

der Eisenatome sind die e_g -Niveaus energiereicher als die t_{2g} -Niveaus. Die Elektronenkonzentration längs der kubischen [100]-Achsen (Abb. 15) weist also auf e_g -Symmetrie der Elektronenverteilung hin. Eine sorgfältige numerische Auswertung der Meßdaten^[30], bei der auch ein geringer Anteil des Bahnmomentes sowie 4s-Elektronenbeiträge berücksichtigt wurden, ergab für die positive Magnetisierung $+2.39 \mu_B$ und für die negative Magnetisierung $-0.21 \mu_B$. Unter der Voraussetzung, daß die Hundsche Regel erfüllt ist, befinden sich demnach 7.6 Elektronen im 3d-Band und 0.4 Elektronen im Leitungsband. Die Elektronenkonfiguration in ferromagnetischem elementarem Eisen wäre so $3d^{7.6} 4s^{0.4}$. Von den 7.6 Elektronen sind 53 % in einem e_g -Symmetriezustand (längs der Würfelachsen), 47 % in einem t_{2g} -Symmetriezustand (längs der Würfeldiagonalen).

In Nickel, das kubisch-flächenzentriert kristallisiert, sind die Verhältnisse gerade umgekehrt: 19 % der 3d-Elektronen befinden sich in e_g -Niveaus und 81 % in t_{2g} -Niveaus (für Kugelsymmetrie ist die Verteilung: 40 % e_g , 60 % t_{2g}). Aus der Analyse der Neutronen-

beugungsdaten ergibt sich für die Verteilung der Elektronen: $3d_{\text{Spin}} = +0.656 \mu_B$, $3d_{\text{Bahn}} = +0.055 \mu_B$; für die 4s-Leitungselektronen findet man $-0.105 \mu_B$.

3.7. Die magnetische Struktur von Sauerstoff

Zum Abschluß soll noch kurz eine Neutronenbeugungsuntersuchung an festem Sauerstoff, die eine antiferromagnetische Ordnung nachwies, erwähnt werden^[36]. Kristalliner Sauerstoff existiert in drei Phasen: $\alpha\text{-O}_2$: $0\text{--}24^\circ\text{K}$; $\beta\text{-O}_2$: $24\text{--}44^\circ\text{K}$; $\gamma\text{-O}_2$: $44\text{--}54^\circ\text{K}$. Die γ -Phase hat acht Moleküle in einer kubischen Elementarzelle. Die β -Phase hat ein Molekül in einer rhomboedrischen Zelle, wobei das Molekül wahrscheinlich längs der trigonalen Achse ausgerichtet ist. Die Struktur der α -Phase ist nicht bekannt; vermutlich ist die Symmetrie monoklin. Magnetische Messungen an gasförmigem, flüssigem und festem γ -Sauerstoff sprechen für zwei ungepaarte Elektronen in einem 3S_1 -Zustand^[37]; die Suszeptibilität läßt eine antiferromagnetische Ordnung bei tiefer Temperatur erwarten. Bei den Neutronenbeugungsexperimenten an festem β - und α -Sauerstoff konnten tatsächlich im Diagramm von $\alpha\text{-O}_2$ zwei zusätzliche Linien bei kleinen Streuwinkeln beobachtet werden, deren Ursprung auf eine antiferromagnetische Ordnung in $\alpha\text{-O}_2$ zurückgeführt werden muß. Da die magnetisch geordneten Spins von ungepaarten p-Elektronen herrühren, die eine relativ große Ausdehnung haben, fällt der magnetische Formfaktor sehr rasch ab, was den Nachweis magnetischer Reflexe erschwert ($f = 0.5$ für $\sin\Theta/\lambda = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$). Für $\beta\text{-O}_2$ wurde keine magnetische Fernordnung gefunden. Die magnetischen und auch die Neutronenbeugungsdaten (Maximum der diffusen Streuung bei $\sin\Theta/\lambda = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$) sprechen jedoch für eine antiferromagnetische Nahordnung in $\beta\text{-O}_2$.

