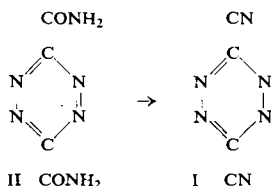


Eine neue Kohlenstoff-Stickstoffverbindung, 3,6-Dicyan-1.2.4.5-tetrazin, C_4N_6 , synthetisierten *E. Gryszkiewicz-Trochimowski* und *M. Bousquet*. Die Verbindung (I) wurde durch Dehydratisierung von 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonsäurediamid (II) mit P_2O_5 bei 140 bis 170°C/0,1 mm (Ar-Atmosphäre) erhalten, wobei das Reaktionsprodukt sublimierte (Ausbeute 12–18 %). Die Verbindung ist instabil und in Ar-Atmosphäre nur wenige Stunden haltbar. Sie bildet rubinrote prismatische

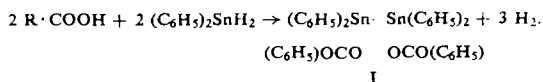


Kristalle, die sich in organischen Lösungsmitteln, nicht in Petroläther, mit intensiver Farbe lösen. Wasser und Mineralsäuren zersetzen die Verbindung rasch unter Abspaltung von HCN und N_2 . / *Comp. Rend. hebdom. Séances Acad. Sci.* 253, 2992 (1961) / –Ma. [Rd 134]

Wasserdichte Kittungen von Glas, die auch gegen Lösungsmittel wie Nitrobenzol, Nitrotoluol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff resistent sind, lassen sich mit Perlon® erzielen. Zum Kleben wird die Perlonmasse erwärmt, auf die gleichfalls erhitzte Kittstelle gebracht und spannungsfrei abgekühlt. Perlonvorstufen eignen sich gleichfalls zum Kitt. / *Naturwissenschaften* 49, 8 (1962) / –Ma. [Rd 133]

Die Kristallstruktur von Salesit, $CuJO_3(OH)$, einem seltenen Mineral aus Chuquicamata, Chile, untersuchte *S. Ghose*. Salesit ist orthorhombisch. Raumgruppe $Pnma$, a_0 10,80 Å, b_0 6,71 Å, c_0 4,79 Å; bestimmte Dichte 4,77. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Künstlich hergestellter Salesit war mit dem natürlichen Material identisch (Drehung, Weissenberg-Aufnahmen). / *Naturwissenschaften* 49, 102 (1962) / –Ma. [Rd 99]

1,2-Diacyloxydizinn-Verbindungen, eine neue Klasse von Organozinn-Verbindungen, beschreiben *A. K. Sawyer* und *H. G. Kuivila*. Bei der Umsetzung von Diphenylzinnhydrid mit Carbonsäuren in Äther entstanden, teilweise mit sehr guter Ausbeute, 1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-diacyloxydizinn-Verbindungen (I). Di-n-butylzinnhydrid und Carbonsäuren gaben

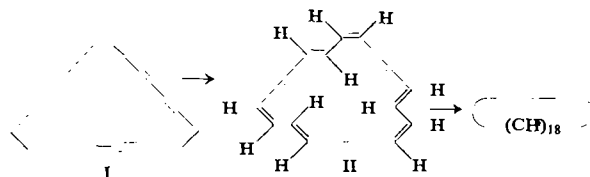


entweder diesen Typ von Dizinn-Verbindungen oder Di-n-butylldiacyloxyzinn (abhängig vom Säure-/Hydrid-Verhältnis und der Säure). Quantitative Ausbeuten an I werden bei der Reaktion äquimolarer Mengen von Di-n-butylzinnhydrid mit Di-n-butylldiacyloxyzinn-Verbindungen erhalten. Die Umsetzung von Brom mit I gibt disubstituierte Acyloxybromzinn-Verbindungen und kann zur quantitativen Bestimmung von I dienen. Die thermische Zersetzung von 1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-diacetoxydizinn bei der Schmelztemperatur lieferte Tetraphenylzinn (68 %) und $Sn(II)$ -acetat (25 %). Die Butylanalogen erleiden beim Schmelzpunkt keine Spaltung. / *J. org. Chemistry* 27, 610 (1962) / –Ma. [Rd 102]

