

teresting. The spiro carbonium ion  $X$  ( $R = \text{CH}_3$ ;  $X = p$ - $\text{CH}_3\text{O}$ ) from 4-methyl-4-*p*-anisyl-1-pentyl bromobenzene-sulfonate leads essentially exclusively to tetralin XV, but it does not lead appreciably to rearranged carbonium ion XII, in which  $C_\delta$  has become disengaged from the benzene ring. On the other hand, the spiro free radical XVIII does lead to rearranged free radical XIX, in which the tertiary carbon atom has become disengaged from the benzene ring.

Recently postulated free radical rearrangements which seem analogous to the one leading from XVI to XIX are those involved in the transformation of  $\beta, \beta, \beta$ -triphenylpropionic acid into phenyl  $\beta, \beta$ -diphenyl- $\beta$ -methoxypropionate by electrolysis in methanol<sup>17</sup> and the formation of phenyl salicylate in the thermal decomposition of 2-phenoxybenzoyl peroxide<sup>18</sup>.

S. WINSTEIN, R. HECK,  
S. LAPPORTE<sup>19</sup>, and R. BAIRD<sup>20</sup>

Department of Chemistry, University of California,  
Los Angeles 24, California, October 21, 1955.

### Zusammenfassung

Die Beteiligung von Arylgruppen in Solvolysen von 4-Aryl-1-butylhalogeniden und Arylsulfonaten sowie in Reaktionen von freien 4-Aryl-1-butyl-radikalen wird diskutiert. Bei geeigneten methoxylierten oder hydroxylierten 4-Aryl-1-butylverbindungen kann die Formolyse entweder mit  $\text{Ar}_1$ -5- oder  $\text{Ar}_1$ -6-Arylbeteiligung verlaufen. Dies führt zur Bildung von Tetralin. Da bei  $\text{Ar}_1$ -5-Beteiligung ein Spirocarboniumion entsteht, in welchem entweder  $C_\alpha$  oder  $C_\delta$  der ursprünglichen Butylseitenkette wandern kann, ist es möglich, dass ein anderes Tetralin geformt wird als auf dem direkteren  $\text{Ar}_2$ -6-Weg. Als Beispiel dient die Formolysereaktion von 4-*p*-Anisyl-4-methyl-1-pentylbrombenzolsulfonat.

<sup>17</sup> E. C. KOYMAN and H. BREEDERVELD, private communication.

<sup>18</sup> D. F. DETAR and A. HLYNSKY, J. Amer. chem. Soc. 77, 4411 (1955).

<sup>19</sup> Dow Chemical Company Predoctoral Fellow, 1954-55.

<sup>20</sup> National Science Foundation Predoctoral Fellow, 1953-55.

des Bianconeekalkes bildenden zapfenförmigen Organismen (Nannoconi) unabgeklärter systematischer Stellung (BRÖNNIMANN<sup>2</sup>) schien es jedoch angebracht, die lichtmikroskopischen Untersuchungen durch die Anwendung des Elektronenmikroskops zu ergänzen. Die präparativen Arbeiten nach dem Abdruckverfahren und die elektronenmikroskopischen Aufnahmen hat einer von uns (STUDER) im Laboratorium für Elektronenmikroskopie des Berner Chemischen Institutes durchgeführt.

Unseres Wissens ist das Elektronenmikroskop in der Geologie-Paläontologie bis heute wenig verwendet worden. Im Jahre 1952 erschienen zwei Publikationen (KAMPTNER<sup>3</sup> sowie BRAARUD und NORDLI<sup>4</sup>), in denen elektronenmikroskopische Aufnahmen von aus dem Gesteinsverband isolierten Coccolithen abgebildet sind. Im folgenden Jahr kam eine Arbeit von DEFLANDRE und FERT<sup>5</sup> heraus, die sich wiederum mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen an isolierten Coccolithen befasst.

2. *Experimentelles.* Die Kalkproben wurden in kleine Platten von einigen Millimetern Dicke zerschnitten und auf einer Seite angeschliffen und poliert. Die polierten Proben wurden 30 s in 2*n*-Salzsäure geätzt, anschliessend gewaschen und im Wärmeschrank getrocknet.