Eingegangen am 11. Dezember 1968 [A 731]

[36] M. F. Collins, Proc. physic. Soc. 89, 415 (1966).

[37] E. Kanda, T. Hasedo u. A. Otsubo, Physica (Utrecht) 20, 131 (1954); A. S. Borovic-Romanov, M. P. Orlova u. P. G. Strelkov, Doklady Akad. Nauk SSSR 99, 699 (1954).

Tabelle 4. Charakter der Elektronenverteilung in einigen 3d-Elementen und 3d-4d-Legierungen.

Zusammensetzung		3d-Konfiguration	
Theoretische Werte für Kugelsymmetrie (kubisch)		e_g (%)	t_{2g} (%)
		40	60
Fe (kubisch-raumzentriert)		53	47
Ni (kubisch-flächenzentriert)		19	81
Co dotiert mit Fe (kubisch-raumzentriert)		21	79
V (kubisch-raumzentriert)		19	81
Fe _{0.52} Rh _{0.48} (ferromagnetisch)		47	53
Fe _{0.5} Rh _{0.5} (antiferromagnetisch)		48	52
Fe _{0.013} Pd _{0.987}		28	72
Fe ₃ Al : FeI		60	40
FeII		48	52
Theoretische Werte für Kugelsymmetrie (hexagonal)		e_{2g} (%)	e_{1g} (%)
		40	40
Co (hexagonal)		39.4	41.6
			19.0

ZUSCHRIFTEN

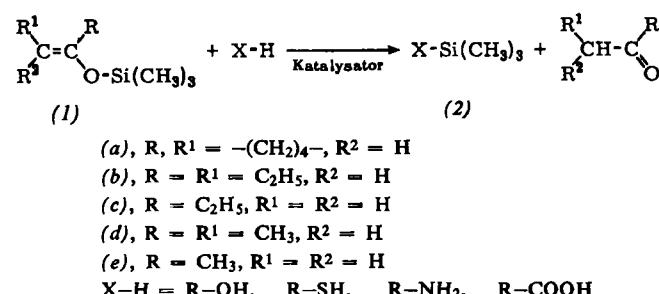
Vinyloxy-trimethylsilane als Silylierungsmittel

Von M. Donike u. L. Jaenicke^[*]

Wir fanden, daß sich Vinyloxy-trimethylsilane (1)^[1, 2] als Silylierungsmittel eignen. Der Ablauf dieser Gruppenübertragungsreaktion gleicht dem der chemischen und dem der biologischen Acylierung oder Phosphorylierung mit Enol-estern.

Zunächst verfolgten wir IR-spektroskopisch die Einwirkung von n-Butanol auf überschüssiges (1a). Ohne Katalysator trat keine merkliche Umsetzung ein. Erst die Zugabe katalytischer Mengen Trimethylchlorsilan löste die leicht exotherme Bildung von n-Butyl-trimethylsilyläther aus. Ebenso verhielten sich (1b), (1e) und das Gemisch (1c)/(1d).

Zur Klärung der Frage, welche funktionellen Gruppen mit Vinyloxy-trimethylsilanen silyliert werden können, setzten



wir typische Verbindungen mit (1e) um (Tabelle 1). Wir wählten (1e) wegen seiner Flüchtigkeit ($K_p = 94^\circ\text{C}$), die für gaschromatographische Untersuchungen besondere Vorteile verspricht (vgl. Tabelle 2). Darüber hinaus ist (1e) leicht zugänglich, wenn *N*-Methyl-*N*-trimethylsilylacetamid^[2] mit

Tabelle 1. Reaktion von 2-Trimethylsiloxy-propen (*1e*) mit silylierbaren Verbindungen X—H [a].

