

nachträgliches Erhitzen der erhaltenen Niederschläge<sup>75)</sup>. Die mit Spinell-Gitter kristallisierenden ferromagnetischen Ferrite gehören wie der Magnetit zum inversen Typ, die nicht ferromagnetischen Ferrite  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  zum normalen Typ. Die ebenfalls nach obigen Methoden darstellbaren Alkaliferrite sowie die Ferrite der Erdalkalien und des Bleis besitzen nach *S. Hilpert* und *A. Lindner*<sup>76)</sup> keine Spinell-Struktur. Von den Alkaliferriten ist nur Kaliumferrit bei gewöhnlicher Temperatur ferromagnetisch, die anderen erst beim Abkühlen auf  $-180^\circ\text{C}$ . Es ist interessant, daß man Kupfer- bzw. Magnesium-Ferrit erhält, wenn man Magnetit mit Kupferoxyd bzw. Magnesiumoxyd erhitzt<sup>77)</sup>.

Bei den Ferriten mit Spinell-Struktur können anstatt des einfachen Molverhältnisses  $1 \text{ Fe}_2\text{O}_3 : 1 \text{ MeO}$  auch andere Verhältnisse zwischen dem Eisen(III)-oxyd und dem Oxyd des zweiwertigen Metalls bestehen. Dabei ändert sich die Magnetisierbarkeit der Verbindungen. Im allgemeinen tritt ein Maximum der Magnetisierbarkeit bei der Zusammensetzung  $3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 : 2 \text{ MeO}$  auf<sup>78)</sup>.

Besondere Effekte im magnetischen Verhalten werden erzielt, wenn geringe Mengen eines oder mehrerer weiterer Metall-Ionen in das Spinell-Gitter eingebaut werden. Die Darstellung solcher Mischferrite ist in zahlreichen Patentschriften niedergelegt<sup>79)</sup>. *I. L. Snock*<sup>80)</sup> hat in einer Monographie zusammenfassend über die Darstellung und die Eigenschaften der Ferrite berichtet.

Die magnetischen Eigenschaften der Ferrite lassen sich mit Hilfe der von *Néel*<sup>81)</sup> entwickelten Theorie des Ferri-

<sup>75)</sup> J. prakt. Chem. 46, 497 [1892]; Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2248 [1909]; Z. Elektrochem. 26, 459 [1920]; Z. physik. Chem. 18 B, 291 [1932].

<sup>76)</sup> Z. physik. Chem., 22 B, 405 [1933].

<sup>77)</sup> G. Chaudron u. G. Bénard, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 214, 766 [1937].

<sup>78)</sup> R. S. Hilpert, A. Hoffmann u. F. H. Huck, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 848 [1939].

<sup>79)</sup> AP. 2463413 vom 1. 3. 1949; 2703787 vom 8. 3. 1955; 2714580 vom 2. 8. 1955; Holl. P. 76858, 77389 vom 15. 2. 1955; EP. 704210 vom 17. 2. 1954.

<sup>80)</sup> New Developments in Ferromagnetic Material, Elsevier, New York 1949; Philips' techn. Rdsch. 8, 353 [1948].

magnetismus rechnerisch ableiten. Die so ermittelten Werte stimmen mit den Ergebnissen zahlreicher Messungen gut überein. Es ist somit möglich, systematisch ferromagnetische Werkstoffe herzustellen, deren magnetische Kennzahlen — Sättigungsremanenz, Permeabilität, Koerzitivkraft sowie Form der Hysteresis-Schleifen — bestimmten Forderungen entsprechen.

In den letzten Jahren sind Mischferrite unter verschiedenen Handelsnamen, z. B. Vectolite, Ferroxcube und Ferroxidure, auf dem Markt erschienen, die als wertvolle Werkstoffe für Kerne von Hochfrequenztransformatoren oder für Antennenstäbe oder für permanente Magnete, in Lautsprechern, elektrischen Generatoren, magnetischen Kupplungen usw. dienen. Vectolite ist nach *Ch. Guillaud*, *R. Vautier* und *S. Medvedieff*<sup>81)</sup> ein Kobaltferrit, der aus 44%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 36%  $\text{Co}_2\text{O}_3$  besteht. Ferroxcube<sup>82)</sup> existiert in mehreren Typen, von denen der eine Mn-Zn-Ferrit, der andere Ni-Zn-Ferrit ist.

Die Ferroxcube-Typen sind magnetisch weiche Substanzen, d. h. die Werte für die Koerzitivkraft sind niedrig. Sie besitzen aber eine hohe Permeabilität und einen sehr großen elektrischen Widerstand und eignen sich besonders gut für Spulenkerne von Hochfrequenztransformatoren.