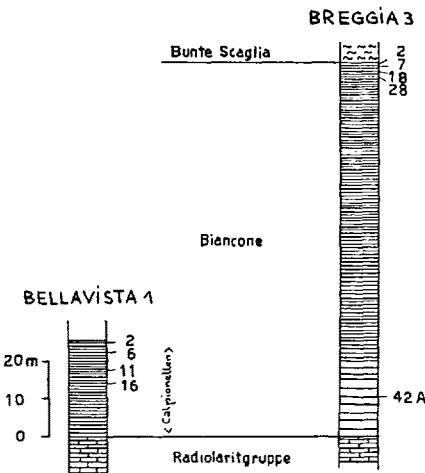


Abb. 1. Schematische Kolonnenprofile des Bianconeekalkes von Bellavista 1 (auf halber Höhe des Monte Generoso) und Breggia 3 (Breggienschlucht bei Balerna-Chiasso, im südlichsten Zipfel des Tessins). Die Nummern beziehen sich auf den Text und Abbildungen 2-5.

Für die elektronenmikroskopische Präparation stellten wir Oberflächenabdrucke nach dem Polystyrol-Siliciummonoxyd-Verfahren her (HEIDENREICH und PECK<sup>6</sup>; STÄGER und STUDER<sup>7</sup>). Vorgepresste Plättchen aus Polystyrol von ungefähr 0,3 mm Dicke und 10 × 10 mm Fläche wurden unter einer Belastung von 500 g während einer Stunde bei 115-120°C gegen die Oberfläche des geätzten Schliffes gepresst. Die Abdrücke wurden in einem Vakuumtrockenschrank ausgeführt, da beim Arbeiten unter Atmosphärendruck die in den ausge-

<sup>2</sup> P. BRÖNNIMANN, Micropaleontology 1, Nr. 1 (1955).

<sup>3</sup> E. KAMPTNER, Mikroskopie, Wien, 7, H. 7-8 und H. 11-12 (1952).

<sup>4</sup> T. BRAARUD und E. NORDLI, Nature 1952, Nr. 4322, 361.

<sup>5</sup> G. DEFLANDRE et CH. FERT, Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse 88, (1953).

<sup>6</sup> R. D. HEIDENREICH und V. G. PECK, J. appl. Phys. 14, (1943).

<sup>7</sup> H. STÄGER und H. STUDER, Technische Mitteilungen 1956 (im Druck).

### Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Bianconeekalken des Südtessins\*

1. *Einleitung.* Im Rahmen einer grösseren Arbeit über ausgewählte Probleme der Schichtung untersuchte einer der Verfasser (GRUNAU) den Bankungsrhythmus in den Bianconeekalken des Südtessins. Zu diesen Studien wurden das Bianconeekalkprofil (Bellavista 1) am Autosträsschen Bellavista-Mendrisio im obersten Abschnitt bei Bellavista (halbe Höhe Monte Generoso), und Teile des altbekannten Breggia-Bianconeekalkprofils (Breggia 3) bei Balerna-Chiasso (VONDERSCHMITT<sup>1</sup>) detailliert aufgenommen. Um die stratigraphische Stellung des Bianconeekalkes zu präzisieren, erwies es sich als unumgänglich, den Mikrofossilinhalt (in erster Linie die Tintinniden und Nannoconus) zu charakterisieren. An über 80 Dünnschliffen konnte ein Einblick in die faunistischen Verhältnisse gewonnen werden. Wegen der ausserordentlichen Kleinheit (10 bis etwa 30  $\mu$ ) der die Grundmasse

\* Die Arbeit wurde unterstützt durch den Schweizerischen Nationalfonds.

<sup>1</sup> L. VONDERSCHMITT, Eclogae geol. Helv. 33, Nr. 2 (1940).

ätzten Vertiefungen und Poren des Kalkes vorhandene Luft durch die Wärmeausdehnung an der Grenzfläche zwischen Kalk und Polystyrol Bläschen bildet.

