

HANS ALBERT BRUNE

Protonenresonanz-spektroskopische Untersuchungen an Organosilicium-Verbindungen, I

Elektronegativität des Sauerstoffs in den Verbindungen
 $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 11. Mai 1964)

Die Elektronegativitätswerte des Sauerstoffs gegenüber den Alkylresten R in den Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, CH_2CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ und $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) wurden bestimmt. Durch Vergleich der inneren und effektiven Elektronegativitäten konnten die Anteile der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen ermittelt werden. Die Meßwerte werden im Hinblick auf die Bindungseigenschaften in den untersuchten Verbindungen diskutiert.

Die Bindungsabstände in Bindungen zwischen Silicium und elektronegativen Atomen mit nichtbindenden („einsamen“) Elektronenpaaren werden im allgemeinen merklich kürzer gefunden, als aus der Summe der kovalenten Bindungsradien zu erwarten wäre. Auch nach Berücksichtigung einer Bindungskontraktion als Folge der Elektronegativitätsunterschiede der beteiligten Atome nach V. SCHOMAKER und D. P. STEVENSON¹⁾ verbleibt eine Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Bindungsabständen^{*)}. L. PAULING löste diesen Widerspruch durch die Annahme, daß nichtbindende Elektronenpaare der an das Silicium gebundenen elektronegativen Atome mit geeignet orientierten 3d-Niveaus des Siliciums zusätzlich dative p_π - d_π -Bindungsanteile ausbilden³⁾. In der Folgezeit wurde eine Reihe experimenteller Tatsachen bekannt, die diese — für die Chemie des Siliciums fruchtbare — Hypothese stützten^{2,4)}. In den letzten Jahren wurde auch die Protonenresonanz-Spektroskopie in steigendem Maße zur Aufklärung von Struktur- und Bindungsproblemen auf Organosilicium-Verbindungen angewendet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen schienen in vielen Fällen für eine Beteiligung beträchtlicher dativer p_π - d_π -Bindungsanteile (im folgenden mit „ $(p \rightarrow d)_\pi$ “ abgekürzt⁵⁾) an den Si-X-Bindungen (X = Atom der 5., 6. bzw. 7. Hauptgruppe) zu sprechen. In einer kritischen Arbeit wiesen jedoch kürzlich E. A. V. EBSWORTH und S. G. FRANKISS⁶⁾ darauf hin, daß die gefun-

*) Eine umfassende Darstellung dieser Probleme findet sich in einer Arbeit von W. NOLL²⁾. Daher kann hier auf eine ausführliche Wiedergabe verzichtet werden.

1) J. Amer. chem. Soc. **63**, 37 [1941].

2) Angew. Chem. **75**, 123 [1963].

3) J. physic. Chem. **56**, 361 [1952].

4) C. EABORN, Organosilicon Compounds, S. 91 ff., Butterworth's Scientific Publications, London 1960.

5) E. A. V. EBSWORTH, Volatile Silicon Compounds, S. 2, Pergamon Press, Oxford 1963.

6) J. Amer. chem. Soc. **85**, 3516 [1963].

denen Anomalien in den Kernresonanzspektren silicium-organischer Verbindungen, die bisher stets als Hinweise oder gar Beweise für $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungsanteile ausgelegt wurden, in ähnlicher Weise auch in den analogen Kohlenstoff-Verbindungen beobachtet werden. Daher können sie — da der Kohlenstoff im Grundzustand keine d-Niveaus betätigen kann — nicht als Beweise für das Auftreten solcher Doppelbindungsanteile gewertet werden.

Diese Situation machte es daher erforderlich, das Problem der Bindungsverhältnisse in substituierten Silanen mit der magnetischen Kernresonanzspektroskopie an möglichst einfachen Modellverbindungen unter systematischer Variation der Substituenten zu studieren. Auf diese Weise sollten nicht nur möglichst sichere Aussagen über das Vorhandensein von $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungsanteilen gewonnen werden, sondern insbesondere auch allgemein anwendbare Meßverfahren erarbeitet werden, mit deren Hilfe in komplizierteren Organosilicium-Verbindungen Einblicke in die Bindungsverhältnisse erhalten werden können.

ELEKTRONEGATIVITÄT UND MAGNETISCHE ANISOTROPIE DES SAUERSTOFFS

A. Meßmethodik und Meßergebnisse

Ersetzt man in dem Äther $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{R}$ den tertiären Kohlenstoff durch ein weniger elektronegatives Atom, so wird das Bindungselektronenpaar zwischen diesem Atom und dem Sauerstoff stärker zu letzterem hin polarisiert als im Äther. Infolgedessen sinkt die Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Alkylrest R. Substituiert man daher den Kohlenstoff durch Silicium (Elektronegativitäten: $E_{\text{C}} = 2.50$; $E_{\text{Si}} = 1.80$, „best values“ nach H. O. PRITCHARD und H. A. SKINNER⁷⁾), so sollte — falls ausschließlich eine σ -Bindung zwischen Silicium und Sauerstoff ausgebildet wird — die Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Alkylrest R in der Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{R}$ größer als in der Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ gefunden werden. Bildet dagegen der Sauerstoff durch Hergabe eines oder sogar beider nichtbindender Elektronenpaare die aus Abstandsmessungen postulierten $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungen zu den 3d-Niveaus des Siliciums aus, so würden in diesen Bindungen Elektronen vom Sauerstoff zum Silicium hin polarisiert, und die Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber R sollte wiederum ansteigen^{*)}. Ist nun die Ladungsverschiebung vom Sauerstoff zum Silicium in der $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindung ausreichend groß, so kann sie möglicherweise die entgegengesetzte in der $\text{Si}-\text{O}-\sigma$ -Bindung hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Elektronegativität überkompensieren. In diesem Falle würde man — entgegen den aus den Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Silicium erwarteten Verhältnissen — beim Übergang vom Äther zum analogen Alkoxyasilan sogar eine Erhöhung der Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Rest R beobachten. In einem solchen Falle ließe sich daher das Vorhandensein von $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungsanteilen unmittelbar beweisen, sofern es gelingt, die Änderung der Elektronegativität des Sauerstoffs ausreichend empfindlich zu verfolgen.

