

HUBERT SCHMIDBAUR

Anionische Organoheterosiloxane¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg
(Eingegangen am 9. Oktober 1963)

Durch Umsetzung von Alkalitrimethylsilanolaten mit Tris-trimethylsiloxy-aluminium und -gallium werden in quantitativer und exothermer Reaktion neuartige Alkali-tetrakis-trimethylsiloxy-alanate bzw. -gallanate erhalten. Das chemische Verhalten und die IR- bzw. NMR-Spektren der Verbindungen beweisen deren Aufbau aus Alkalimetall-Kationen und Heterosiliconat-Anionen. Die Struktur- und Bindungsverhältnisse werden diskutiert. Entsprechende Derivate des Bors waren nicht darstellbar.

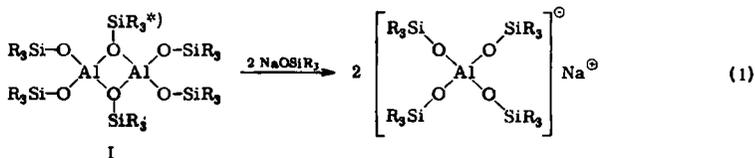
Das in der Literatur reichlich vorhandene Material über Alumosiloxan-Monomere^{2,3)} und -Polymere^{4,5)} ist fast ausschließlich homöopolaren Verbindungen gewidmet, soweit überhaupt Substanzen mit definierter Zusammensetzung beschrieben sind. Nachdem bei Silikaten bzw. Alumosilikaten das ionische Strukturprinzip bei weitem überwiegt, war das Fehlen analoger ionischer Organosiloxane bzw. -heterosiloxane überraschend und ließ diesbezügliche Syntheseveruche wünschenswert erscheinen. Im folgenden soll über die einfachsten ionischen Heterosiloxane mit Aluminium und Gallium berichtet werden, die wir aus den kürzlich beschriebenen niedermolekularen Tris-trialkylsiloxy-Derivaten des Aluminiums und Galliums^{1,2,3)} auf sehr einfache und theoretisch übersichtliche Weise erstmalig darstellen konnten.

DARSTELLUNG

Tris-trimethylsiloxy-aluminium und -gallium³⁾ (I, II) bilden dimere Molekülstrukturen mit je zwei dreibindigen sp^2 -hybridisierten Brückensauerstoffatomen und schließen auf diese Weise die Elektronenlücken der in den hypothetischen monomeren Formen nur dreibindigen Heteroatome. Diese Dimerisation vermindert jedoch die starken π -Bindungsanteile zwischen Sauerstoff und Silicium bzw. Aluminium^{6,7)} und verleiht den dimeren Formen ausgeprägten koordinativ ungesättigten Charakter. Demzufolge sollten Additionsreaktionen dieser Verbindungen mit Alkalitrimethylsilanolaten, die unter Aufhebung der Dreibindigkeit der Sauerstoffatome und unter Einführung eines weiteren Siloxyrestes mit zweibändigem Sauerstoff verlaufen müßten, besonders begünstigt sein. Unsere Experimente bestätigen diese Annahme.

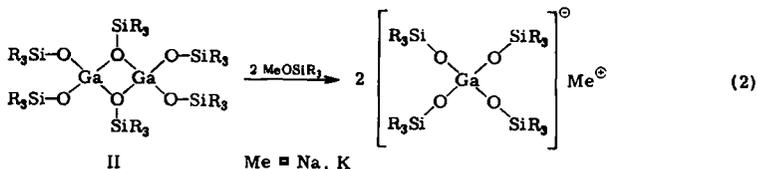
- 1) Vorläufige Mittel.: H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, *Angew. Chem.* **74**, 589 [1962]; vgl. auch H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3600 [1962] und H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* **75**, 137 [1963].
- 2) H. SCHMIDBAUR, *J. organometal. Chem.* **1**, 28 [1963].
- 3) H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.* **96**, 2696 [1963], dort weitere Literaturangaben.
- 4) F. G. A. STONE und W. A. C. GRAHAM, „Inorganic Polymers“, 1. Aufl., Acad. Press, New York 1962.
- 5) M. F. LAPPERT und G. J. LEIGH, „Developments in Inorganic Polymer Chemistry“, 1. Aufl., Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1962.
- 6) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1069 [1962].
- 7) H. SCHMIDBAUR, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2336 [1963].

