sein [(6) wurde noch nicht isoliert]. Die einfachste Erklärung für die Bildung von (6) aus (5) ist das intermediäre Auftreten von (7), das rasch zu (6) deuteriert wird.

Lösungen von (5) in THF oder D₈-THF oder Benzol färben sich auf Zusatz von Natriumhydrid unter Wasserstoffentwicklung gelb. Die gelbe Farbe der durch Filtration von überschüssigem NaH befreiten Lösungen hält sich bei Raumtemperatur einige Zeit, so daß sie NMR-spektroskopisch untersucht werden können. Die Spektren sind nur mit dem Vorliegen des symmetrisch substituierten Cyclobutadiens (7) in Einklang zu bringen: In D₈-THF: $\tau = 6,0$, Q; $\tau = 8,7$, T (das gedehnte Spektrum zeigt, daß die Signale des Quadruplets stärker, die des Triplets schwächer aufgespalten sind); Intensitätsverhältnis 2:3. In C₆D₆: $\tau = 5,84$ (OCH₂), $\tau = 6,08$ (NCH₂), M; $\tau = 8,93$, T; Intensitätsverhältnis 2:3.

Die beiden Quadrupletts der OCH_2 - und NCH_2 -Protonen von (7) überlagern sich so, daß ein 6-Linien-Spektrum (Intensitätsverhältnis 1:3:5:7:6:2) zustande kommt.

Gibt man Trifluoressigsäure zur Lösung von (7) in D_8 -THF, so verschwindet die gelbe Farbe fast vollständig, und das NMR-Spektrum zeigt im CH_2 - und CH_3 -Bereich wieder das-selbe Aufspaltungsbild wie das Spektrum von (5). Lediglich das Singulett des tert. Protons ist von $\tau = 4,9$ nach 5,2 ver-schoben. Dies ist auf das veränderte Anion ($CF_3CO_2^-$) und die Veränderung des Solvens durch überschüssige Trifluoressigsäure zurückzuführen; auch im NMR-Spektrum von (5) in D_8 -THF/ CF_3CO_2H tritt diese Verschiebung auf ($\tau = 5,05$).

Dampft man Lösungen von (7) in wasserfreiem Benzol oder THF bei 0 °C im Rotationsverdampfer ein, so bleibt ein gelbes Öl zurück, das entweder von selbst oder nach Anreiben kristallisiert. Man erhält gelbe Blättchen, die an der Luft sehr rasch zerfließen. Das IR-Spektrum (stärkste Banden bei 1610, 1560 und 1140 cm⁻¹) unterscheidet sich deutlich von dem des Ausgangsproduktes (5). UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}}^{\text{Benzol}} = 309 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}} = 295 \text{ nm}$. Im Massenspektrum^[11] findet sich die intensivste Spitze bei m/e = 338 [\equiv Molekular-Ion von (7)]. Daneben erscheint eine wesentlich schwächere Spitze bei m/e = 356 die dem Molekular-Ion eines „Hydrates“ von (7) zuzuschreiben ist. Das Hochauflösungsmassenspektrum^[11] ergibt für die Spitze bei m/e = 338 die elementare Zusammensetzung C₁₈H₃₀N₂O₄ und bestätigt damit das Vorliegen von (7). Für die Spitze bei m/e = 356 ist das Ergebnis C₁₈H₃₂N₂O₅ [\equiv (7)·H₂O]. Ein möglicher Zerfall (thermisch oder unter Elektronenbeschluß) des „Hydrates“ in das Cyclobutadien (7), durch den das Vorliegen von (7) hätte vorgetäuscht sein können, ist auf Grund des Massenspektrums des reinen „Hydrates“ auszuschließen (m/e = 356, 311, 284, 283, 256, 238, 210, 184,

100, 72): Die Zerfallsreihen der beiden Verbindungen unterscheiden sich grundsätzlich; vor allem fehlt im Massenspektrum des „Hydrates“ die Spur bei $m/e = 338$.

Versetzt man die Lösung von (7) in D_6 -Aceton mit wenig Wasser, so taucht im NMR-Spektrum ein Singulett bei $\tau = 4,85$ auf. Daraus darf geschlossen werden, daß es sich beim „Hydrat“ um eine mit (5) verwandte Verbindung handelt.