^{*)} Die hierdurch entstehende positive Partialladung am Sauerstoff würde ihrerseits die $\text{Si}-\text{O}-\sigma$ -Bindung noch weiter zum Sauerstoff hin polarisieren; es tritt dadurch eine weitgehende Kompensation der Ladungsverschiebungen ein.

⁷⁾ Chem. Reviews **55**, 767 [1955].

Die magnetische Protonenresonanz erlaubt nun eine genaue und wenig zeitraubende Bestimmung von Elektronegativitätswerten. Nach B. P. DAILEY und J. K. SHOOLERY⁸⁾ besteht für Äthylverbindungen $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{X}$ eine lineare Abhängigkeit zwischen der Differenz der chemischen Verschiebungen von Methylen- und Methyl-Protonen und der Elektronegativität des Substituenten:

$$E_X = A + B [\delta_{\text{CH}_2} - \delta_{\text{CH}_3}]$$

Hierin sind A und B Konstanten, die sich aus der resultierenden Geraden leicht gewinnen lassen, wenn man die Differenzen $\Delta\delta = \delta_{\text{CH}_2} - \delta_{\text{CH}_3}$ der Äthylhalogenide gegen die Elektronegativitäten der Halogene ($E_{\text{Cl}} = 3.0$; $E_{\text{Br}} = 2.8$; $E_{\text{I}} = 2.5$) nach l. c.⁷⁾ aufträgt.

Mit diesem Verfahren wurden nun in den Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{M}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{C}$ bzw. Si) die Elektronegativitäten des Sauerstoffs der Gruppierungen $(\text{CH}_3)_3\text{M}-\text{O}-$ aus den chemischen Verschiebungen bestimmt und verglichen (Tab. 1 a).

Tab. 1 a. Chemische Verschiebungen $\Delta\delta = \delta_{\text{CH}_2} - \delta_{\text{CH}_3}$ der Äthylgruppen in den Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{M}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{C}, \text{Si}$) und Elektronegativitäten des Sauerstoffs in den Gruppierungen $(\text{CH}_3)_3\text{M}-\text{O}-$

	$\Delta\delta$ *)	E_{M}
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2.22	3.13
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2.45	3.27

Man erkennt, daß die Elektronegativität **) beim Übergang von $\text{M} = \text{C}$ nach $\text{M} = \text{Si}$ tatsächlich zugenommen hat. Die analogen Methylverbindungen ***) zeigen die gleichen Veränderungen (Tab. 1 b).

Tab. 1 b. Chemische Verschiebungen δ_{CH_3} der *O*-Methylgruppen in den Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{M}-\text{O}-\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{C}, \text{Si}$) und Elektronegativitäten des Sauerstoffs

	δ *)	E_{M}
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$	3.09	3.06
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$	3.34	3.20

Die Meßergebnisse sprechen nach den Überlegungen auf S. 2830 zunächst für die Ausbildung merklicher $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungsanteile in den Trimethylalkoxysilanen. Hierdurch hat die Ladungsdichte am Sauerstoff scheinbar so beträchtlich abgenommen, daß sie die Zunahme über die Polarisierung der $\text{Si}-\text{O}-\sigma$ -Bindung hinsichtlich der Auswirkung auf die Elektronegativität überkompensiert.

*) Chemische Verschiebungen in ppm; alle Messungen in CCl_4 , extrapoliert auf $c \rightarrow 0$; $\delta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_4} = 0.00$.

**) Gemeint ist hier zunächst die „innere“ Elektronegativität; vgl. dazu S. 2834.

***) Auch für die Verbindungen CH_3-X zeigt die chemische Verschiebung der Methyl-Protonen eine in erster Näherung lineare Abhängigkeit von der Elektronegativität des Substituenten X; allerdings ist die Näherung weniger gut als im Falle der Äthylverbindungen. Die Ursache wird auf S. 2835 diskutiert.

8) J. Amer. chem. Soc. 77, 3977 [1955].

Bei der Ausbildung der ($p \rightarrow d$) $_{\pi}$ -Bindungsanteile übernimmt das Silicium negative Ladung. Daher sollten solche Substituenten am Silicium, die diese Partiaalladung auf Grund starker induktiver Wirkung zu kompensieren vermögen, die beobachtete Veränderung der Elektronegativität des Sauerstoffs verstärken. Diese Vermutung scheint für die Reihe der Verbindungen

$\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ und $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ($n = 0, 1, 2, 3$) bestätigt zu werden (Tabb. 2a und 2b).

Völlig analog erscheint die Verbindungsreihe $(\text{C}_6\text{H}_5)_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (Tab. 3), wenn auch die Auswirkung des weniger elektronegativen Phenylrestes erwartungsgemäß geringer ist als diejenige des Chlors.

Eine unkritische Wertung der beobachteten Zunahme der Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Alkylrest R beim Übergang von der Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{R}$ zu $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ und der Beeinflussung dieser Änderung durch elektronegative Substituenten am Silicium könnte die erhaltenen Meßergebnisse als Beweis für eine Verringerung der Elektronendichte am Sauerstoff und damit für die Existenz von ($p \rightarrow d$) $_{\pi}$ -Bindungsanteilen zwischen Sauerstoff und Silicium ansehen.