Aus Lösungen stöchiometrischer Mengen von I und Natriumtrimethylsilanolat in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff scheidet sich bei Raumtemperatur spontan farbloses Natrium-tetrakis-trimethylsiloxy-alanat ab:



Analog wird aus I mit einer Suspension von $\text{KOSi}(\text{CH}_3)_3$ das entsprechende Kaliumsalz der Formel $\text{K}\{\text{Al}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4\}$ erhalten.

Auch die Umsetzungen des Galliumderivats II mit $\text{Na}, \text{KOSi}(\text{CH}_3)_3$ führen bei Raumtemperatur glatt und quantitativ zu den analogen Alkali-tetrakis-trimethylsiloxy-gallanaten:



Diese Additionsreaktionen verlaufen deutlich exotherm. Neben den neuen Heterosiliconaten wurden weder an Hand der Stoffbilanz noch IR- oder NMR-spektroskopisch (s. unten) Nebenprodukte, wie etwa Hexamethyldisiloxan, beobachtet.

Werden die eben beschriebenen Umsetzungen nicht mit Natrium- oder Kaliumsilanolat, sondern mit $\text{LiOSi}(\text{CH}_3)_3$ ausgeführt, so bleiben die gebildeten Salze der Formel $\text{Li}\{\text{Al}, \text{Ga}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4\}$ in Lösung, wenn für ausreichende Verdünnung gesorgt wird. (Die Löslichkeit dieser Produkte und der Ausgangsmaterialien in CCl_4 oder CS_2 ermöglicht auf einfache Weise eine übersichtliche qualitative und quantitative Verfolgung des Reaktionsverlaufs mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, auf welche erst bei der Behandlung dieser Spektren kurz eingegangen werden soll.) Die nach Gl. (3) gebildeten Verbindungen werden somit erst nach Entfernen des Lösungsmittels rein erhalten.



Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind für II stets größer als für I (s. unten).

Im Gegensatz zu I und II verhält sich Tris-trimethylsiloxy-bor⁸⁾ gegenüber Lithium- und Natriumtrimethylsilanolat bis gegen 180° inert; in keinem Fall wurde die Bildung von Alkali-tetrakis-trimethylsiloxy-boranat beobachtet. Der von der Struktur der Verbindungen I und II völlig verschiedene planare Bau der monomeren Borverbindung mit $p_\pi-p_\pi$ -stabilisierten B—O-Bindungen^{3,9)} führt zu einer wirksamen Blockierung

^{*)} Hier und folgend ist $\text{R} = \text{CH}_3$.

⁸⁾ E. W. ABEL und A. SINGH, J. chem. Soc. [London] 1959, 690, dort weitere Literatur.

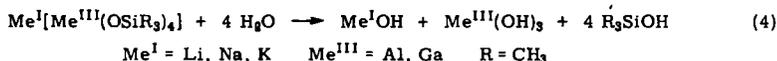
⁹⁾ F. TÖRÖK und G. HUN, VII. Europäischer Kongreß über Molekularspektroskopie in Budapest 1963, Abstracts of papers S. 87.

der Elektronenlücke am Bor, so daß dem Molekül die Additionsbereitschaft einer Lewis-Säure fehlt.