Die Beziehungen zwischen Struktur und Geschmack der α -D-Mannose (I) und der β -D-Mannose (II) wurden von *R. G. Steinhart jr.* et al. untersucht. Zu den Versuchen wurden je 20 mg reine α -D-Mannose ($[\alpha]_D^{20} = +20,9^\circ$) und ein Gemisch aus 69,3 % I und 30,7 % II ($[\alpha]_D^{20} = +14,2^\circ$) verwendet. Vier Versuchspersonen empfanden übereinstimmend I als süß,

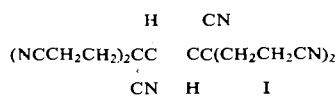
während das Gemisch I + II erst süß und dann bitter schmeckte. Bei 40 Einzelversuchen, in denen unregelmäßig I oder I + II gegeben wurde, fanden die Versuchspersonen 39-mal die richtige Beziehung. Von 12 anderen Versuchspersonen, die den Geschmack von I oder I + II nicht kannten, wurde bei einer einmaligen Gabe von I oder I + II 10-mal der richtige Geschmack empfunden. / *Science (Washington)* 135, 367 (1962) / –Re. [Rd 125]

Die Synthese vollständig konjugierter makrocyclischer Polylen-Polyin-Verbindungen (Dehydro-annulene) aus Hexadiin-(1.5) gelang *F. Sondheimer* und *R. Wolovsky* durch oxydative Kupplung mit $Cu(II)$ -Acetat in Pyridin. Das hierbei entstehende Gemisch cyclischer Polymerer wird chromatographisch an Al_2O_3 getrennt: Cyclooctadeca-hexain-(1.3.7.9.13.15) (I), $C_{18}H_{12}$, Zers. 175–180°C, 6 % Ausbeute; Cyclotetracos-octain-(1.3.7.9.13.15.19.21), $C_{24}H_{16}$, Zers. 170–180°C, 6 %; Cyclotriaconta-decain, $C_{30}H_{20}$, Zers. ca. 165°C, 6 %; Cyclohexatriaconta-dodecain, $C_{36}H_{24}$, Zers. ca. 180°C, ca. 2 %; Cyclodotetraconta-tetradecain, Zers. ca. 180°C. Das cyclische Trimere I geht in Gegenwart von K-tert. Butoxyd in siedendem tert. Butanol durch prototrope



Umlagerung in das voll konjugierte 18-gliedrige monocyclische Tridehydro-[18]annulene (II, $C_{18}H_{12}$, Fp 190–192°C, Zers.), hellbraune Platten, über. Analog werden Tetradecahydro-[24]annulene, $C_{24}H_{16}$, dunkelviolette Prismen, Pentadecahydro-[30]annulene, $C_{30}H_{20}$, orangerote Prismen, und Hexadecahydro-[36]-annulene (oder ein Isomeres), $C_{36}H_{24}$, orangerotes Pulver, erhalten. Katalytische Hydrierung liefert die entsprechenden Cycloaliphaten. / *J. Amer. chem. Soc.* 84, 260 (1962); vgl. *ibid.* 84, 270, 274 (1962) / –Ma. [Rd 104]

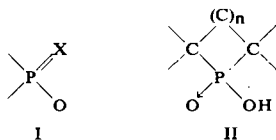
Ein kristallisiertes Hexameres des Acrylnitrils beschreiben *N. Takashina* und *C. C. Price*. Während in Gegenwart von Triphenylphosphin Acrylnitril höhere Polymere bildet, entsteht bei gleichzeitiger Anwesenheit von Äthanol oder anderen Alkoholen ein hochschmelzendes, unlösliches Hexameres, „Hexacrylnitril“, Fp 240°C (N_2 , 80°C, 2 bis 4 Wochen, Ausbeute 28 %). Die Verbindung ist leicht zur „Hexacrylsäure“, Fp 237°C, verseifbar und veresterbar. Die gleiche Verbin-



dung wurde durch Cyanäthylierung von 1.4-Dicyan-transbuten-(2) erhalten (Ausbeute 73 %) und hat demnach die Konstitution 1.1.4.4-Tetra-(2-cyanäthyl)-1.4-dicyan-transbuten-(2) (I). / *J. Amer. chem. Soc.* 84, 489 (1962) / –Ma. [Rd 103]