Gleichzeitig ergab jedoch die Vermessung der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen Ergebnisse, die Bedenken gegen die obige Beweisführung aufkommen ließen. Zunächst sollte einer Verringerung der wirksamen Elektronendichte am Sauerstoff der Alkoxysilane eine

Tab. 2a. Chemische Verschiebungen δ_{CH_3} der *O*-Methylgruppen in den Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ und Elektronegativitäten des Sauerstoffs

	δ_{CH_3}	E_{O}
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$	3.34	3.20
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$	3.50	3.28
$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$	3.63	3.36
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$	3.76	3.43

Tab. 2b. Chemische Verschiebungen $\Delta\delta$ der *O*-Äthylgruppen in den Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ und Elektronegativitäten des Sauerstoffs

	$\Delta\delta$	E_{O}
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2.45	3.27
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2.59	3.35
$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2.68	3.41
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2.73	3.44

Tab. 3. Chemische Verschiebungen $\Delta\delta$ der *O*-Äthylgruppen in den Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ und Elektronegativitäten des Sauerstoffs

	$\Delta\delta$	E_{O}
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2.45	3.27
$(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2.48	3.29
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2.54	3.33
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2.64	3.39

Erhöhung am Silicium entsprechen. Die Protonenresonanzsignale der an das Silicium gebundenen Methylgruppen sollten daher gegenüber dem Tetramethylsilan zu höheren Feldstärken verschoben sein. Tatsächlich aber werden die *Si*-Methylgruppen-Signale in den Alkoxyasilanen bei niedrigeren Feldstärken gefunden *). Auf diesen Widerspruch wiesen im Fall des Siloxans bereits EBSWORTH und FRANKISS⁶⁾ hin.

Die hier durchgeführten Untersuchungen sollten — als Ausgangspunkt weiterer Arbeiten — auf eine experimentell optimal gesicherte Grundlage gestellt werden. Daher wurde die Bestimmung der Elektronegativitäten nicht auf die Methyl- und Äthyl-Verbindungen beschränkt. Vielmehr wurden parallele Messungen mit insgesamt 7 verschiedenen Alkylresten durchgeführt. Dabei zeigten die mit Hilfe höherer Alkylreste ermittelten Elektronegativitäten teilweise stark abweichende Werte von den bei Methyl- und Äthyl-Verbindungen gewonnenen. In zwei Fällen kehrte sich sogar das Vorzeichen der Änderung um: während im allgemeinen mit steigender Anzahl von Chloratomen am Silicium eine Erhöhung der Elektronegativität des Sauerstoffs beobachtet wird (Tab. 5), sinkt sie für R = sek.-Butyl und sek.-Amyl mit steigender Zahl der Substituenten ab. Hierbei sind die Werte an den höchst-substituierten Verbindungen so klein, daß sie nicht mehr als physikalisch sinnvoll angesehen werden können.

Diese Unstimmigkeiten ließen vermuten, daß die Elektronenverteilung am Sauerstoff in der Si—O-Bindung möglicherweise Ursache so erheblicher magnetischer Anisotropieeffekte sein könnte, daß der Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und Elektronegativität hierdurch völlig überdeckt würde.

Für den beidseitig an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff wiesen W. ZEIL und H. BUCHERT⁹⁾ am Beispiel des Diäthyläthers und des Diisopropyläthers nach, daß der Einfluß der magnetischen Anisotropie des Sauerstoffs auf die Protonen vernachlässigbar klein ist. Es kann nun nicht erwartet werden, daß dies auch bei den Alkoxyasilanen zutrifft. Falls nämlich tatsächlich ($p \rightarrow d$)- π -Bindungsanteile ausgebildet werden, kann hierdurch eine grundlegende Änderung in der Elektronenstruktur des Sauerstoffs auftreten. Somit könnte dieser zum Ausgangspunkt eines beträchtlichen anisotropen Zusatzfeldes werden und hierdurch die chemischen Verschiebungen erheblich beeinflussen.

Aus diesem Grunde wurde ein von H. HEEL und W. ZEIL¹⁰⁾ für die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität des sp -hybridisierten Kohlenstoffs ausgearbeitetes Verfahren zur Ermittlung der effektiven Elektronegativitäten des Sauerstoffs und der Anteile der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen angewendet. Die beobachtete chemische Verschiebung einer Protonenart läßt sich in erster Näherung additiv aus vier verschiedenen Anteilen zusammensetzen:

$$\delta = a + b + c + d$$

Dabei entspricht a der eigentlichen chemischen Verschiebung, d. h. dem Effekt, der durch die diamagnetische Abschirmung der Protonen durch die Bindungselektronen hervorgerufen wird. b stellt die diamagnetische Substanzkorrektur dar, die von der Probenform abhängig ist¹¹⁾. c berücksichtigt die zwischenmolekularen Wechselwirkungen. b und c lassen sich durch geeignete Versuchsbedingungen konstant halten, so daß sie bei der angewendeten Differenzbildung herausfallen. d erfaßt schließlich die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität von Atomen oder Atomgruppen

*) Vgl. H. A. BRUNE, Chem. Ber. 97, 2848 [1964], nachstehend, Tab. 5a.

9) Z. physik. Chem. [Frankfurt/M] 38, 47 [1963].

10) Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 962 [1960].

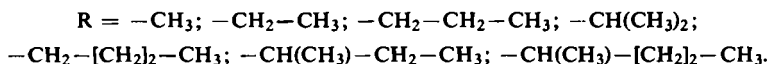
11) J. A. POPL, W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN, High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, S. 80, McGraw Hill, 1. Aufl., New York 1959.

innerhalb des Moleküls. Dieser Anteil ist von der geometrischen Orientierung der Protonen zum Ursprung des innermolekularen magnetischen Zusatzfeldes abhängig. In den Verbindungen $X-CH_2-CH_3$ und $X-CH(CH_3)_2$ sind nun die Abstände der Protonen an den α - und β -ständigen Kohlenstoffatomen von X und die Winkelverhältnisse zwischen den vorhandenen Bindungen jeweils praktisch gleich¹⁰⁾. Daher werden α - und β -ständige Protonen in beiden Verbindungen durch die magnetische Anisotropie von X jeweils gleich beeinflusst. Die Differenzen $\Delta\delta = \delta_{CH_2} - \delta_{CH_3}$ enthalten mithin gleiche Anteile der magnetischen Anisotropie. Bildet man nun die Differenz

$$\Delta(\Delta\delta) = [\delta_{CH} - \delta_{CH_3}]_{i-Prop} - [\delta_{CH_2} - \delta_{CH_3}]_{\lambda_{thy}}$$

so heben sich die Anisotropieanteile heraus. HEEL und ZEIL¹⁰⁾ konnten nun zeigen, daß diese Differenz $\Delta(\Delta\delta)$ eine lineare Funktion der Elektronegativität von X ist. Die so gewonnene lineare Abhängigkeit ist jedoch frei von verfälschenden Anisotropieanteilen.