EIGENSCHAFTEN

Die Alkaliheterosiliconate sind farblose, feinkristalline Festkörper. Die Natrium- und Kaliumverbindungen zersetzen sich ohne zu schmelzen oberhalb 250° (unter langsamer Gasentwicklung), sind in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln nur sehr schwer (Na) bzw. nicht (K) löslich und nicht unzerstört sublimierbar. Die Lithiumderivate dagegen sind, wie erwähnt, auch in unpolaren Lösungsmitteln löslich, im Hochvakuum mit geringfügiger Zersetzung bei 185–210° sublimierbar und in diesem Temperaturbereich auch schmelzbar, wobei allerdings wegen der dabei auftretenden Zersetzung keine scharfen Schmelzpunkte beobachtet werden. Analysen und Infrarotspektren der Sublimationsprodukte zeigen, daß die Verbindungen beim Schmelzen und Sublimieren reversibel in Umkehrung der Bildungsreaktion (3) zerfallen. $\text{Li}[\text{Al}(\text{OSiR}_3)_4]$ und $\text{Li}[\text{Ga}(\text{OSiR}_3)_4]$ sind nach kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen in Benzol durchschnittlich etwa trimer; bei höheren Temperaturen (ebullioskopisch) und geringen Konzentrationen werden auch niedrigere Molgewichte (dimer) beobachtet. Offensichtlich wird das Assoziationsgleichgewicht von mehreren Faktoren (Konzentration, Temperatur, Lösungsdauer und Lösungsmittel) beeinflußt und ist mit einfachen Mitteln nicht ohne weiteres übersehbar.

Alle Alkaliheterosiliconate sind hydrolysenempfindlich und verwittern an feuchter Luft unter Abgabe von Trimethylsilanol nach der allgemeinen Gleichung:



Die bei der Totalhydrolyse gebildeten Metallhydroxide lassen sich acidimetrisch ($\text{Me}^{\text{I}}\text{OH}$) bzw. komplexometrisch und gravimetrisch ($\text{Me}^{\text{III}}(\text{OH})_3$) bestimmen und ermöglichen eine einfache analytische Kontrolle der Zusammensetzung der Heterosiliconate.

INFRAROTSPEKTREN

Die nach den Gleichungen (1–3) verlaufenden Reaktionen lassen sich infrarotspektroskopisch gut verfolgen, da sich die charakteristischen Schwingungen der Ausgangsmaterialien^{3, 10)} deutlich von denen der Heterosiliconate unterscheiden. Vor allem die Lage der Banden des Si–O–Al(Ga)-Gerüsts und die Pendelschwingungen der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen erfahren charakteristische Veränderungen. So erscheinen die Si–O–Al(Ga)-Valenzschwingungen der Anionen gegenüber denen der ungeladenen Heterosiloxane I und II und gegenüber den Si–O-Schwingungen der Silanolate nach größeren Wellenlängen verschoben; auch die $\rho(\text{CH}_3)$ -Werte sind merklich vergrößert. Bei Aufnahme einer Reihe von Spektren des Reaktionsgemisches der Lithiumderivate (Gl. (3)) in Abhängigkeit von der Zeit läßt sich das Verschwinden bzw. Neuauftreten dieser entsprechenden Banden beobachten, da die Reaktionszeiten bei Raumtemperatur etwa zwei Stunden betragen. Hierbei wurde qualitativ für die Galliumverbindungen eine größere Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt (s. unten).

¹⁰⁾ H. SCHMIDBAUR, J. A. PEREZ-GARCIA und H. S. ARNOLD, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Tab. 1. Infrarotspektren der Alkali-tetrakis-trimethylsilyloxy-alanate und -gallanate (7,5 – 15 μ , Nujolsuspension)