X—H	rel. Ausb. (%) [a]	X—H	rel. Ausb. (%) [a]
n-Butanol	99	N-Methylacetamid	0
Stearylalkohol	99	Mercaptoäthanol	5
Palmitinsäure	98	Propylenglykol	52
Thiophenol	86	n-Butylamin	0 [b]
Phenol	96	Diäthylamin	0
Hydrochinon	97	Phenylalanin	40
Brenzcatexin	97	Ephedrin	0 [c]
Resorcin	99		

[a] Jeweils 10 mg X—H wurden in 1 ml Acetonitril gelöst oder suspendiert und mit 0.4 ml (*1e*) sowie 0.02 ml Trimethylchlorsilan versetzt. Den Vergleichsansätzen fügten wir 0.42 ml N-Methyl-N-trimethylsilyl-trifluoracetamid zu. Der Umsatz wurde gaschromatographisch nach 30 min Erhitzen auf 80 °C bestimmt und die Ausbeute der Vergleichsansätze gleich 100 % gesetzt.

[b] Bildung einer Schiffsschen Base.

[c] Bildung eines Oxazolidons.

Tabelle 2. Retentionsindices nach Kovats [4] der Silylierungsmittel auf 10% UCW 98 (Methylvinylsilicongummi).

Silylierungsmittel	Retentionsindex
Trimethylchlorsilan	560
2-Trimethylsiloxy-propen (<i>1e</i>)	691
N-Methyl-N-trimethylsilyl-trifluoracetamid	779
Hexamethyldisilazan	798
N,N-Diäthyl-trimethylsilylamin	806
N,N-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid	858
N-Methyl-N-trimethylsilyl-acetamid	908
O,N-Bis(trimethylsilyl)acetamid	888

trockenem Aceton in einem Kohlenwasserstoff unter Feuchtigkeitsausschluß umgesetzt wird.

Carboxy-, monofunktionelle aliphatische Hydroxy- und Phenolgruppen reagieren mit (*1e*) zwar etwas langsamer als mit N-Methyl-N-trimethylsilyl-trifluoracetamid [3], jedoch vollständig zu den Trimethylsilyl-estern oder -äthern (2). Vicinale Funktionen, z. B. α -Aminosäuren, 1,2-Diole und β -Mercaptoalkohole, führen zu uneinheitlichen Produkten. Primäre Amine kondensieren zu Schiffsschen Basen, sekundäre und tertiäre reagieren auch nach mehrstündigem Erhitzen nicht. Sekundäre α -Hydroxyamine bilden mehr oder weniger leicht Oxazolidine.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß der Anwendungsbe- reich von (*1e*) zwar nicht so umfassend ist wie der der Silylamide, daß jedoch die große Flüchtigkeit des Silylierungs- mittels bei der gaschromatographischen Analyse der niederen Carbonsäuren und Alkohole, vor allem bei Spurenanalysen, genutzt werden kann.

Eingegangen am 2. September 1969 [Z 80]

[*] Dr. M. Donike und Prof. Dr. L. Jaenicke
Institut für Biochemie der Universität
5 Köln, An der Bottmühle 2

[1] C. R. Krüger u. E. G. Rochow, J. organometallic Chem. I, 476 (1964); R. Bourhis u. E. Frainnet, Bull. Soc. chim. France 1967, 3552; I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, O. V. Dudukina u. E. N. Kramarova, J. organometallic Chem. II, 35 (1968).

[2] L. Birkofér u. H. Dickopp, Chem. Ber. 101, 3579 (1968).

[3] M. Donike, J. Chromatogr. 42, 103 (1969).

[4] A. Wehrli u. E. Kovats, Helv. chim. Acta 24, 2709 (1959).

[3]-Catenane^{[1][**]}

Von G. Schill und C. Zürcher [*]

Durch Erweiterung des Prinzips der gezielten Synthese^[2] haben wir Catenane aus drei kettengliedartig verknüpften Ringen erhalten.