Die Autoren gaben auch eine theoretische Begründung dieses Zusammenhanges. Man erkennt daraus, daß das Verfahren auch mit anderen Alkylresten durchgeführt werden kann, sofern die Voraussetzung gleicher Abstands- und Winkelverhältnisse erfüllt ist*). In den hier referierten Untersuchungen wurden daher in den Verbindungsreihen $Cl_n(CH_3)_{3-n}Si-O-R$ folgende Alkylreste R verwendet:



Auf diese Weise war bei optimaler Sicherheit der experimentellen Ergebnisse gleichzeitig eine kritische Prüfung der Anwendbarkeit des Verfahrens auf die Organosilicium-Verbindungen möglich.

Die zur Bestimmung der effektiven Elektronegativitäten verwendeten Kombinationen von R ergeben sich aus Tab. 6. Zunächst zeigt die Tab. 5 die analog der Methode von DAILEY und SHOOLERY⁸⁾ aus den chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ der Alkylreste R (Tab. 4) unmittelbar — ohne Eliminierung der Anisotropieanteile — ermittelten „inneren“ Elektronegativitäten E_i des Sauerstoffs gegenüber dem Alkylrest R in den Verbindungen $Cl_n(CH_3)_{3-n}Si-O-R$.

Als Eichsubstanzen dienten dabei in jedem Falle die Alkylchloride und -bromide, weil in ihnen die geringste Beeinflussung der chemischen Verschiebungen durch die magnetischen Anisotropien der Halogenatome zu erwarten war¹²⁾.

Tab. 6 enthält die nach Eliminierung des Anteils der magnetischen Anisotropie berechneten effektiven Elektronegativitäten E_{eff} .

Schließlich gibt die Tab. 7 die in den chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ der Tab. 4 enthaltenen Anteile der magnetischen Anisotropie wieder.

Die inneren Elektronegativitäten der Tab. 5 zeigen zwar — von zwei Ausnahmen (s. u.) abgesehen — mit steigender Zahl von Choratomen am Silicium einen gleichsinnigen Anstieg. Von einer auch nur angenäherten Übereinstimmung der Werte

*) Über das Ergebnis einer kritischen Prüfung dieses Verfahrens wird demnächst berichtet.
¹²⁾ G. S. REDDY und J. H. GOLDSTEIN, J. chem. Physics 38, 2736 [1963].

kann jedoch keine Rede sein. Schließlich müssen Elektronegativitätswerte für Sauerstoff, wie sie bei den sek.-Butyl- und sek.-Amylverbindungen gefunden werden, als physikalisch sinnlos betrachtet werden.

Demgegenüber ist die Übereinstimmung der effektiven Elektronegativitäten in Tab. 6 für analoge Strukturen überraschend gut. Die Streuung der Einzelwerte liegt für jeden Substitutionsgrad — von zwei geringfügig erhöhten Ausnahmen abgesehen — stets innerhalb von 0.04 Elektronegativitätseinheiten um den Mittelwert. Damit erweist sich dieses Verfahren als sichere Methode für die quantitative Erfassung von Änderungen der Elektronegativitäten als Folge des Einflusses von Substituenten. Die erhaltenen Werte sind unabhängig von der Art des Alkylrestes, der für die Messung verwendet wurde.

Bei den Anteilen der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen (Tab. 7) ist das Ergebnis wieder uneinheitlich. Zwar zeigt sich hier in der Mehrzahl der untersuchten Verbindungsreihen eine gemeinsame ansteigende Tendenz und teilweise sogar eine gewisse quantitative Übereinstimmung. Andererseits ergeben zwei Verbindungsreihen völlig entgegelaufende Resultate.

Insgesamt zeigen die bisherigen Meßdaten, daß das verwendete Verfahren zur Bestimmung der Anteile der magnetischen Anisotropieanteile in dieser Form unzureichend ist. Eine der möglichen Ursachen für dieses Versagen sind die unbekanntenen magnetischen Anisotropieanteile der Halogenatome in den für die Aufstellung der Eichgeraden verwendeten chemischen Verschiebungen der Alkylhalogenide. Man läßt sie als vernachlässigbar klein gegenüber den tatsächlichen chemischen Verschiebungen zunächst unberücksichtigt¹⁰⁾. Offenbar sind sie jedoch beträchtlich (eine Abschätzung dieser Anteile findet sich in l. c.¹³⁾). Diese Vernachlässigung führt dazu, daß bei Verwendung verschiedener Alkylreste für die Bestimmung der Elektronegativität des gleichen Atoms (oder Atomgruppe) z. T. stark voneinander abweichende Werte gefunden werden, die gelegentlich sogar sinnlos sind¹³⁾. Diese Widersprüche hatten in den letzten Jahren sogar gelegentlich Zweifel an der Existenz eines generellen Zusammenhanges zwischen chemischer Verschiebung und Elektronegativität aufkommen lassen. Doch konnte an einem umfangreichen Material gezeigt werden¹³⁾, daß diese Widersprüche zur Hauptsache ihre Ursache in der Nichtberücksichtigung der Anisotropieanteile in den Eichverbindungen haben.

Es mußten daher für die Aufstellung der Funktionen $E = E(\Delta\delta)$ Eichpunkte gefunden werden, die möglichst weitgehend vom verfälschenden Einfluß der Anisotropieanteile frei sind.

Die Anisotropieanteile der Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ (Tab. 7) sind — dem Betrage nach — jeweils für die Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ am kleinsten. Für diese Verbindungen ist mithin der Unterschied zwischen innerer und effektiver Elektronegativität in jeder Verbindungsreihe ein Minimum. Man kann nun die Wertepaare für E_i und E_{eff} innerhalb jeder Reihe $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ auf denjenigen Punkt extra- bzw. interpolieren, für den $E_i = E_{\text{eff}}$ ist^{*)}. Die für die einzelnen Ver-

*) Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen werden, dürfte es nicht schwierig sein, durch geeignete Substitution am Silicium Verbindungen darzustellen, die diese Eigenschaft besitzen bzw. diesem Punkt noch näher kommen als die Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$.