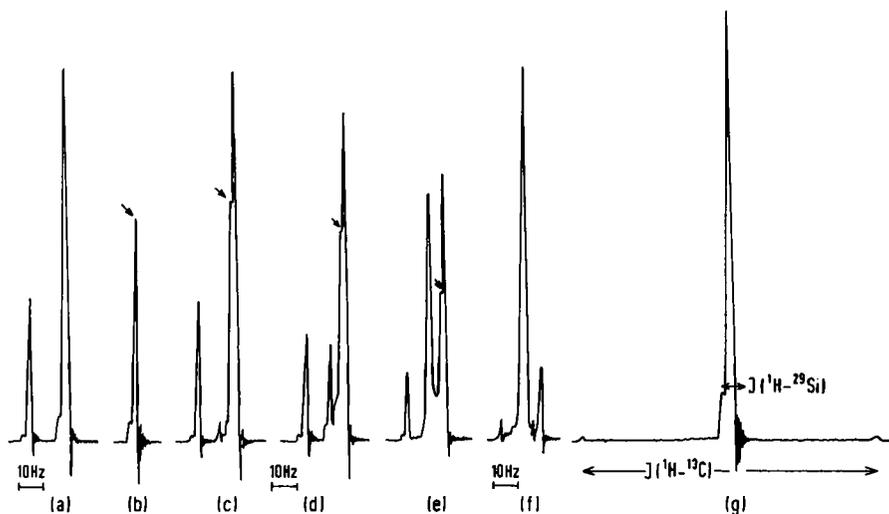
Li[Al(OSiR ₃) ₄]	Na[Al(OSiR ₃) ₄]	K[Al(OSiR ₃) ₄]	Li[Ga(OSiR ₃) ₄]	Na[Ga(OSiR ₃) ₄]	K[Ga(OSiR ₃) ₄]	Zuordnung
1250 st	1253 Sch 1248 st	1250 st	1250 st	1250 st	1259 m 1246 st	δ_s CH ₃ Si
1077 st	985 Sch	971 sst	1047 m	917 sst	934 sst	ν_{as} SiOAl, Ga
994 Sch 939 sst	917 sst		952 Sch 905 sst			ν_{as} SiO
837 sst	847 Sch 833 sst	847 Sch 831 sst	839 st	835 st	834 sst	ρ CH ₃ Si
790 Sch	787 Sch	787 Sch	787 Sch	794 Sch	784 Sch	?
751 st	752 st	750 st	752 m	751 m	751 m	ρ CH ₃ Si
722 Sch	719 Sch	719 Sch	719 Sch	722 Sch	719 Sch	?
671 schw	680 schw 669 schw	676 schw	678 schw	678 schw	679 schw	ν_{as} SiC ₃

Die Lage der Si—O—Al(Ga)-Valenzschwingungen der Heterosiliconate (Tab. 1) ist von der Art des Alkalimetalls abhängig, und zwar wird die Bande mit zunehmendem Radius des Alkalimetalls kürzerwellig verschoben. Diese Verschiebung entspricht auffallend gut den Verhältnissen bei den Alkalitrimethylsilanolaten¹⁰⁾ und muß auch hier als Folge verschieden starker koordinativer Bindung der Alkalimetalle an die Sauerstoffatome der Si—O—Al(Ga)-Brücken, die nicht nur eine Störung der Symmetrie des Anions, sondern auch eine Schwächung der betreffenden Bindungen der Brücke verursacht, interpretiert werden. Demnach ist für die Kaliumderivate die schwächste Wechselwirkung von Alkalimetall (Me^I) und Brückensauerstoff anzunehmen.

Die starke, mehrfache koordinative Bindung der Lithiumatome führt bei den entsprechenden Verbindungen zu der beobachteten Assoziation.

NMR-SPEKTREN

Die Ausgangsmaterialien I und II weisen in ihren NMR-Spektren je zwei Protonensignale auf, deren Flächen sich in Übereinstimmung mit der Struktur wie 1 : 2 verhalten³⁾ (Abbild. 1a). Alkalitrimethylsilanolate zeigen dagegen nur je ein Signal¹⁰⁾ (Abbild. 1b), so daß von einer Mischung aus I bzw. II und einem solchen insgesamt drei Signale zu erwarten sind. Dies ist zum Beispiel für einen Ansatz von I mit

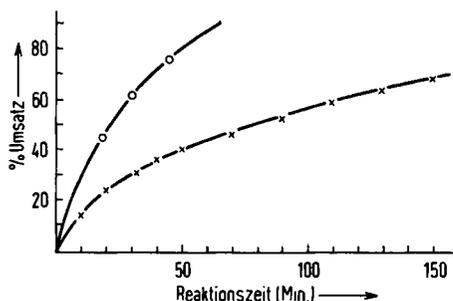


Abbild. 1. NMR-Spektren von $[(\text{R}_3\text{SiO})_3\text{Al}]_2$ (a), LiOSiR_3 (b) und ihrer äquivalenten Mischung, aufgenommen in verschiedenen Zeitabständen (c–f), sowie vom Endprodukt $\text{Li}[\text{Al}(\text{OSiR}_3)_4]$ (g) (CCl_4 -Lösung)

