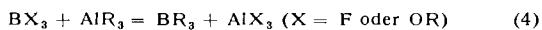


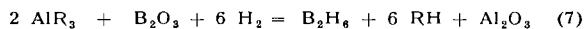
Man kann die Umsetzung ohne oder auch mit einem geeigneten indifferenten Lösungsmittel vornehmen. Die Bortrialkyle selbst haben sich als ausgezeichnete Verdünnungsmittel bewährt.

Gegenüber den bisher bekannten Herstellungsverfahren von Bortrialkylen aus Aluminiumtrialkylen, bei denen mit Hilfe von Borfluorid²⁾ (z. B. auch in der Form des festen Kaliumborfluorids³⁾) oder Borsäureestern⁴⁾ 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^{5, 6)} 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 Aluminiumtrialkylen 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 werden⁷⁾.

Eingegangen am 9. Januar 1958 [Z 563]

¹⁾ 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]. — ²⁾ E. Viberg, FIAT Rev. Bd. 23, 228 [1948] nach J. Goubeau. — ³⁾ Kalichemie A.G., Hannover, Erf. H. Jenkner, DBP.-Anm. K 20071 IVb/12 o.v. 4. 11. 1953 u. K 22285 IVb/12a o.v. 19. 5. 1954. — ⁴⁾ R. Köster u. K. Ziegler, diese Ztschr. 69, 95 [1957]. — ⁵⁾ R. Köster, ebenda 68, 383 [1956]; 69, 94, 684 [1957]. — ⁶⁾ R. Köster u. G. Bruno, unveröffentl. — ⁷⁾ Vgl. z. B. Chem. Engng. 64, 148 [1957].

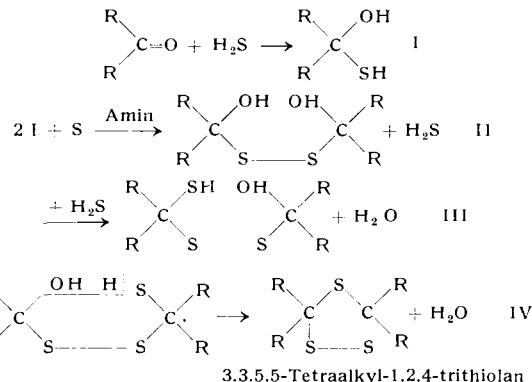
1.2.4-Trithiolane (Trithio-ozonide) und Duplo-dithioketone

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 stückstofffreie, drei Schwefelatome in der Moleköl enthaltende, ringförmige

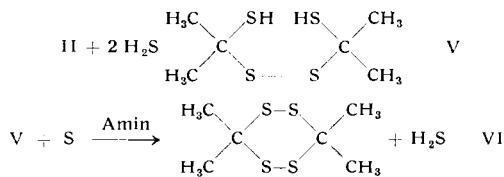
Verbindungen, die als 1.2.4-Trithiolane erkannt wurden und deren Bildungsweise folgendermaßen formuliert wird:



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^{1, 2)} 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.³⁾.)

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 5–10 proz. Ausbeute als Nebenprodukt eine bei 95 °C schmelzende, gut kristallisierte Verbindung erhalten, die sich mit dem von C. Willgerodt⁴⁾ beschriebenen Duplo-dithioaceton als identisch erwies. Nach unseren Untersuchungen kommt dem Duplo-dithioaceton (VI) die Struktur eines cyclischen Tetrasulfides zu; Reaktionsschema:



Mit Cyclohexanon bildet sich analog Duplo-dithio-cyclohexanon.
Eingegangen am 12. Mai 1958 [Z 621]

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

Versammlungsberichte

Konfigurationen und gegenseitige Beeinflussung bei Makromolekülen 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 intrachenare 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-Molekülen 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 gegossenen 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 Wassermolekülen gebunden sind, ist etwa 1:1,3. Nach Denaturierung wird die Deuterierungs geschwindigkeit 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 Salzentfernung 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.