Eine neue Phosphorylierungsreaktion von Olefinen beschreiben *E. Jungermann*, *J. J. McBride jr.*, *R. Clutter* und *A. Mais*. Sie ermöglicht die Herstellung einer P–C-Bindung an einer Olefinbindung und besteht in der Umsetzung eines Olefins mit PCl_3 in Gegenwart von $AlCl_3$ in Methylenchlorid bei ca. 0°C bis Raumtemperatur. Die Reaktionspartner werden in äquivalenter Menge (kleiner Überschuss an PCl_3 und $AlCl_3$) angewendet. Die Reaktionsprodukte, erhalten durch Zersetzung mit Methanol und Wasser, sind gesättigte P-haltige Säuren

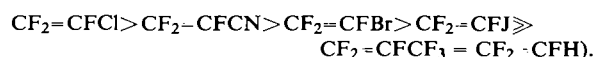
oder Säurechloride vom Typ I ($X = \text{Cl}$ oder OH). Ester werden aus den Säurechloriden mit Alkoxyden gewonnen. Den neuen Verbindungen kommt wahrscheinlich eine cyclische



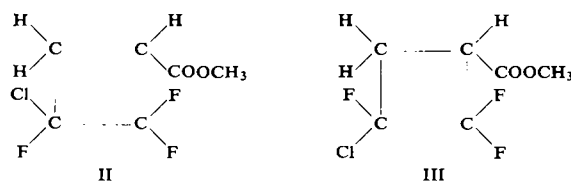
Struktur mit einem P-haltigen 4-Ring zu (II). Die Reaktion gelang u. a. mit folgenden Olefinen: 2.4.4-Trimethylpenten-(2), trimeres, tetrameres, pentameres Propylen, Methyloleat, Tricosen-(11), Penten-(2), 2-Methylbuten-(2), 4-Methylpenten-(2), Cyclohexen. Die Ausbeuten sind sehr gut. / J. org. Chemistry 27, 606 (1962) / -Ma. [Rd 100]

Die Reaktion von Chlor-trifluoräthylen mit Olefinen untersuchten P. Tarrant, R. W. Johnson jr. und W. S. Brey jr. Chlor-trifluoräthylen (I) reagiert wie Tetrafluoräthylen mit vielen Olefinen unter Bildung von Cyclobutan-Derivaten. Dimerisierung und die Reaktion mit Acrylnitril waren bereits be-

kannt. Die Ausbeuten schwanken in weiten Grenzen. I ist etwas weniger reaktionsfähig als Tetrafluoräthylen (Reaktionsfähigkeit von Fluorolefinen mit Styrol:



Die Identifizierung der Reaktionsprodukte als Cyclobutan-Derivate gelang auf Grund der IR- und NMR-Spektren.



Wenn cis-trans-Isomerie möglich ist, entsteht ein Gemisch der cis-trans-Isomeren (II und III). 2.2-Dichlor-1.1-difluor-3-methylcyclobutan wurde aus Propen und 1.1-Dichlor-2.2-difluoräthylen durch Erhitzen auf 225°C im Autoklaven (16 h) hergestellt ($\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{F}_2$, Kp 131°C, 17% Umwandlung). / J. org. Chemistry 27, 602 (1962) / -Ma. [Rd 101]

LITERATUR

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Begonnen von R. J. Meyer, fortgeführt von E. H. Erich Pietsch. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße.

Die Belastung mit Sonderaufgaben zwang den Referenten, die Besprechung der Gmelin-Bände einige Zeit zu unterbrechen. Andererseits versetzt ihn dieser Umstand jetzt in die Lage, einmal zusammenfassend über einen größeren Zeitbereich zu berichten und auf diese Weise die Leistungen der Gmelin-Redaktion während dieser Gesamtperiode zu würdigen. Der Umfang der pro Jahr veröffentlichten Lieferungen hat sich jetzt auf 150-200 Bögen eingependelt. So erschienen

im Jahre 1958 sechs Lieferungen (Kupfer B 1, Sauerstoff 3, Germanium Ergänzung, Zirkonium, Hafnium Ergänzung, Silicium C) mit 2690 Textseiten und 547 Figuren (Gesamtpreis: DM 1670. -),

im Jahre 1959 fünf Lieferungen (Fluor Ergänzung, Eisen D Ergänzung, Cadmium Ergänzung, Silicium B, Systematik der Sachverhalte) mit 2672 Textseiten und 711 Figuren (Gesamtpreis: DM 1629. -),

im Jahre 1960 sechs Lieferungen (Barium Ergänzung, Strontium Ergänzung, Sauerstoff 4, Schwefel B 2, Quecksilber 1, Lithium Ergänzung) mit 2990 Textseiten und 463 Figuren (Gesamtpreis: DM 1846. -)

und im Jahre 1961 drei Lieferungen (Kupfer B 2, Calcium B 3, Kobalt A Ergänzung) mit 2150 Textseiten und 359 Figuren (Gesamtpreis: DM 1355. -).