Die als Ferroxidure<sup>83)</sup> bezeichneten Produkte haben entweder die Zusammensetzung  $6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$  oder  $8 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ FeO} \cdot \text{BaO}$ . Ferroxidure gehört zu den magnetisch harten Stoffen, d. h. die Koerzitivkraft ist außerordentlich hoch. Sie dienen vor allem zur Herstellung von permanenten Magneten. Diese Erdalkalimetall enthaltenden Mischferrite kristallisieren nicht im kubischen, sondern im hexagonalen System, wobei eine Vorzugsrichtung der Magnetisierung parallel zur hexagonalen Hauptachse vorhanden ist.

Eingegangen am 13. August 1957 [A 858]

<sup>81)</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 230, 60 [1950].

<sup>82)</sup> I. J. Went u. E. W. Gorter, Philips' techn. Rdsch. 13, 221 [1952].

<sup>83)</sup> I. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter u. G. W. van Osthout, ebenda 13, 361 [1952].

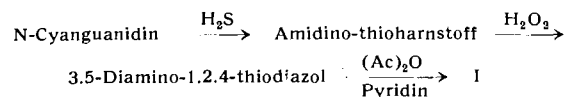
## Zuschriften

### Darstellung von 3.5-Diacetamido-1.2.4-thiodiazol aus Acetyl-thioharnstoff

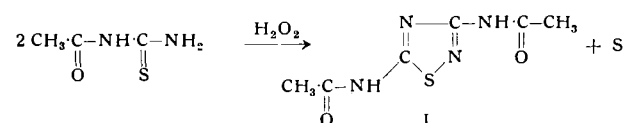
Von Dr. WOLFGANG WALTER

Chemisches Staatsinstitut der Universität Hamburg,  
Abteilung für organische Chemie

*F. Kurzer*<sup>1)</sup> hat 1955 auf folgendem eindeutigen Wege das 3.5-Diacetamido-1.2.4-thiodiazol (I) dargestellt:



Es wurde nun gefunden, daß sich I durch Oxydation des leicht zugänglichen Acetyl-thioharnstoffs in Pyridin mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhalten läßt (Ausbeute 35 %).



Die Identifizierung gelang mit Hilfe einer von Dr. Kurzer freundlicherweise zur Verfügung gestellten Probe durch Vergleich der IR-Spektren.

Eingegangen am 21. Mai 1958 [Z 622]

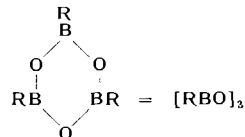
<sup>1)</sup> F. Kurzer, J. chem. Soc. [London] 1955, 1, 2288.

### Neues Herstellungsverfahren für Bortrialkyle aus Aluminiumtrialkylen

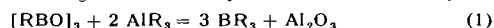
Von Dr. R. KÖSTER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

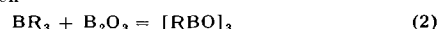
Die trimeren, cyclischen Anhydride der Alkylborsäuren, die sog. Trialkyl-Boroxole



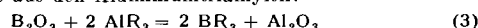
reagieren mit sämtlichen drei Alkyl-Gruppen der Aluminiumtrialkyle unter Bildung von Bortrialkylen und Aluminiumoxyd:



Da nach *J. Goubeau* und *H. Keller*<sup>1)</sup> die Trialkyl-Boroxole  $[\text{RBO}]_3$  leicht und in hoher Ausbeute aus Bortrioxyd  $\text{B}_2\text{O}_3$  und Bortrialkyl  $\text{BR}_3$  nach



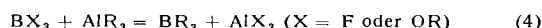
zugänglich sind, eröffnet sich durch Kombination der beiden Reaktionen (1) und (2) eine sehr einfache Herstellungsmethode für Bortrialkyle aus den Aluminiumtrialkylen:



Die Reaktion nach der Bruttogleichung (3) ist unmittelbar nicht vernünftig durchführbar, da das Bortrioxyd im allg. erst oberhalb der Zersetzungstemperaturen der Aluminiumtrialkyle mit diesen reagiert. Über die Zwischenstufe der Boroxole (Gleichungen (1) und (2)) wird jedoch diese einfache Synthesemöglichkeit der Bortrialkyle aus Aluminiumtrialkylen nach Gleichung (3) verwirklicht.

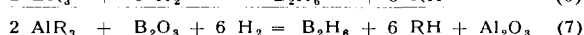
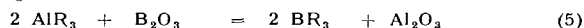
Man kann die Umsetzung ohne oder auch mit einem geeigneten indifferenten Lösungsmittel vornehmen. Die Bortrialkyle selbst haben sich als ausgezeichnete Verdünnungsmittel bewährt.