2,4-Bis(diäthylamino)-1,3-cyclobutadien-1,3-dicarbonsäure-diäthylester (7):

100 mg (5) werden in 1 ml wasserfreiem Benzol suspendiert, 100 mg NaH zugesetzt, das Gemisch kurz auf ca. 40 °C erwärmt und dann nach Erkalten durch eine kleine Fritte (G 3) in ein Schlenkkölbchen filtriert. Das gelbe Filtrat wird eingefroren und das Benzol mit einer Ölspitze bei 0 °C abgesaugt (Dauer ca. 2 Std.). Als Rückstand verbleiben hellgelbe Kristalle vom $F_p = 50-52$ °C. Laut Massenspektrum^[11] [m/e = 338 (100 %), 309 (65 %), 293 (30 %), 249 (40 %), 72 (40 %), 29 (40 %)] ist der „Hydrat“-Anteil dieses Produktes < 0,3 %. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Präparates in $\text{D}_6\text{-Aceton}$ [$\tau = 6,0$, (NCH_2) ; $\tau = 5,7$ (OCH_2)] ist mit Struktur (7) im Einklang. – Alle Operationen werden unter Reinststickstoff ausgeführt.

Eingegangen am 12. August 1968 [Z 851]

[*] Prof. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. G. Seybold
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[**] Diese Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[1] *L. Watts, J. D. Fitzpatrick u. R. Pettit, J. Amer. chem. Soc.*
 87, 3253 (1965).

- [2] *J. D. Roberts*, Special Publication (Chem. Soc., London) No. 12, 111 (1958).
- [3] *M. P. Cava u. M. J. Mitchell*: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967, S. 394.
- [4] *R. Gompper, E. Kutter u. H. Kast*, Angew. Chem. 79, 147 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 171 (1967).
- [5] *R. Breslow, D. Kivelevich, M. J. Mitchell, W. Fabian u. K. Wendel*, J. Amer. chem. Soc. 87, 5132 (1965); vgl. [3], dort S. 41.
- [6] *H. G. Viehe, R. Buyle, R. Fuks, R. Merényi u. J. M. F. Oth*, Angew. Chem. 79, 53 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 77 (1967); *H. G. Viehe*, persönliche Mitteilung.
- [7] *J. Ficini u. C. Barbara*, Tetrahedron Letters 1966, 6425.
- [8] Drei weitere Verbindungen dieses Typs („Äthinolige Säureamide und Urethane“) wurden von *K. Hafner* und *M. Neunenschwander* [Angew. Chem. 80, 443 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 459 (1968)] auf ähnliche Weise unabhängig von uns hergestellt. — Diäthylaminopropiolsäure-diäthylamid und -methylester haben *H. G. Viehe* und *R. Buyle* auf einem anderen Weg gewonnen (*H. G. Viehe*, persönliche Mitteilung).
- [9] *R. D. Chambers, H. D. Clark, L. W. Reeves u. C. J. Willis*, Canad. J. Chem. 39, 258 (1961).
- [10] Aufgenommen bei den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.
- [11] Für die Aufnahme und Analyse des Massenspektrums von (7) danken wir Dr. *A. Prox*, Technische Hochschule München.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Hochdruckeigenschaften und Struktur der Flüssigkeiten

Von *E. Kuss* [*]

Im Gegensatz zu Feststoffen überstreicht man in komprimierten Gasen und Flüssigkeiten mit Drücken bis etwa 10 kbar einen sehr weiten Dichtebereich und kann aus den physikalischen Eigenschaften wertvolle Aussagen über die zwischenmolekularen Kräfte und die noch weitgehend ungeklärte Struktur der Flüssigkeiten erhalten. In diesem Zusammenhang interessieren die pVT-Daten und Zustandsgleichungen, die Wärmeleitung, die Viskosität, die Spin-Gitter-Wechselwirkung der kernmagnetischen Resonanz und die elektrische Doppelbrechung.

Die theoretische Berechnung der zweiten, dritten, vierten und höheren Virialkoeffizienten aus zugrundegelegten Potentialfunktionen führen zu sehr komplizierten mathematischen Ausdrücken und teilweise sehr unterschiedlichen Konstanten für die Potentialfunktionen. Wegen der mathematischen Schwierigkeiten wird das Potential $U(r)$ stets kugelsymmetrisch angesetzt, d.h. der Einfluß der Molekülform ist theoretisch noch nicht zu erfassen.