Für das laufende Jahr 1962 sind sechs weitere Lieferungen (Sauerstoff 5, Schwefel B 3, Quecksilber 2, Chrom B, Kobalt B Ergänzung, Eisen A Ergänzung) mit einem Umfang von etwa 200 Druckbogen, entsprechend rund 3000 Textseiten vorgesehen. Bewältigt wurde und wird dieses imponierende Arbeitspensum von einem verhältnismäßig kleinen Arbeitsstab, dem zur Zeit 59 schreibende wissenschaftliche Mitarbeiter angehören, die – zusammen mit einem Stab wissenschaftlich-technischer und technischer Mitarbeiter – unter Leitung von 6 Gruppen- und Abteilungsleitern ein aus mehr als 5500 in- und ausländischen Zeitschriften exzerpiertes und in einem Sacharchiv von zur Zeit 2,3 Millionen Karteikarten niedergelegtes Tatsachenmaterial auswerten und zum Druck vorbereiten.

Insgesamt sind seit Erscheinen der ersten Lieferung der 8. Auflage des „Gmelin“ (Zink, 1924) einschließlich der „Gmelin-

Patentsammlung“ bis jetzt mehr als 60000 Textseiten dieser Auflage erschienen, einer Auflage, deren Abschluß naturgemäß nie zu erreichen ist, da das chemische Schrifttum von Jahr zu Jahr beängstigend anwächst, so daß bei Erscheinen der jeweils neuesten Lieferungen die jeweils ältesten Lieferungen wieder hoffnungslos überholt und daher erneut ergänzungsbedürftig sind.

Unter den während der Berichtszeit eingeführten Neuerungen seien erwähnt:

a) die seit 1958 mit dem Ergänzungsband Germanium erstmals erfolgte Erweiterung des Registers durch einen englischsprachigen Teil,

b) die seit dem gleichen Jahre mit dem Ergänzungsband Hafnium erstmals am Textrande zugefügten englischen Marginalien und

c) der im Jahre 1961 gefaßte Beschluß des Gmelin-Kuratoriums, den bei den Lieferungen seit 1950 auf Ende 1949 festgelegten Literatur-Schlußtermin wieder aufzugeben und die Auswertung des Schrifttums bei allen kommenden Lieferungen, soweit technisch noch möglich, bis an die Gegenwart heranzuführen.

Gerade dieser letzte Beschluß wird von den Benutzern des „Gmelin“ mit besonderer Genugtuung begrüßt werden, da die letzten Lieferungen des Handbuchs notgedrungen eine bis zu zehnjährige, schmerzlich empfundene Lücke aufwiesen, die sich nur notdürftig durch gelegentlich eingestreute Hinweise auf neuere Arbeiten überbrücken ließ.

Die Lieferungen seien nun in der eingangs angeführten Reihenfolge ihres Erscheinens referiert. Die Besprechung schließt sich an die letzte Rezension in dieser Zeitschrift [1] an. Begonnen sei mit den sechs Lieferungen des Jahres 1958.

System-Nr. 60: Kupfer. Teil B, Lieferung 1 (Verbindungen bis Kupfertellurate), 1958, XXVII, 624 Seiten mit 58 Abb., kart. DM 387. -. Bearbeitet von Olga Angern, Hildegard Banse, A. Hirsch, Erna Hoffmann, G. Kirschstein, P. Koch, A. Kunze, Margarete Lehl-Thalinger, Ellen v. Lindeiner-Schön, Gertrud Pietsch-Wilcke, L. Roth, Hildegard Wendt und H.-G. Wuttge.

Für die Gesamtbehandlung des Kupfers sind drei Teile vorgesehen (Teil A: Geschichtliches, Vorkommen, das Element. Teil B: Verbindungen des Kupfers. Teil C: Legierungen des Kupfers). Von diesen liegt Teil A (1955) mit 1465 Textseiten

[1] Angew. Chem. 71, 347 (1959).