¹³⁾ H. A. BRUNE, in Vorbereitung.

Tab. 4. Chemische Verschiebungen δ_{CH_3} bzw. $\Delta\delta$ der Protonen in den Alkylresten der Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$

R =	CH_3	CH_2CH_3 $\alpha-\beta$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\gamma$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ $\alpha-\beta$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\delta$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\beta$	$\alpha-\gamma$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\beta$	$\alpha-\gamma$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\beta$	$\alpha-\delta$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	3.34	2.45	2.59	2.82	2.64	2.57	2.80	2.65	2.88	2.65	2.88
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	3.50	2.59	2.74	3.00	2.77	2.76	3.04	2.84	3.10	2.84	3.10
$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	3.64	2.68	2.88	3.16	2.92	2.91	3.24	2.99	3.32	2.99	3.32
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	3.76	2.73	2.97	3.23	2.93	2.97	3.34	3.05	3.49	3.05	3.49

Tab. 5. Innere Elektronegativitäten E_i des Sauerstoffs gegenüber dem Alkylrest R in den Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$

R =	CH_3	CH_2CH_3 $\alpha-\beta$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\gamma$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ $\alpha-\beta$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\delta$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\beta$	$\alpha-\gamma$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\beta$	$\alpha-\gamma$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\beta$	$\alpha-\delta$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	3.20	3.27	3.29	3.28	3.18	3.36	3.18	3.44	3.26	3.44	3.26
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	3.28	3.35	3.51	3.54	3.37	3.74	2.43	3.88	2.87	3.88	2.87
$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	3.36	3.41	3.73	3.77	3.60	4.05	1.81	4.25	2.47	4.25	2.47
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	3.43	3.44	3.88	3.87	3.62	4.17	1.52	4.38	2.27	4.38	2.27

Tab. 6. Effektive Elektronegativitäten E_{eff} des Sauerstoffs gegenüber dem Alkylrest R in den Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$

R =	CH_3	CH_2CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2[\text{CH}_2]_2\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Mittelwert
	1	2	3	4	5	6	7	E
		$\alpha-\beta$	$\alpha-\gamma$	$\alpha-\beta$	$\alpha-\delta$	$\alpha-\beta$	$\alpha-\gamma$	$\alpha-\delta$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	3.24	3.22	3.25	3.22	3.22	3.23	3.25	3.22
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	3.18	3.18	3.15	3.18	3.14	3.19	3.15	3.14
$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	3.16	3.12	3.09	3.12	3.09	3.13	3.09	3.11
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	3.15	3.10	3.09	3.10	3.05	3.13	3.09	3.05

Die vorstehenden Werte wurden aus folgenden Kombinationen berechnet:

- $\delta(\text{CH}_2)\text{Äthyl}-\delta(\text{CH}_3)\text{Methyl}$
- $[\delta(\text{CH})-\delta(\text{CH}_3)]_i\text{-Prop}-[\delta(\text{CH}_2)-\delta(\text{CH}_3)]\text{Äthyl}$
- $[\delta(\text{CH})_\alpha-\delta(\text{CH}_3)\gamma]_{\text{sek.-But}}-[\delta(\text{CH}_2)_\alpha-\delta(\text{CH}_3)\gamma]_{i\text{-Prop}}$
- wie 2.
- $[\delta(\text{CH})_\alpha-\delta(\text{CH}_3)\beta]_{\text{sek.-Am}}-[\delta(\text{CH}_2)_\alpha-\delta(\text{CH}_3)\beta]_{i\text{-But}}$
- $[\delta(\text{CH})_\alpha-\delta(\text{CH}_3)\beta]_{\text{sek.-But}}-[\delta(\text{CH}_2)-\delta(\text{CH}_3)]\text{Äthyl}$
- wie 3.
- $[\delta(\text{CH})_\alpha-\delta(\text{CH}_3)\beta]_{\text{sek.-Am}}-[\delta(\text{CH}_2)-\delta(\text{CH}_3)]\text{Äthyl}$
- wie 5.

Tab. 7. Anteile der magnetischen Anisotropie (in ppm) an den chemischen Verschiebungen der Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$

R =	CH_3	CH_2CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2[\text{CH}_2]_2\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\alpha-\beta$	$\alpha-\gamma$	$\alpha-\delta$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	-0.07	+0.08	+0.02	+0.04	-0.03	+0.07	+0.02	+0.10	+0.02	+0.02
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	+0.18	+0.28	+0.24	+0.25	+0.15	+0.27	-0.24	+0.31	-0.15	-0.15
$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	+0.37	+0.47	+0.42	+0.45	+0.34	+0.45	-0.42	+0.48	-0.34	-0.34
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	+0.50	+0.56	+0.51	+0.53	+0.41	+0.52	-0.51	+0.54	-0.41	-0.41

bindungsreihen berechneten Punkte $E_i = E_{\text{eff}}$ und die dazugehörigen chemischen Verschiebungen zeigt Tab. 8.

Tab. 8. Elektronegativitätswerte und chemische Verschiebungen der Punkte $E_i = E_{\text{eff}}$

R		$E_i = E_{\text{eff}}$	$\Delta\delta$ (ppm)
CH ₃		3.22	3.38 (δ -Wert)
CH ₂ CH ₃	α - β	3.24	2.40
CH ₂ CH ₂ CH ₃	α - γ	3.26	2.57
CH(CH ₃) ₂	α - β	3.23	2.79
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	α - δ	3.21	2.66
CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	α - β	3.25	2.51
	α - γ	3.26	2.77
CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	α - β	3.23	2.56
	α - δ	3.21	2.91

Wenn nun tatsächlich ein funktioneller Zusammenhang zwischen Elektronegativität und chemischer Verschiebung besteht, dann sollte die entsprechende Kurve für jeden Alkylrest durch obigen Punkt gehen, dessen chemische Verschiebung nun nicht mehr durch Anteile magnetischer Anisotropieeinflüsse belastet ist.