Gegenüber den bisher bekannten Herstellungsverfahren von Bortrialkylen aus Aluminiumtrialkylen, bei denen mit Hilfe von Bortrifluorid<sup>2)</sup> (z. B. auch in der Form des festen Kaliumbortrifluorids<sup>3)</sup>) oder Borsäureestern<sup>4)</sup> nach der allgemeinen Gleichung



gearbeitet wird, bietet die „Boroxol-Methode“ u. a. den Vorteil, daß keine Hilfsstoffe (z. B. Fluor oder Alkohol) mehr benötigt werden. Das Bortrioxyd als einer der einfachsten Grundstoffe der Bor-Chemie ist – in den Bortrialkylen als Boroxol quasi „gelöst“ – bei der hier angegebenen Methode vielmehr unmittelbar für die Reaktion verwendbar.

Da die Boralkyle mit Hilfe von Wasserstoff in Borwasserstoff-Verbindungen<sup>5,6)</sup> umgewandelt werden können, wobei die Anwesenheit eines tert.amins nicht zwingend notwendig ist, ergibt sich jetzt eine äußerst einfache Synthese z. B. für Diboran nach einem Zweistufenverfahren, bei welchem außer den in folgenden Gleichungen erwähnten Verbindungen keine weiteren Hilfsstoffe benötigt werden:



Verbraucht werden, wenn man die Synthese der Aluminiumtrialkyle mit berücksichtigt, pro Mol  $B_2H_6$  2 Grammatome Aluminium und 6 Mol eines Olefins, das zum Paraffin hydriert wird. Der nötige Wasserstoff könnte durch Spaltung der Paraffine gewonnen werden<sup>7)</sup>.

Eingegangen am 9. Januar 1958 [Z 563]

<sup>1)</sup> J. Goubeau u. H. Keller, Z. anorg. allg. Chem. 267, 16 [1951]; vgl. auch: G. F. Hennion, P. A. McCusker u. E. C. Ashby, J. Amer. chem. Soc. 79, 5194–96 [1957]. – <sup>2)</sup> E. Wiberg, FIAT Rev. Bd. 23, 228 [1948] nach J. Goubeau. – <sup>3)</sup> Kalichemie A.G. Hannover, Erf. H. Jenker, DBP.-Anm. K 20071 IVb/12 o v. 4. 11. 1953 u. K 22285 IVb/12 o v. 19. 5. 1954. – <sup>4)</sup> R. Köster u. K. Ziegler, diese Ztschr. 69, 95 [1957]. – <sup>5)</sup> R. Köster, ebenda 68, 383 [1956]; 69, 94, 684 [1957]. – <sup>6)</sup> R. Köster u. G. Bruno, unveröffentl. – <sup>7)</sup> Vgl. z. B. Chem. Engng. 64, 148 [1957].

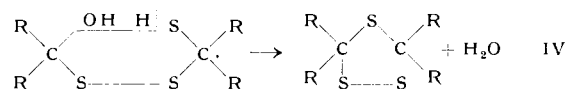
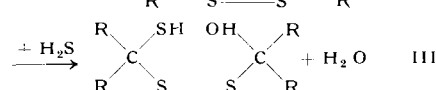
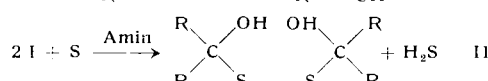
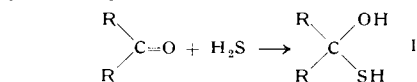
## 1.2.4-Trithiolane (Trithio-ozonide) und Duplo-dithioketone

Von Prof. Dr.-Ing. habil. F. ASINGER und Dr. rer. nat. M. THIEL in Gemeinschaft mit Dipl.-Chem. G. LIPPERT, Dipl.-Chem. RUTH-EVA PLESSMANN und Dipl.-Chem. J. MENNIG

Institut für Organische Chemie der Universität Halle und Pharmazeutische Abteilung der Leuna-Werke

Bei der gemeinsamen Einwirkung von gasförmigem  $H_2S$  und elementarem Schwefel auf Ketone bzw. Aldehyde in Gegenwart von Ammoniak oder besser prim. Aminen erhält man stickstofffreie, drei Schwefelatome in der Molekel enthaltende, ringförmige

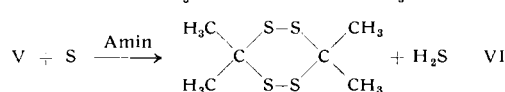
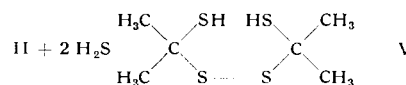
Verbindungen, die als 1.2.4-Trithiolane erkannt wurden und deren Bildungsweise folgendermaßen formuliert wird:



3.3.5.5-Tetraalkyl-1.2.4-trithiolan

Zunächst entsteht I, das durch elementaren Schwefel, der durch Ammoniak oder Amin aktiviert ist, zu einem Disulfid (II) dehydriert<sup>1, 2)</sup> wird. In II wird eine der beiden offenbar sehr reaktionsfähigen Hydroxyl-Gruppen durch die SH-Gruppe ersetzt (III), worauf unter abermaliger Wasserabspaltung Ringschluß zum 1.2.4-Trithiolan (IV) stattfindet. (1.2.4-Trithiolane vgl.<sup>3)</sup>)

Unsere Versuche ergaben, daß Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Methylpropylketon, Cyclohexanon, aber auch aliphatische Aldehyde, wie Butyraldehyd, mit guten bis ausgezeichneten Ausbeuten durch gemeinsame Einwirkung von  $H_2S$  und elementarem Schwefel bei Gegenwart von z. B. n-Butylamin zu 1.2.4-Trithiolanen umgesetzt werden können. Beim Aceton wird je nach der Arbeitsweise mit 5–10proz. Ausbeute als Nebenprodukt eine bei 95 °C schmelzende, gut kristallisierte Verbindung erhalten, die sich mit dem von C. Willgerodt<sup>4)</sup> beschriebenen Duplo-dithioacetone als identisch erwies. Nach unseren Untersuchungen kommt dem Duplo-dithioacetone (VI) die Struktur eines cyclischen Tetrasulfides zu; Reaktionsschema:



Mit Cyclohexanon bildet sich analog Duplo-dithio-cyclohexanon.

Eingegangen am 12. Mai 1958 [Z 621]

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 70, 4143 [1948]; vgl. a. B. Holmberg, Liebigs Ann. Chem. 359, 81 [1908]. – <sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. (im Druck). – <sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1576, 1836, 2175 [1928]; J. Amer. chem. Soc. 68, 769 [1946]; J. org. Chemistry 12, 807 [1947]. – <sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2467 [1887].

## Versamlungsberichte

### Konfigurationen und gegenseitige Beeinflussung bei Makromolekeln und flüssigen Kristallen

Diskussionstagung der Faraday Society, 15. bis 17. April 1958 in Leeds

Aus den Vorträgen:

E. M. BRADBURY, R. E. BURGE, J. T. RANDALL und G. R. WILKINSON, London: Die Polypeptidketten-Konfiguration nativen und denaturierten Kollagens.

Die neueren Theorien über die Struktur des Kollagens schlagen eine Helixstruktur vor, in der eine „Super-Helix“ aus drei einfachen Helices aufgebaut ist. Untereinander sollen diese durch intrachainare H-Brücken in ihrer eigentümlichen Konfiguration gehalten werden. Denaturierung des Kollagens in saurer Lösung durch Neutralsalzzusätze hoher Ionenstärke oder höhere Temperaturen zerlegen die Super-Helix durch Zerstörung der Salzbrücken und der intramolekularen H-Brücken in ihre Untereinheiten. Die Verteilung von Wasser-Molekeln in Kollagen nach dem Modell unter der Annahme, daß die O-Atome des Wassers entlang den NH- und CO-Bindungsrichtungen und in der Ebene der Peptid-Gruppen liegen, läßt sich röntgenographisch bestätigen. Die IR-spektroskopische Untersuchung von kalt und heiß gegessenen Filmen sowie denaturiertem Kollagen (einschließlich der Bandendichroismen) in Verbindung mit Deuterierungsversuchen zeigte

das Vorkommen zweier verschiedener Mechanismen von Wasserstoff-Brückenbindungen. Die relativen Prozentsätze an NH-Gruppen, die an beiden Systemen beteiligt sind, sowie die Orientierungen der Übergangsmomente, die mit den Amidgruppen-Schwingungen verbunden sind, befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Annahmen über die Struktur des Kollagens. Das Verhältnis der NH-Gruppen, die in intramolekularen H-Brücken stehen, zu denen, die an Wassermolekeln gebunden sind, ist etwa 1:1,3. Nach Denaturierung wird die Deuterierungsgeschwindigkeit des Kollagens um mehrere Größenordnungen höher. Die Verschiebung der NH-Frequenz von 3330 K auf 3300 K nach der Denaturierung hängt mit dem Aufbrechen der H-Brücken zusammen. Die Spektren werden allgemein nach der Denaturierung durch Bandenverbreiterung unbestimmt. Die IR-Spektren nativen sowie durch Salzzusätze denaturierten Kollagens nach Salzentrfernung und kaltgegossener Kollagen-Gelatine sind im wesentlichen identisch. Filme von denaturiertem Kollagen zeigen keine intra- oder intermolekulare Ordnung mehr. In den bestorientierten nativen Kollagenfilmen läßt sich mit Hilfe der IR-Banden-Dichroismen der nicht-orientierte Anteil zu 25 % ermitteln.