$\text{LiOSi}(\text{CH}_3)_3$ (Molverhältnis 1 : 2, Gl. (3)) gleich nach der Vereinigung der Komponenten tatsächlich der Fall (Abbild. 1c). Werden jedoch von diesem Gemisch in kurzen Zeitabständen weitere Spektren aufgenommen, so ist deutlich das Auftreten eines neuen Protonensignals zu beobachten, das sich auf Kosten der anderen Signale immer

mehr vergrößert (Abbild. 1 d–g), bis nach einigen Stunden nur noch dieses neue Signal verbleibt, während die Signale der Ausgangskomponenten verschwunden sind. Gleiches ist durch kurzzeitiges Erwärmen der Probe auf 75° zu erreichen.

Wir haben diesen Prozeß für einige Ansätze quantitativ verfolgt und die Ergebnisse in den Kurven der Abbild. 2 zusammengestellt. Eine vollständige Auswertung der Daten hinsichtlich einer exakten Kinetik wurde jedoch nicht unternommen, da der unsichere Assoziationsgrad der Alkalisilanolate sowie die apparativ bedingte mangelhafte Temperaturkonstanz dies nicht zuließen. Sehr deutlich zeigte sich jedoch erneut der wesentlich raschere Reaktionsverlauf bei der Galliumverbindung (Abbild. 2), der sich am besten durch eine geringere Aktivierungsenergie des Primärschrittes, also des nucleophilen Angriffs eines Silanolat-Anions auf II, interpretieren läßt.



Abbild. 2.
Reaktionsverlauf der Umsetzungen
nach Gleichung (3)
× × × × = Li[Al(OSiR₃)₄],
○ ○ ○ ○ = Li[Ga(OSiR₃)₄];
c = 0.23 bzw. 0.25 Mol/l,
t = 23°

Das für alle Alkaliheterosilicate erhaltene Singulettsignal beweist das Vorhandensein von je vier strukturell identischen Trimethylsilyloxygruppen im Anion (mit insgesamt 36 gleichen Protonen), für das mit Sicherheit tetraedrischer Bau angenommen werden kann¹¹⁾. Die bei hoher Auflösung meßbaren Satellitensignale und ihre Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ und $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$ zeigen beim Vergleich mit den entsprechenden Daten verwandter Heterosiloxane den ausgeprägten Silanolat-Charakter

Tab. 2. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J der löslichen Alkaliheterosilicate. Alle Werte in Hz bei 60 MHz, $c = 3 \pm 1\%$ in CCl_4 , TMS als innerer Standard, Raumtemperatur, Fehlergrenzen für δ und $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ jeweils ± 1 Hz, für $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) \pm 0.1$ Hz

Verbindung	δ	$J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$	$J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$
Li[Al(OSiR ₃) ₄]	-7.0	116.5	6.45
Na[Al(OSiR ₃) ₄]	-5.0	116.0	6.35
Li[Ga(OSiR ₃) ₄]	-9.5	116.3	6.40
Na[Ga(OSiR ₃) ₄]	-7.0	115.8	6.40

der Verbindungen, der sich durch hohe Polarität der Al–O-Bindung und starke π -Bindungsanteile bzw. stark verminderte Polarität der Si–O-Bindung auszeichnet. Die hier nicht sehr verlässlichen Werte der chemischen Verschiebung (Lösungsmittel- und Nachbargruppeneffekte, Assoziationsvorgänge etc.) bestätigen diese Annahmen. Die merkliche Abhängigkeit der Größe der Kopplungskonstanten und der chemischen Verschiebung vom vorhandenen Alkalimetall verdeutlicht auch hier die starke Wechsel-

¹¹⁾ P. J. WHEATLEY, J. chem. Soc. [London] 1963, 3200.

wirkung der Alkalimetalle mit den Anionen in Form koordinativer Bindungen zu den Sauerstoffatomen, die schon bei den Eigenschaften der Verbindungen und ihren IR-Spektren aufgefallen waren.