Einen weiteren Punkt, der angenähert die gleiche Bedingung erfüllt, gewinnt man, indem man in den für die Aufstellung der Eichgeraden verwendeten Verbindungen R-X den Substituenten X = H setzt (also den reinen Kohlenwasserstoff als Bezugsverbindung verwendet). Als Elektronegativitätswert wird $E_{\text{H}} = 2.10^{71)}$ gesetzt. Im Falle primärer Alkylreste wird dabei $[\delta_{\text{CH}_2\text{X}} - \delta_{\text{CH}_3}]_{\text{X}=\text{H}} = 0$; für sekundäre Alkylreste wurde $[\delta_{\text{CHX}} - \delta_{\text{CH}_3}]_{\text{X}=\text{H}} = 0.37$ aus der Differenz der chemischen Verschiebungen der CH₂- und CH₃-Protonen des n-Pentans bestimmt. In diesem Falle sind allerdings die Koordinaten des zweiten Eichpunktes noch durch die magnetische Anisotropie der C-H-Bindung beeinflusst. Diese ist jedoch gering und fällt bei dem großen Abstand der Eichpunkte ($E = 2.10$ bzw. 3.2..) praktisch nicht mehr ins Gewicht. Dies zeigt insbesondere die Übereinstimmung der auf dieser Grundlage gewonnenen Ergebnisse.

Postuliert man nun einen in erster Näherung linearen Zusammenhang zwischen Elektronegativität und chemischer Verschiebung, so kann man an Hand der gewonnenen Eichpunkte die Funktionen $E = E(\Delta\delta)$ für die einzelnen Alkylreste in dem angegebenen Elektronegativitätsbereich aufstellen (Tab. 9)*).

Mit diesen Gleichungen wurden nun die „endgültigen“ (als Gegenüberstellung zu den mit Anisotropieanteilen der Eichverbindungen belasteten „vorläufigen“ der Tab. 5) inneren Elektronegativitäten an Hand der chemischen Verschiebungen für die Verbindungsreihen Cl_n(CH₃)_{3-n}Si-O-R (Tab. 4) berechnet. Sie sind in Tab. 10 zusammengefaßt.

Die in der Tab. 5 aufgetretenen Widersprüche innerhalb der inneren Elektronegativitäten sind durch die Verwendung der neuen Funktionen vollständig beseitigt worden. Die hiermit berechneten Elektronegativitätswerte zeigen nicht nur eine —

*) Eine kritische Prüfung des Anwendungsbereiches dieser Geraden findet sich in l. c. 13).

Tab. 9. Zusammenstellung der Funktionen $E = E(\Delta\delta)$

CH ₃		$E = 1.95 + 0.375_3 \cdot \delta$
CH ₂ CH ₃	$\alpha - \beta$	$E = 2.10 + 0.474_3 \cdot [\delta(\text{CH}_2)_\alpha - \delta(\text{CH}_3)_\beta]$
CH ₂ CH ₂ CH ₃	$\alpha - \gamma$	$E = 2.10 + 0.451_6 \cdot [\delta(\text{CH}_2)_\alpha - \delta(\text{CH}_3)_\gamma]$
CH(CH ₃) ₂	$\alpha - \beta$	$E = 1.93 + 0.466_1 \cdot [\delta(\text{CH})_\alpha - \delta(\text{CH}_3)_\beta]$
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	$\alpha - \delta$	$E = 2.10 + 0.416_3 \cdot [\delta(\text{CH}_2)_\alpha - \delta(\text{CH}_3)_\delta]$
CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	$\alpha - \beta$	$E = 1.90 + 0.533_3 \cdot [\delta(\text{CH})_\alpha - \delta(\text{CH}_3)_\beta]$
	$\alpha - \gamma$	$E = 1.92 + 0.483_6 \cdot [\delta(\text{CH})_\alpha - \delta(\text{CH}_3)_\gamma]$
CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	$\alpha - \beta$	$E = 1.91 + 0.51_6 \cdot [\delta(\text{CH})_\alpha - \delta(\text{CH}_3)_\beta]$
	$\alpha - \delta$	$E = 1.94 + 0.435_3 \cdot [\delta(\text{CH})_\alpha - \delta(\text{CH}_3)_\delta]$

ohne Ausnahme — gleichsinnige Änderung mit steigender Zahl von Chloratomen am Silicium. Darüber hinaus stimmen die Werte auch quantitativ ähnlich gut überein wie die effektiven Elektronegativitäten (Tab. 6).

Lediglich die höchst chlorierten Verbindungen zeigen eine etwas größere Streuung der Werte; hier steigen die inneren Elektronegativitäten mit wachsender Kettenlänge des Alkylrestes geringfügig an. Dieser Anstieg ist in der Natur des Alkylrestes begründet und wird auf S. 2844 zwanglos als Folge der begrenzten Reichweite des innermolekularen magnetischen Zusatzfeldes der Si—O-Gruppierung erklärt.

Durch diese Übereinstimmung darf die Existenz eines weitgehend linearen funktionellen Zusammenhanges zwischen Elektronegativität und chemischer Verschiebung — zunächst für den hier erfaßten Elektronegativitätsbereich — als bestätigt gelten. Die Abhängigkeit wird durch die in Tab. 9 zusammengefaßten Geraden offenbar in guter Näherung wiedergegeben.

Die Tab. 11 bringt die mit Hilfe der neuen Geraden berechneten Anteile der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen.

Auch bei den Anisotropieanteilen ergibt sich nunmehr ein übereinstimmender Anstieg der Werte mit wachsender Zahl von Chloratomen am Silicium. Die in Tab. 7 beobachteten Widersprüche sind damit vollständig ausgeräumt. Auch die quantitative Übereinstimmung kann — im Rahmen der Erfassbarkeit des Effektes — als gut bezeichnet werden. Die etwas stärker vom Durchschnitt abweichenden Werte für die Methyl-, n-Butyl- und sek.-Amylverbindungen haben ihre Ursache offenbar in dem mit wachsender Kettenlänge veränderlichen Einfluß der magnetischen Anisotropie. Die Verhältnisse werden S. 2844 in größerem Zusammenhang diskutiert.

