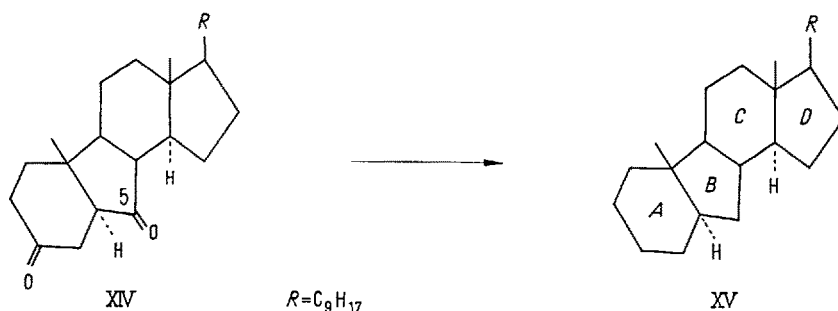




Eine konstellationsanalytische Diskussion des B-Nor-cholestans stösst deshalb auf grosse Schwierigkeiten, weil durch die alternierende Kondensation von 5- und 6-Ringen ein neues geometrisches System entsteht. Der Austausch eines Zylohexanringes im Decalin-System durch einen Zylopentanring erschwert die Konstellationsanalyse der Hydrindan-Verbindungen. Dies ist in einem weitaus stärkeren Mass beim Übergang vom Steroidmolekül zu dem des B-Nor-cholestans der Fall, da nun die gegenseitige Einwirkung zweier 5-Ringe auf einen mittelständigen 6-Ring (B-Nor/C/D-System) sowie zweier 6-Ringe auf einen dazwischenliegenden 5-Ring (A/B-Nor/C-System) zu berücksichtigen bleibt.

Herrn Prof. Dr. H. H. INHOFFEN danke ich für die grosszügige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. D. H. R. BARTON für die Freundlichkeit der Durchsicht des Manuskriptes.

Summary

The stability orders for several *cis/trans* epimeric hydrindanones and 8-methyl-hydrindanones are shown in a qualitative manner. Starting with the geometry of cyclopentane and cyclohexane changes of Bayer and Pitzer strain existing in the two isomeric bicyclo (4:3:0) nonane systems are discussed. The influences of an angular methyl group (estimated by the simple empirical method evaluated by TURNER) and of two new conformational effects (alkyl ketone effects) induced by replacing a methylene group by a carbonyl group are taken into account.

Brèves communications - Kurze Mitteilungen
Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

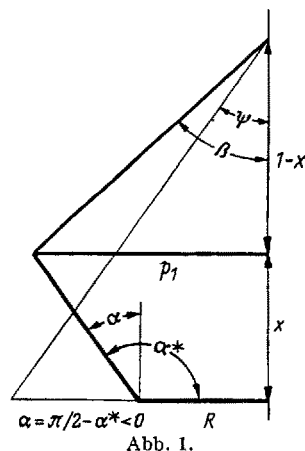
Ein (M, F)-Problem (Schluss)

In einer früheren Arbeit¹ ist ein Satz für die Teilklasse I (Äquatorradius am Rand) der konvexen Rotationskörper bewiesen worden, der nun in voller Allgemeinheit ausgesprochen werden kann:

Satz: Die einparametrische Schar der geraden Kreiskegel besitzt in der Klasse der konvexen Rotationskörper der festen Länge l bei vorgegebenem M die kleinste Oberfläche F .

Beweis für die Teilklasse II (Äquatorradius nicht am Rand).

Wir betrachten zuerst die Teilklasse II_2 . Irgendeinen Kegelstumpfkegel betten wir ein in eine einparametrische Schar, wobei der Anfangskörper ein Kegel, der Endkörper ein unsymmetrischer Doppelkegel ist (Abb. 1).



¹ H. BIERI, *Exper.* **12**, 369 (1956).

² Die Diskussion von Φ wird, um Platz zu sparen, nicht durchgeführt.

Im Falle $a > 0$ gilt im Intervall $\alpha < \psi < \beta$ wiederum $\Phi > 0$, und die betrachtete Körperschar ist nicht extremal. Dasselbe trifft aber auch für $a \leq 0$ zu, da die Kegelkurve auch im Intervall $-\pi/2 \leq \psi \leq$ von unten konvex ist³.