Herrn Prof. Dr. M. SCHMIDT bin ich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danke ich für das zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer und Fräulein S. WALDMANN für ihre tatkräftige Mithilfe bei den Experimenten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Ausgangsmaterialien:* Alkalitrimethylsilanolate^{12,13)} sowie I und II³⁾ wurden nach beschriebenen Verfahren dargestellt und gereinigt. Alle Lösungsmittel waren nach üblichen Verfahren gut getrocknet und alle verwendeten Geräte mit Trockenrohren verschlossen.

2. *Umsetzungen:* Zur Darstellung der Alkaliheterosiloxane wurde in allen Fällen in der gleichen Weise verfahren, so daß für sämtliche Umsetzungen die gleiche Vorschrift gegeben werden kann. Spezielle Mengenangaben für Ansätze und Ausbeuten zeigt Tab. 3.

Tab. 3. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung der Alkaliheterosiloxane
(R = Methyl, X = Al, Ga, Y = Li, Na, K)

X	[X(OSiR ₃) ₃] ₂ g (mMol)	Y	YOSiR ₃ g (mMol)	Ausbeute		Produkt
				g	% d. Th.	
Al	4.56 (7.7)	Li	1.480 (15.4)	5.95	98	Li[Al(OSiR ₃) ₄]
Al	0.450 (0.76)	Na	0.170 (1.52)	0.580	93	Na[Al(OSiR ₃) ₄]
Al	0.490 (0.83)	K	0.212 (1.66)	0.680	97	K[Al(OSiR ₃) ₄]
Ga	0.142 (0.21)	Li	0.041 (0.43)	0.180	98	Li[Ga(OSiR ₃) ₄]
Ga	0.262 (0.39)	Na	0.088 (0.78)	0.340	97	Na[Ga(OSiR ₃) ₄]
Ga	0.328 (0.49)	K	0.125 (0.98)	0.420	93	K[Ga(OSiR ₃) ₄]

In zwei über ein Schliffkniestück verbundenen Mikrokölbchen werden jeweils stöchiometrische Mengen von I bzw. II und eines Alkalisilanolats getrennt in CCl₄ gelöst bzw. suspendiert (KOSi(CH₃)₃) und durch Drehen der Apparatur vereinigt. Bei den Natrium- und Kaliumverbindungen verläuft die Reaktion sofort exotherm unter Bildung eines farblosen Niederschlags, der (nach kurzem Erwärmen) in einer Umkehrfritte unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit CCl₄ gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Aus dem Filtrat wird nach Abziehen des Lösungsmittels noch ein kleiner Teil weniger reinen Produktes gewonnen. Im Fall der Lithiumverbindungen beendet man die Reaktion durch 1/2stdg. Erwärmen auf 75° und isoliert die hier in Lösung bleibenden Produkte durch Abziehen des Lösungsmittels i. Vak.

3. *Analysen:* Zur Bestimmung des Aluminiums, Galliums und der Alkalimetalle wurde die jeweilige Substanz in überschüss. 0.1 n HCl gelöst, dabei gebildetes Trimethylsilanol vorsichtig verkocht und in der erhaltenen Lösung der Alkaligehalt durch Rücktitration mit 0.1 n NaOH,

¹²⁾ L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. 68, 2282 [1946].

¹³⁾ W. S. TATLOCK und E. G. ROCHOW, J. org. Chemistry 17, 1555 [1952].

Al bzw. Ga gravimetrisch oder komplexometrisch ermittelt (Tab. 4). Die Verbrennungsanalysen bereiteten wegen des Gehalts an Alkali und Silicium erhebliche Schwierigkeiten und lieferten selten brauchbare Ergebnisse (z. B. $\text{Na}[\text{Al}(\text{OSiR}_3)_4]$: $\text{NaC}_{12}\text{H}_{36}\text{AlO}_4\text{Si}_4$ (406.8) Ber. C 35.4 H 8.86 Gef. C 34.16 H 8.79).