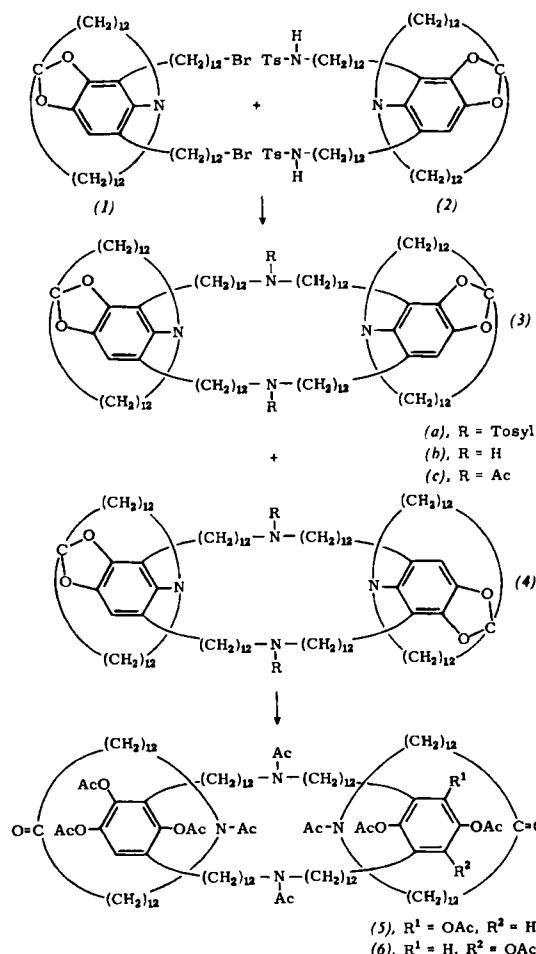
Die Umsetzung der Dianza-dibromverbindung (1)^[3] mit p-Toluolsulfonsäureamid unter Verwendung von Natriumhydrid in wasserfreiem Dimethylformamid^[4] führte zum Di-

tosyllderivat (2) in 74-proz. Ausbeute. Die anschließende Cyclisierung von (2) mit (1) im Molverhältnis 1 : 1 in wasserfreiem Dimethylformamid^[5] bei 100–120 °C in stark verdünnter Lösung mit Kaliumcarbonat^[6] lieferte ein dünn-schichtchromatographisch nicht trennbares Gemisch der cis-trans-isomeren Cyclisierungsprodukte (3a) und (4a) in 38-proz. Ausbeute. Durch Abspaltung der Tosylgruppen mit Natrium in wasserfreiem Butanol^[7] zu (3b) bzw. (4b) und folgende Acetylierung mit Pyridin/Acetanhydrid erhielten wir ein Gemisch der [3]-Prä-Catenaverbindungen (5c) und (6c).

Das Massenspektrum^[8] von (3c)+(4c) weist die Massenlinie des Moleküls bei m/e = 1720 (100%) und die des doppelt geladenen Moleküls bei m/e = 860 mit der ungewöhnlich hohen relativen Intensität von 91% auf (von den Isotopenlinien bei m/e = 1721 und 860.5, deren Intensität jene der Massenlinien bei 1720 und 860 übertrifft, wird abgesehen).

Das Spektrum zeigt eine auffallend geringe Fragmentierung. Zwar treten in Abständen von 14 Masseneinheiten Liniengruppen ähnlich wie in den Spektren langketiger gesättigter Kohlenwasserstoffe auf, doch erreichen die intensivsten Linien nur eine relative Intensität von 20%. Ähnlich verhalten sich auch andere Di- und Triansa-Verbindungen.

In Anlehnung an die frühere Methode^[2] wurden die chemischen Bindungen zwischen den doppelten Kettenen Systemen und den aromatischen Kernen gelöst. In 32-proz. Ausbeute — bezogen auf (3c) und (4c) — isolierten wir ein dünn-schichtchromatographisch einheitliches farbloses Öl, das ein Gemisch der beiden [3]-Catenaverbindungen (5) und (6) ist.



In Übereinstimmung mit den angegebenen Strukturen von (5) und (6) stehen Elementaranalyse, IR-Spektrum (CO-Frequenzen der phenolischen Acetylgruppen bei 1780 cm⁻¹, der Ketogruppen bei 1720 cm⁻¹, der N-Acetylgruppen bei 1650 cm⁻¹) und dampfdruckosmotrisch bestimmtes Molekulargewicht.