Sowohl die inneren Elektronegativitäten als auch die Anteile der magnetischen Anisotropie hängen erwartungsgemäß von der Kettenlänge des Alkylrestes ab. Es erscheint daher nicht sinnvoll, jeweils für die einzelnen Substitutionstypen Mittelwerte über alle Einzelergebnisse zu bilden.

B. Diskussion der Ergebnisse

a) Die Elektronegativität des Sauerstoffs

Die effektiven Elektronegativitäten des Sauerstoffs in den Gruppierungen Cl_n(CH₃)_{3-n}Si—O— nehmen mit steigender Zahl von Chloratomen am Silicium monoton ab. Auf Grund einer ausschließlich induktiven Wirkung des Chlors wäre eine Zunahme zu erwarten. Nun ist dieser induktive Elektronenzug über die Cl—Si-σ-Bindung in den untersuchten Verbindungen zweifellos vorhanden (wegen der größeren

Tab. 10. Endgültige innere Elektronegativitäten des Sauerstoffs gegenüber dem Alkylrest R in den Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$

R =	CH_3	CH_2CH_3 $\alpha-\beta$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\gamma$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ $\alpha-\beta$	$\text{CH}_2[\text{CH}_2]_2\text{CH}_3$ $\alpha-\delta$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\beta$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\gamma$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\beta$	$\alpha-\delta$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	3.20	3.26	3.27	3.25	3.20	3.28	3.28	3.28	3.20
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	3.26	3.33	3.34	3.33	3.25	3.38	3.39	3.37	3.29
$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	3.31	3.37	3.40	3.40	3.32	3.46	3.49	3.45	3.38
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	3.36	3.39	3.44	3.43	3.32	3.49	3.53	3.48	3.49

Tab. 11. Endgültige Anteile der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen in den Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$

R =	CH_3	CH_2CH_3 $\alpha-\beta$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\gamma$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ $\alpha-\beta$	$\text{CH}_2[\text{CH}_2]_2\text{CH}_3$ $\alpha-\delta$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\beta$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\gamma$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\alpha-\beta$	$\alpha-\delta$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	-0.09	+0.09	+0.04	+0.05	-0.05	+0.08	+0.05	+0.13	-0.06
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	+0.22	+0.31	+0.41	+0.31	+0.26	+0.35	+0.50	+0.40	+0.34
$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	+0.42	+0.52	+0.69	+0.60	+0.55	+0.61	+0.83	+0.65	+0.69
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	+0.56	+0.63	+0.78	+0.72	+0.75	+0.67	+0.92	+0.73	+0.95

Elektronegativitätsdifferenz in der Cl—Si-Bindung sogar ausgeprägter als in der Cl—C-Bindung). Die Ergebnisse zeigen daher an, daß der induktive Elektronenzug des Chlors durch einen Effekt in umgekehrter Richtung überkompensiert wird. Eine solche Ladungsverschiebung vom Chlor zum Silicium kann jedoch im Cl—Si-Bindungssystem nur über eine dative Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Elektronenpaaren am Chlor (von überwiegend 3p-Charakter) und geeignet orientierten, unbesetzten 3d-Niveaus des Siliciums stattfinden. Damit konnte auf diesem unabhängigen Wege die aus Abstandsbestimmungen postulierten und aus der Bestimmung der Kraftkonstanten¹⁴⁾ und der Dipolmomente¹⁵⁾ von Halogensilanen wahrscheinlich gemachte Elektronenverschiebung vom Chlor zum Silicium über ein (p→d)_π-Bindungssystem unmittelbar bestätigt werden.

Die Frage, ob an diesen (p→d)_π-Bindungsanteilen ein oder — was aus der räumlichen Anordnung sowohl der doppelt besetzten 3p-Niveaus am Chlor als auch der unbesetzten 3d-Niveaus am Silicium denkbar erscheint — sogar zwei Elektronenpaare des Chloratoms teilnehmen, kann an Hand dieser Elektronegativitäts-Messungen zunächst nicht beantwortet werden. Der Vergleich der Donatorstärke von Chlor und Sauerstoff gegenüber Silicium und die Kenntnis der Elektronenverteilung am Sauerstoff in der Si—O-Bindung (vgl. S. 2843) führen jedoch zu dem Schluß, daß beide 3p-Elektronenpaare am Chlor in die Cl—Si-(p→d)_π-Bindung eingreifen.

Gleichzeitig mit diesem Ergebnis ist der beobachtete Abfall der Elektronegativität des Sauerstoffs mit steigender Zahl der — über das σ-Bindungssystem stark elektronenziehend wirkenden — Chloratome nur durch die Existenz von (p→d)_π-Bindungsanteilen in der Si—O-Bindung erklärbar. Auch hier ist die Beantwortung der Frage nach der Zahl der am (p→d)_π-Bindungssystem beteiligten Elektronenpaare des Sauerstoffs über die Elektronegativitäten unmöglich. Es wird jedoch auf S. 2843 gezeigt, daß in der Verbindung (CH₃)₃Si—O—R ebenfalls beide Elektronenpaare des Sauerstoffs an der Si—O-(p→d)_π-Bindung beteiligt sind; doch geht ihr Anteil mit steigendem Ausmaß von Cl—Si-π-Bindungen zurück.

Bei einem Vergleich der effektiven Elektronegativitäten des Sauerstoffs gegenüber den Alkylresten R in den Verbindungen (CH₃)₃M—O—R (M = C, Si) in Tab. 12 findet man nahezu gleiche Werte in den tert.-Butyläthern und den analogen Alkoxy-silanen.

Tab. 12. Effektive Elektronegativitäten des Sauerstoffs gegenüber R in den Verbindungen (CH₃)₃M—O—R (M = C, Si; R = CH₃, C₂H₅)

	<i>E</i> _{eff}
(CH ₃) ₃ C—O—R	3.27
(CH ₃) ₃ Si—O—R	3.24

¹⁴⁾ J. GOUBEAU, H. SIEBERT und M. WINTERWERB, Z. anorg. allg. Chem. **259**, 240 [1949]; J. GOUBEAU und H. BEHR, ebenda **272**, 2 [1953]; J. GOUBEAU und H. SOMMER, ebenda **289**, 1 [1957].