Wir betten weiter irgendeinen unsymmetrischen Doppelkegelstumpf in eine einparametrische Schar ebensolcher Körper ein (Abb. 2). Der eine Endkörper enthält einen Kegel, der andere gehört zur Klasse I_1 ; somit

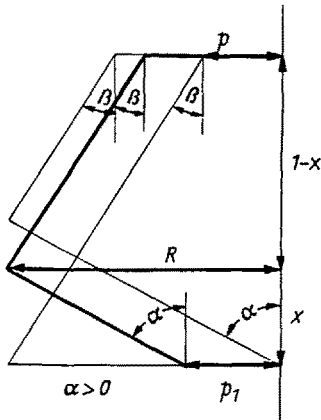


Abb. 2.

sind beide bis auf triviale Spezialfälle nicht extremal. Man berechnet:

$$\begin{aligned}
 F &= \pi[R^2(\operatorname{cosec} \alpha + \operatorname{cosec} \beta) - p_1^2(\operatorname{cosec} \alpha - 1) - p^2(\operatorname{cosec} \beta - 1)] \\
 p_1 &= \frac{R(\cotg \alpha + \cotg \beta) - 1 - p \cotg \beta}{\cotg \beta} \\
 F &= \pi(a \cdot p^2 - 2b \cdot p + c) \text{ mit} \\
 a &= -\frac{\cotg^2 \beta (\operatorname{cosec} \alpha - 1) + \cotg^2 \alpha (\operatorname{cosec} \beta - 1)}{\cotg^2 \alpha} \leq 0.
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Die zugeordnete Bildkurve ist demnach bis auf triviale Spezialfälle von unten konkav, was sofort den Schluss gestattet, dass die Doppelkegelstümpfe II_2 nicht extremal sind.

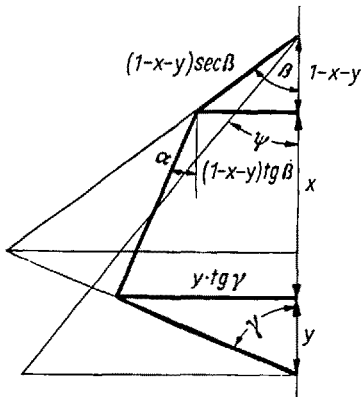


Abb. 3.

Der nächsthöhere Körper von prinzipiellem Interesse ist ein spezieller Körper aus II_3 (Abb. 3).

³ An dieser Stelle werden erstmals Kurvenstücke benutzt, die nicht mehr Bilder von Scharen konvexer Rotationskörper sind.

Unverändert gilt⁴:

$$\begin{aligned}
 F &= \pi[ax^2 - 2bx + c] \\
 M &= \pi[-dx + e].
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Im Falle $a \leq 0$ ist die Parabel (2) von unten konkav, oder sie entartet in eine Gerade. Die betrachtete Körperschar kann also nicht extremal sein.

Im Falle $a > 0$ stellen wir unserem Körper wieder einen Kegel von gleichem M gegenüber, eliminieren x und erhalten:

$$\begin{aligned}
 d^2(F_1 - F_2) &= \Phi(\psi; \alpha, \beta, \gamma) \\
 &\equiv a(e - E)^2 - 2bd(e - E) + d^2(c - C)
 \end{aligned}$$

(3)

Es ist durchaus möglich, die Koeffizienten in (2) explizite zu berechnen. Doch genügen folgende Angaben:

$$\begin{aligned}
 b &> 0, c > 0, d > 0, e > 0 \text{ für } \beta \neq 0, \gamma \neq 0; \\
 C &= \frac{\sin \psi}{1 - \sin \psi}; \quad E = \operatorname{tg} \psi (\pi/2 + \psi),
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

wie man aus Abbildung 3 mühelos abliest.

