

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 Würfelachsen).

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: $3d_{Spin} = +0.656 \mu_B$, $3d_{Bahn} = +0.055 \mu_B$; 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: α -O₂: 0–24 °K; β -O₂: 24–44 °K; γ -O₂: 44–54 °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 α -O₂ zwei zusätzliche Linien bei kleinen Streuwinkeln beobachtet werden, deren Ursprung auf eine antiferromagnetische Ordnung in α -O₂ 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 β -O₂ 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 β -O₂.

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. Borovlc-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		
	e_g (%)	t_{2g} (%)	
Theoretische Werte für Kugelsymmetrie (kubisch)	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} (%)	a_{1g} (%)
	40	40	20
Co (hexagonal)	39.4	41.6	19.0

ZUSCHRIFTEN

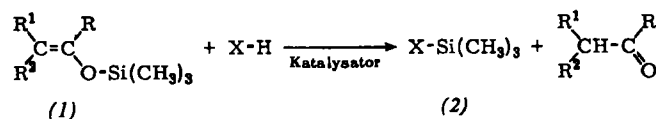
Vinyloxy-trimethylsilane als Silylierungsmittel

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 Enolestern.

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



(a), R, R¹ = $-(CH_2)_4-$, R² = H

(b), R = R¹ = C₂H₅, R² = H

(c), R = C₂H₅, R¹ = R² = H

(d), R = R¹ = CH₃, R² = H

(e), R = CH₃, R¹ = R² = H

X-H = R-OH, R-SH, R-NH₂, R-COOH

wir typische Verbindungen mit (1e) um (Tabelle 1). Wir wählten (1e) wegen seiner Flüchtigkeit (K_p = 94 °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
Brenzcatechin	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 Schiffchen 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 (1e)	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 Feuchtigkeitsschluß 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 Schiffchen 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 Anwendungsbereich von (1e) zwar nicht so umfassend ist wie der der Silyl-amide, daß jedoch die große Flüchtigkeit des Silylierungsmittels 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. 1, 476 (1964); R. Bourhis u. E. Frainet, Bull. Soc. chim. France 1967, 3552; I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, O. V. Dudukina u. E. N. Kramarova, J. organometallic Chem. 11, 35 (1968).

[2] L. Birkofer 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.

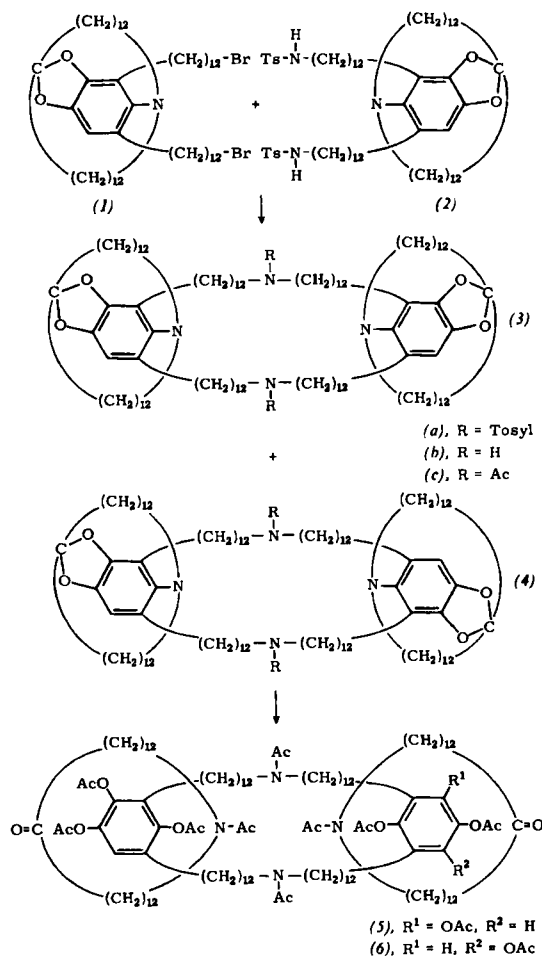
Die Umsetzung der Diansa-dibromverbindung (1)^[3] mit p-Toluolsulfonsäureamid unter Verwendung von Natriumhydrid in wasserfreiem Dimethylformamid^[4] führte zum Di-

tosylderivat (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 (3c) und (4c).

Das Massenspektrum^[8] von (3c)+(4c) weist die Massenslinie des Molekülkations bei m/e = 1720 (100%) und die des doppelt geladenen Molekülkations 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 Massenslinien bei 1720 und 860 übertrifft, wird abgesehen).

Das Spektrum zeigt eine auffallend geringe Fragmentierung. Zwar treten in Abständen von 14 Masseneinheiten Linien-gruppen ähnlich wie in den Spektren langkettiger 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 doppelhenkeligen 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 dampfdruckosmometrisch bestimmtes Molekulargewicht.