Experimentell wurde der Einfluß der Molekülstruktur auf die pVT-Daten von Flüssigkeiten bis 2000, in anderen Fällen bis 5000 atm untersucht. Hierzu wurden eine Piezometer- und eine Auftriebsmethode entwickelt. Mangels eines geeigneten Materials für den Auftriebskörper wurde die Meßsubstanz in das Innere eines Hohlkörpers gebracht und der Auftrieb in einer Quecksilberumgebung gemessen. Noch nicht abgeschlossene Messungen zeigen, daß einige Substanzen mit extrem starker Druckabhängigkeit der Viskosität eine auffallend niedrige Kompressibilität haben (z.B. 2,4-Bis-(1-phenyläthyl)methoxybenzol).

Für die Viskositätsmessungen wurden ein Kugelfall-Viskosimeter (Genauigkeit $\pm 2\%$) und ein Kapillarviskosimeter (Genauigkeit $\pm 10\%$) verwendet, die beide für einen vollautomatischen Betrieb geeignet sind. An umfangreichem Material wurde der Einfluß der Kettenlänge, des „Verzweigungsgrades“ und anderer Parameter der Molekülstruktur auf das Viskositäts-Druck-Verhalten nachgewiesen. Anhand der gefundenen Beziehungen ließen sich Substanzen synthetisieren, deren Viskosität bei 2000 atm bis zu $8 \cdot 10^6$ größer ist als bei Atmosphärendruck [1]. — Ein Vergleich von Messungen der Druckabhängigkeit der Viskosität und der kernmagnetischen Relaxation führt nach *Benedek* und *Purcell* [2] zu dem Schluß,

daß die Translations-Freiheitsgrade mit wachsendem Druck stärker herabgesetzt werden als die Rotations-Freiheitsgrade.

Der sehr kleine Meßeffekt bei der elektrischen Doppelbrechung erfordert für Hochdruckuntersuchungen die völlige Eliminierung der Stördoppelbrechung der Hochdruckfenster. An Benzol ergab sich eine starke Anomalie in der Druckabhängigkeit der Kerrkonstante [3], die auf eine Beeinflussung der π -Elektronenwolke oder eine außergewöhnliche Änderung der Flüssigkeitsstruktur unter Druck schließen läßt.

[Physikalisch-chemisches Kolloquium, Technische Universität Berlin, am 5. Juli 1968] [VB 170]

[3] *E. Kuss u. H. H. Heydemann*, Z. physik. Chem. N. F. 43, 97 (1964).

Elektrische Erregung der Axonmembran als kooperativer Kationenaustausch

Von *G. Adam* [*]

Die weitgehend akzeptierte Theorie der Nervenerregung von *Hodgkin* und *Huxley* [1] macht keine Aussage, wie der Zustand der Axonmembran durch das Membranpotential oder die Kationenaktivitäten gesteuert wird.

Faßt man dagegen die Axonmembran als einen zweidimensionalen Kationenaustauscher in Wechselwirkung mit den Elektrolytreservoirn innen und außen auf, so läßt sich ein physikalisch-chemischer Mechanismus für die Steuerung des elektrischen Membranzustands angeben [2]. Danach binden die Gitterplätze des Kationenaustauschers im Ruhezustand Calcium-Ionen. Bei Depolarisierung oder Erniedrigung der Calciumaktivität im Außenmedium wird der Ruhezustand thermodynamisch instabil, und Calcium auf den Gitterplätzen wird kooperativ durch einwertige Kationen ausgetauscht. Die Ionenbewegungen bei diesem Kationenaustausch ergeben einen Ionenstrom nach innen, wie er z.B. beim „voltage-clamp“-Experiment (Spannungsklammer-Experiment) beobachtet wird.

Dieser kooperative Kationenaustausch wird durch eine zweidimensionale Phasenumwandlung beschrieben. Seine Kinetik läßt sich für kleine Depolarisierungen nach dem Konzept der Keimbildung und des Keimwachstums theoretisch erfassen. Die so erhaltene kinetische Theorie wurde auf die Messungen des Ionenstroms beim „voltage-clamp“-Experiment von *Cole*

[*] Dr. *G. Adam*
Institut für Physiologische Chemie der Universität
8 München 15, Goethestraße 33

[1] *H. L. Hodgkin u. A. F. Huxley*, J. Physiology 117, 500 (1952).
[2] *G. Adam*, Z. Naturforsch. 23b, 181 (1968).

[1] *E. Kuss*, Chemie-Ing.-Techn. 37, 465 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 944 (1965).

[2] *G. B. Benedek u. E. M. Purcell*, J. chem. Physics 22, 2003 (1954).