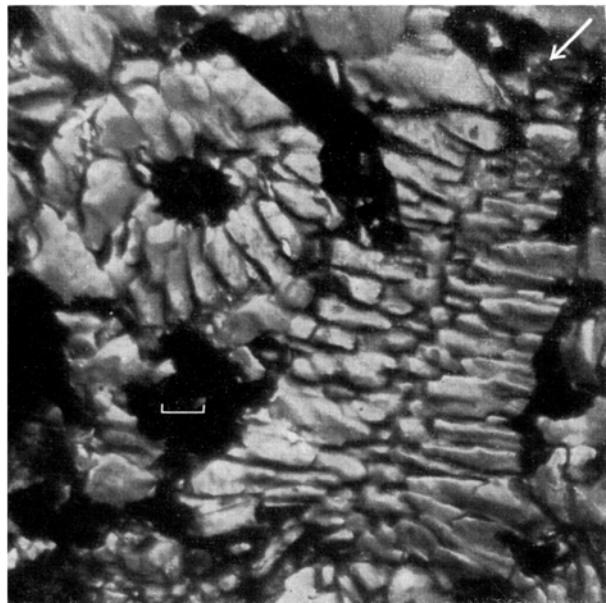


Abb. 2. Elektronenmikroskop-Aufnahme von *Nannoconus steinmanni* (Längsschnitt) und *Nannoconus sp.* (Querschnitt). Bellavista 1/6. 5000fach. Horizontaler Strich =  $1\mu$ . Pfeil gibt Beschattungsrichtung an.

Die auf Zimmertemperatur abgekühlten Abdrücke wurden zuerst in Salzsäure vom anhaftenden Kalk befreit und anschliessend in Flußsäure gewaschen, um die an der Polystyroloberfläche klebenden Toneinschlüsse des Kalkes zu entfernen. Auf die gereinigten Polystyrol-

abdrücke wurde in üblicher Weise eine SiO-Schicht von ungefähr 200 Å Dicke aufgedampft (etwa 1 mg SiO im Abstand von 120 mm), das Polystyrol im Kondensations-



Abb. 4. Elektronenmikroskop-Aufnahme von *Nannoconus globulus*. Breggia 3/18. 6000fach.

apparat weggelöst und die isolierten SiO-Filme schräg mit Schwermetall bedampft (Gold/Manganin, Winkel 1:2).

Die für die richtige Beurteilung des Oberflächenreliefs anzurüttmende Beleuchtungsrichtung ist auf jedem Bild als Pfeil eingezeichnet.

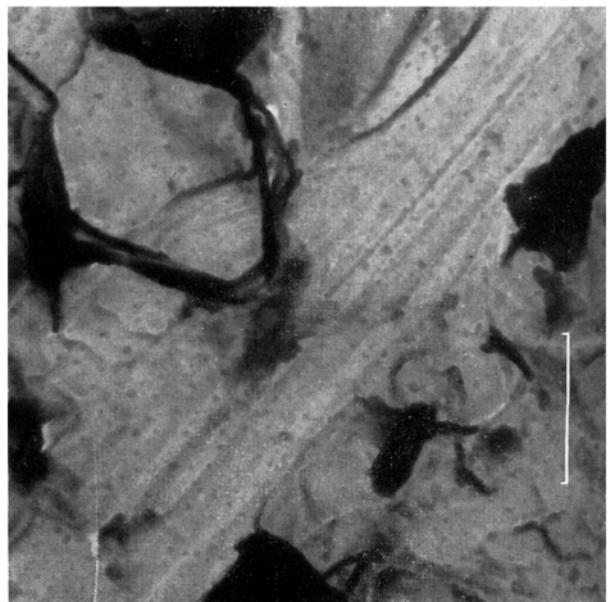


Abb. 3. Elektronenmikroskop-Aufnahme von *Nannoconus sp.*, schief geschnitten. Die Beschattung des Abdrückes mit Gold erzeugt eine starke Plastizität, die die spirale Anordnung der Kalzitlamellen deutlich erkennen lässt. Bellavista 1/6. 10000fach.