Tab. 4. Analysenwerte der Alkali-tetrakis-trimethylsiloxy-alanate bzw. -gallanate
(R = CH_3 , X = Alkalimetall, Y = Al, Ga)

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen (%)		
		X	Y	
$\text{Li}[\text{Al}(\text{OSiR}_3)_4]$	$\text{LiC}_{12}\text{H}_{36}\text{AlO}_4\text{Si}_4$ (390.7)	Ber.	1.77	6.90
		Gef.	1.80	6.84
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OSiR}_3)_4]$	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{36}\text{AlO}_4\text{Si}_4$ (406.8)	Ber.	5.65	6.63
		Gef.	5.56	6.70
$\text{K}[\text{Al}(\text{OSiR}_3)_4]$	$\text{KC}_{12}\text{H}_{36}\text{AlO}_4\text{Si}_4$ (422.9)	Ber.	9.24	6.38
		Gef.	9.54	6.16
$\text{Li}[\text{Ga}(\text{OSiR}_3)_4]$	$\text{LiC}_{12}\text{H}_{36}\text{GaO}_4\text{Si}_4$ (433.4)	Ber.	1.60	16.10
		Gef.	1.58	16.02
$\text{Na}[\text{Ga}(\text{OSiR}_3)_4]$	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{36}\text{GaO}_4\text{Si}_4$ (449.5)	Ber.	5.12	15.51
		Gef.	5.20	15.91
$\text{K}[\text{Ga}(\text{OSiR}_3)_4]$	$\text{KC}_{12}\text{H}_{36}\text{GaO}_4\text{Si}_4$ (465.6)	Ber.	8.40	14.97
		Gef.	8.64	14.72

4. Molekulargewichte:

a) $\text{Li}[\text{Al}(\text{OSiR}_3)_4]$ (390.7) Gef. kryoskop. in Benzol: 1180, 1140, 1090. Ebullioskop. in Benzol: 1014, 983, 904.

b) $\text{Li}[\text{Ga}(\text{OSiR}_3)_4]$ (433.4) Gef. kryoskop. in Benzol: 1205, 1240. Ebullioskop. 984, 990.

5. *Spektren:* Die IR-Spektren wurden von Nujol-Suspensionen im NaCl-Bereich mit einem Perkin-Elmer-Infracord-Gerät, Fehlergrenze $\pm 0.05 \mu$, die NMR-Spektren mit einem Varian A 60-Spektrometer bei 60 MHz und Raumtemperatur aufgenommen. Hierfür wurden die Substanzen zu $3 \pm 1\%$ in CCl_4 gelöst und zusammen mit etwas Tetramethylsilan als innerem Standard bei normaler Auflösung vermessen. Zur Bestimmung der kleinen Kopplungskonstanten wurde anschließend bei höchster Auflösungsstufe des Gerätes eine Serie von etwa je 10 Messungen durchgeführt, um die erforderliche Genauigkeit von ± 0.1 Hz zu gewährleisten.

Zur Aufnahme der Spektren der Abbild. 1 wurden die Reaktionskomponenten direkt im NMR-Rohr umgesetzt und in bestimmten Zeitabständen das Spektrum sowie die zugehörigen Integralwerte gemessen. Die Fläche des Signals des neu gebildeten Anions relativ zur Gesamtfläche aller Signale ergab für jeden Zeitpunkt den bis dahin erfolgten prozentualen Umsatz. Die unterschiedlichen Werte der Meßkammertemperatur und der Raumtemperatur sind bei der Auswertung nur schwierig in Rechnung zu stellen, dürften sich jedoch nicht besonders stark auswirken. Eine Verwendung der Daten zur Bestimmung der Reaktionsordnung etc. war aber deshalb (und wegen des bisher unbestimmten Assoziationsgrades von $\text{LiOSi}(\text{CH}_3)_3$ und der Reaktionsprodukte) nicht im Sinne dieser Arbeit.