Man setzt noch abkürzend:

$$\begin{aligned}
 \Phi &= a \cdot \Phi_1^2 - 2bd \cdot \Phi_1 + d^2 \cdot \Phi_2; \\
 \Phi_1 &= e - \operatorname{tg} \psi (\pi/2 + \psi); \quad \Phi_2 = c - \operatorname{tg} \psi (\pi/2 + \psi).
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Φ ist für $\psi = \psi_1$ und $\psi = \psi_2$ positiv⁵. Wir zeigen, dass Φ im ganzen Intervall $\psi_1 < \psi < \psi_2$ positiv bleibt. Zu diesem Zwecke betrachten wir die Minorante

$$\underline{\Phi} = a \cdot \Phi_1^{2/\psi} - 2bd \cdot \Phi_1 + d^2 \cdot \Phi_2.
 \tag{6}$$

Dieselbe ist selbst im ungünstigsten Falle in einer linksseitigen Umgebung von $\psi = \psi_2$ positiv. Sollte die Minorante nicht positiv definit sein, so weist sie für $\psi = \psi^*$ eine Nullstelle auf. Wegen der Monotonität von Φ_1 ist daselbst die neue Minorante

$$\underline{\Phi}^* = a \cdot \Phi_1^{2*} - 2bd \cdot \Phi_1 + d^2 \cdot \Phi_2.$$

So zufahrend, erreicht man offensichtlich das linke Intervallende, was zu beweisen war.

Damit ist aber nachgewiesen, dass die betrachteten Körper nicht extremal sind. Mit $\alpha = 0$ gilt diese Aussage für Körper II_3 mit einem zylindrischen Mittelstück. Auf genau gleiche Weise werden auch alle Körper aus II_4 mit Randkegeln als nicht extremal erkannt.

Damit ist die Menge der individuell zu behandelnden Körper vollständig. Jeden andern Körper erhält man durch Abschleifen ohne Verkleinerung des Äquatorradius⁶. Die Bildkurven der so entstehenden einparametrischen Körperscharen sind durchweg von unten konkav, womit der Beweis geleistet ist.

Die Lösung unseres Problems ist bemerkenswert. Im Gegensatz zu vielen andern Extremalproblemen liegt hier eine einheitliche Schar von Extremalkörpern vor.

⁴ Die folgenden Ausführungen schliessen sich eng an die entsprechenden Ausführungen der unter ¹ zitierten Arbeit an.

⁵ Weil nämlich die 2 Doppelkegel aus II_2 schon als nicht extremal erkannt worden sind. ψ_1 und ψ_2 sind zwei passende ψ -Werte, die nicht berechnet zu werden brauchen.

⁶ Vergleiche hierzu die Abbildungen 2 und 3 der unter ¹ zitierten Arbeit. Auch die Deformation der Abbildung 2 (Verschieben des Äquatoriums) ist durchgreifend.

Die geraden Kreiskegel besitzen also bei festem M kleinstes F und ebenso bei festem F grösstes M . Ausserdem weisen sie bei festem F im Intervall $\arcsin(1/3) \leq \psi \leq \pi/2$ auch noch kleinstes Volumen V auf⁷. Diese doppelte Extremaleigenschaft wird gestatten, im Hauptproblem der konvexen Rotationskörper einen Fortschritt zu erzielen⁸.

H. BIERI

Bern, 24. Mai 1957.

Summary

The proof of the problem which was studied in a former work, was now brought to an end: that among all convex rotatory bodies of the constant lengths l the cones possess the smallest surfaces if M is given.

⁷ H. BIERI, Exper. 6, 223 (1950).

⁸ Hierüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

The Problem of Solubilization and Precipitation and the Calcium and Phosphorus Cycle in Cavern Formation*

The process of solubilization of insoluble matter such as $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and CaCO_3 in nature and the transport of the solubilized materials is one of the fundamental problems in biology¹. The redeposition or precipitation² which is concerned with the mechanism of formation of insoluble phosphates is, in a way, the opposite of solubilization. This process is basic for calcification in bone and teeth. The formation of stalagmites and stalactites in caves is another aspect of the same problem and a knowledge of the composition of the deposits should give insight into this mechanism.

We could find no data on stalactite or stalagmite analyses in the literature, including CLARKE's *Data on Geochemistry*³ which appears to be the most comprehensive reference source.

Stalactites and stalagmites are crystalline calcium carbonate. They are formed by waters which have become saturated with calcium bicarbonate by percolating through and partially dissolving the overlying limestone. Where there are phosphatic formations the waters must carry the solubilized phosphates also, which then would be deposited on the roof or sides of the caverns or grow from the floor. Temperature probably does not affect the processes at this stage to any considerable extent, as nature has made caves natural air conditioners.

Calcium phosphate occurs in nature mostly as tribasic phosphate, especially as apatite, but also as dibasic phosphate e.g., brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and monetite CaHPO_4 . Besides apatites, phosphates also occur as deposits of bats guano in caves. Furthermore the shells of giant crustaceans contain about 5 times as much P_2O_5 as those of present-day lobsters⁴.