Abb. 5. Elektronenmikroskop-Aufnahme der anorganischen Grundmasse. Erkennbar sind ein Karbonatrhomboeder und ein Karbonatstengel. Bellavista 1/16. 20000fach. Nicht beschattet.

3. Ergebnisse. a) Anwendbarkeit des Elektronenmikroskops zur Untersuchung von Bianconeekalken. Die im Elektronenmikroskop erzielten Aufnahmen von Bianconeekalken und den sie aufbauenden kleinsten Organismen (Nannoconi) sind lichtmikroskopischen Bildern klar überlegen. Einzelheiten lassen sich bei elektronenmikroskopischen Vergrösserungen von 4000mal deutlich erkennen. Vergrösserungen bis zu 15000mal ergeben keine neuen Gesichtspunkte. Durch die Beschattung mit Gold erreicht man eine Plastizität, die diagnostisch von grosser Bedeutung ist (Abb. 3).

Den Vorteilen der elektronenmikroskopischen Untersuchung stehen auch eine Reihe von Nachteilen gegenüber. Zunächst ist zu bedenken, dass der im Elektronenmikroskop zu betrachtende Abdruck einen Durchmesser von bloss 2 mm hat, wobei das runde Drahtgitterchen, worauf der Abdruck angebracht ist, noch einen guten Teil verdeckt. Demgegenüber weist der für das Lichtmikroskop verwendete Dünnschliff eine Beobachtungsfläche von etwa 6 bis 8 cm<sup>2</sup> auf.

Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass der Kalk vor dem Abdruck mit Salzsäure schwach angeätzt werden muss. Dadurch entsteht ein oft skelettartiges Ätzbild, das sich vom nicht angeätzten Dünnschliffbild etwas unterscheidet.

Die Präparation der Kalke für die elektronenmikroskopische Untersuchung ist relativ zeitraubend, ebenso die Betrachtung im Elektronenmikroskop selbst. Demgegenüber ist das Lichtmikroskop ohne langwierige Vorbereitung stets zur Hand.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass elektronenmikroskopische Untersuchungen zur genauen Beschreibung kleinsten Organismen, wie sie im Bianconeekalk auftreten, in Zukunft wohl unerlässlich sind. Zudem kann auch der nichtorganische, feinste Anteil der Kalkgrundmasse morphologisch einwandfrei charakterisiert werden (Abbildung 5). Allerdings vermögen elektronenmikroskopische Untersuchungen die Betrachtung von Dünnschliffen im Lichtmikroskop niemals zu verdrängen. Das Elektronenmikroskop stellt sich dem Lichtmikroskop als willkommener Helfer, aber nicht als gleichberechtigter Partner zur Seite.

b) Die stratigraphische Bedeutung von *Nannoconus*. Die Frage nach der stratigraphischen Bedeutung von *Nannoconus* ruft nach Beantwortung der allgemeineren Frage der stratigraphischen Stellung des Bianconeekalkes. Zunächst sei auf die vorzüglichen neueren Arbeiten von VONDERSCHMITT<sup>1</sup> und KUHN und VONDERSCHMITT<sup>2</sup> verwiesen, die eine Übersicht über unsere heutigen Kenntnisse der Südtessiner Geologie und die noch zu lösenden Probleme geben. Mit mikropaläontologischen Fragen des Bianconeekalkes haben sich in allerletzter Zeit RENZ<sup>3</sup> und BRÖNNIMANN<sup>4</sup> befasst. Nach VONDERSCHMITT<sup>1</sup> umfasst der Bianconeekalk der Breggiaschlucht die Stufen Tithon bis und mit Barrémien.

Unsere Untersuchungen über die Tintinnidenfauna der untersten 22 m Bianconeekalk von Bellavista 1 haben zu folgenden Ergebnissen geführt (Einzelheiten werden nächstthin veröffentlicht):

Häufig: *Calpionella alpina* LORENZ, *Calpionella elliptica* CADISCH, *Tintinnopsella carpathica* (MURGEANU und FILIPESCU).

Selten: *Tintinnopsella cadiischiana* COLOM, *Tintinnopsella oblonga* (CADISCH), *Favelloides pseudoserrata* COLOM (1 Stück).

Es handelt sich hier um eine Grenzfauna Obertithon-Berriasien. Dabei treten jedoch die oben angeführten seltenen Formen stratigraphisch etwas tiefer auf als dies COLOM<sup>10</sup> auf seiner Verbreitungstabelle angibt.

Während die untere Altersgrenze des Biancone mit Obertithon-Berriasien einwandfrei fixiert werden kann, lässt sich die obere Altersgrenze nicht durch Leitfossilien belegen. BRÖNNIMANN<sup>2</sup> spricht zwar auf Seite 33 unten von «well-established Barremian age» des oberen Teiles des Biancone, was im Breggiaprofil nicht direkt bewiesen ist.

Nach BRÖNNIMANN<sup>2</sup>, der sich mit der stratigraphischen Stellung von *Nannoconus* eingehend befasst, tritt im unteren Teil des Biancone, mit Calpionellen vergesellschaftet, *Nannoconus steinmanni* auf, während im obersten Teil *N. steinmanni* (häufig), *N. globulus* (häufig), *N. colomi* (selten) und *N. bermudezi* (selten) vorkommen.

Unsere Untersuchung (Lichtmikroskop und Elektronenmikroskop) der *Nannoconus* Vergesellschaftung ergab folgendes: Im unteren Teil des Biancone von Bellavista 1 und Breggia 3 (Abb. 1) treten, mit den oben erwähnten Tintinniden vergesellschaftet, folgende Formen auf:

*N. steinmanni* KAMPTNER (häufig), kleine Form von *N. globulus* BRÖNNIMANN (nicht selten), *N. bermudezi* BRÖNNIMANN (selten, 1/1 und 3/42 A auf Abb. 1).

Direkt über den calpionellenführenden Schichten von Bellavista 1 tritt *N. kampfneri* BRÖNNIMANN auf (1/2 auf Abb. 1).

Im obersten Teil des Biancone von Breggia 3 sind zu finden: *N. steinmanni* KAMPTNER (häufig), *N. globulus* BRÖNNIMANN (häufig), *N. bermudezi* BRÖNNIMANN (selten), *N. kampfneri* BRÖNNIMANN (selten), *N. colomi* (DE LAPPARENT) (selten). Keine Tintinniden.

Für die beiden angeführten Bianconeprofile lassen sich folgende vorläufige Schlussfolgerungen ziehen:

*N. steinmanni* und *N. bermudezi* besitzen keinen Leitwert. *N. globulus* tritt in den unteren Teilen der beiden Profile selten auf, ist jedoch im oberen Teil häufig anzutreffen. *N. kampfneri* kommt unmittelbar über den calpionellenführenden Bänken von Bellavista 1 und im oberen Teil von Breggia 3 vor, während *N. colomi* auf die oberen Teile von Breggia 3 beschränkt zu sein scheint.

H. R. GRUNAU und H. STUDER

Geologisches Institut und Laboratorium für Elektronenmikroskopie des anorganisch-chemischen Instituts der Universität Bern, den 29. Januar 1956.

#### Summary

The Biancone limestone (Uppermost Jurassic-? Barremian) from southern Ticino, and the small organisms (Nannoconi incertae sedis) of which it mainly consists, have been examined in the electron microscope.

The applied technique of preparing the limestone for investigation is described.

Furthermore, a few remarks are made concerning the stratigraphic value of *Nannoconus*.

<sup>10</sup> G. COLOM, J. Pal. 22, Nr. 2 (1948).

<sup>1</sup> E. KUHN und L. VONDERSCHMITT, Eclogae geol. Helv. 46, Nr. 2 (1953).

<sup>2</sup> C. RENZ, Eclogae geol. Helv. 40, Nr. 2 (1947); 41, Nr. 2 (1948).