* This investigation was supported by a contract of the U. S. Atomic Energy Commission with the New York Medical College.

¹ I. MANDL, A. GRAUER, and C. NEUBERG, Biochim. biophys. Acta 8, 654 (1952); 10, 540 (1953). – I. MANDL and C. NEUBERG, Adv. Enzymol. 17, 135 (1956).

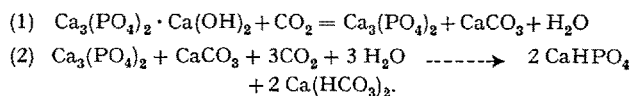
² I. S. FORREST, A. GRAUER, M. KREIDL, and C. NEUBERG, Enzymologia 17, 97 (1954).

³ F. W. CLARKE, *Data on Geochemistry*, U. S. Geol. Survey Bull. 770, Washington 1924.

⁴ W. H. HUDLESTONS, Quart. J. Geol. Soc. 31, 376 (1875). – W. C. WHEELER, Prof. Paper U. S. Geol. Survey No. 124 (1922).

Our analytical results support the following assumptions. By various processes (e.g.⁵) apatite undergoes alterations and is slowly dissolved by percolating waters. A part of the dissolved phosphates is carried away with the waters and later on absorbed in living organisms, a part is retained by the soil and taken up by plants, another part is reprecipitated after the CO_2 has escaped or is deposited in the form of carbonates.

The mechanism for the solubilization process is:



The final effect is one of transition into more soluble phosphates. GULICK⁶ points out that life originated under conditions in which phosphorus was only partially oxidized and that these phosphites and hypophosphites were much more soluble than the completely oxidized forms.

The following mechanism leads to redeposition: If the solution contains an excess of H ions the formation of PO_4^{3-} is repressed, in this case the tertiary salt does not separate, since it is soluble in weak acids, even in carbonic acid. (According to BAUDISCH⁷ CO_2 under pressure is an extremely strong acid.) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ will be formed from concentrated solutions of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ but not from dilute ones. With a certain excess of phosphoric acid it is possible to obtain CaHPO_4 as a solid phase without subsequent conversion into the primary or tertiary salt. As soon as some of the CO_2 escapes or has been deposited as CaCO_3 or other carbonates, the precipitation of calcium phosphate can start.

Experimental part.—As outlined in Table II: 14 specimens of different sources were analyzed for their phosphorus and calcium content. Qualitative tests for magnesium and iron were also made.

To avoid extraneous outside accumulations a center piece was cut out in the case of large specimens, whereas the small pieces were used as such. They were crushed and pulverized. Of these powders 0.2 to 0.3 g were used for each digestion. Two determinations of each were made. All acids used in the evaporation procedure were tested for phosphorus. There was no molybdenum blue reaction. All of these end solutions were tested for silicates by means of microcosmic salt $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ beads. No SiO_2 was present. The phosphate content was determined quantitatively by the molybdenum blue reaction. We had found 2 methods for determination of phosphorus in presence of Si⁸. The method of LEVINE was adapted for the determinations as following. Of the powdered specimens 0.2 to 0.3 g were dissolved in 5 ml of 6 N HCl to avoid loss by splashing, in case there remained an undissolved rest the same was dissolved in additional 2 ml concentrated HCl. The weighing tube was rinsed 3 times with 1 ml of 6 N HCl. The HCl solutions were collected in a platinum dish and evaporated to dryness on a steam bath. Thereafter 1 ml concentrated HCl and 1 ml HF were added and evaporated to dryness. This was repeated once. Then it was evaporated with 5 ml concentrated HCl to dryness and thereafter with 2 ml concentrated HCl and 5 ml H_2O . The solution was transferred to an Erlenmeyer flask and 2 ml HBr and 0.5 ml concentrated

⁵ C. NEUBERG†, A. GRAUER, M. KREIDL, and H. LOWY, Arch. Biochem. Biophys. 70, 70 (1957).

⁶ A. GULICK, Amer. Scientist 43, 479 (1955).

⁷ O. BAUDISCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 993 (1938).

⁸ E. TSCHOPP, Helv. chim. Acta 15, 793 (1932). – H. LEVINE, J. J. ROWE, and F. S. GRIMALDI, Analyt. Chem. 27, 258 (1955).