¹⁵⁾ L. O. BROCKWAY und I. E. COOP, Trans. Faraday Soc. **34**, 1429 [1938]; C. CURRAN, R. M. WITUCKI und P. A. MCCUSKER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4471 [1950]; E. L. REILLY, C. CURRAN und P. A. MCCUSKER, ebenda **76**, 3311 [1954].

Offenbar wird also die Si—O- σ -Bindung so stark zum Sauerstoff hin polarisiert, daß hierdurch der Elektronenabzug vom Sauerstoff über das π -Bindungssystem hinweg in seiner Wirkung auf die Elektronegativität vollständig kompensiert wird. Daher wird sich die Si—O-Bindung hinsichtlich ihrer Gesamtpolarität nicht wesentlich von der C—O-Bindung unterscheiden.

Diese gegenläufigen Ladungsverschiebungen im σ - und π -Bindungssystem machen eine quantitative Erfassung der (p \rightarrow d) $_{\pi}$ -Bindungsanteile zunächst unmöglich.

Die vollständige Bestimmung der inneren und effektiven Elektronegativitäten und der Anteile der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen zeigen eindringlich, daß bei Folgerungen aus den chemischen Verschiebungen auf Elektronenverteilungen und Bindungsverhältnisse besonders in Verbindungen, an denen Atome der Hauptquantenzahl 3 und höher beteiligt sind, große Vorsicht geboten ist. Während die chemischen Verschiebungen bei oberflächlicher Betrachtung eine Verringerung der mittleren Elektronendichte am Sauerstoff und damit eine Verstärkung der (p \rightarrow d) $_{\pi}$ -Bindungsanteile in der Si—O-Bindung mit steigender Zahl von Chloratomen am Silicium vortäuschen, ergibt die Bestimmung der effektiven Elektronegativitäten gerade das Gegenteil. Um diese Gefahren besonders deutlich zu zeigen, wurden die auf den Seiten 2831—2833 wiedergegebenen — zu Fehlschlüssen führenden — Ergebnisse und Überlegungen ausführlicher beschrieben.

Die Ursache dieser Widersprüche liegt in den bedeutenden Anisotropieanteilen begründet. Sie erreichen teilweise über 30% der Werte der eigentlichen chemischen Verschiebungen a (Definition s. S. 2833) und dürfen daher auch bei groben Abschätzungen nicht mehr vernachlässigt werden.

b) *Magnetische Anisotropie*

Die Bestimmung der magnetischen Anisotropie vermag vielfach Einblicke in Bindungseigenschaften zu vermitteln. Wie weit dies auch im Falle der Organosilicium-Verbindungen möglich sein wird, ist an Hand der hier vorliegenden Ergebnisse noch nicht endgültig erkennbar. Die Messungen zeigen jedoch eine eindeutige Abhängigkeit der Anisotropieanteile der chemischen Verschiebungen von der Struktur der Verbindungen. Eine weitergehende Bearbeitung dieses Problems an anderen Verbindungsreihen erscheint daher sinnvoll und wird zur Zeit durchgeführt.

Hier soll zunächst eine Möglichkeit zur Deutung der Strukturabhängigkeit der Anisotropieanteile (Tab. 11) gegeben und der Gedankengang zur Diskussion gestellt werden.

Aus Arbeiten von HEEL und ZEIL¹⁰⁾ sowie ZEIL und BUCHERT⁹⁾ ist bekannt, daß die chemischen Verschiebungen der Protonen von Alkylresten, die an sp-hybridisierte Kohlenstoffatome gebunden sind, beträchtliche negative Anisotropieanteile enthalten. Sie haben ihre Ursache in der rotationssymmetrischen Verteilung der π -Elektronen um die C—C- bzw. C—N-Kernverbindungslinien in Acetylenen bzw. Nitrilen. Hierdurch wird auch die Anomalie der Lage des Protonenresonanzsignals des Acetylenwasserstoffs im Vergleich zur Lage des Protonensignals im Äthan und Äthylen bedingt¹⁶⁾ (auf Grund des Elektronegativitätsanstiegs des Kohlenstoffs in der Reihe $sp^3 < sp^2 < sp$ sollte das Resonanzsignal des Acetylenwasserstoffs bei niedrigeren Feldstärken als das des Äthylenwasserstoffs erwartet werden; tatsächlich wird es zwischen dem des Äthans und Äthylens beobachtet). Chemische Verschiebungen von

¹⁶⁾ I. c. ¹¹⁾, S. 178.

Protonen an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen enthalten dagegen erfahrungsgemäß beträchtliche positive Anisotropieanteile.

Grundsätzlich kann der Sauerstoff analoge Hybridisierungszustände ausbilden wie der Kohlenstoff. Daher sind auch gleiche Vorzeichen der magnetischen Anisotropie als Funktion des Hybridisierungsgrades zu erwarten. Wegen der Beteiligung doppelt besetzter Niveaus und der erhöhten Elektronegativität fallen die Beträge dieser Anisotropieanteile möglicherweise sogar größer aus als beim Kohlenstoff.

Ändert man nun — in Gedanken — die Hybridisierung kontinuierlich von sp (negative Anisotropieanteile) nach sp^2 (positiv), so wird ein Zwischenzustand durchlaufen, in dem sich beide Anteile gerade aufheben. Bei weiterer Annäherung an sp^2 überwiegt dann der positive Anteil und bestimmt das Vorzeichen. Es ist nun wahrscheinlich, daß in den Verbindungen $(CH_3)_3Si-O-R$ (Anisotropieanteil ≈ 0) dieser Zwischenzustand zwischen sp und sp^2 gerade angenähert erreicht ist. Dies würde einem Valenzwinkel zwischen 180 und 120° entsprechen. Ein solcher Wert fügt sich gut in das Bild experimentell bestimmter Valenzwinkel am Sauerstoff in $Si-O$ -Bindungssystemen²⁾. Dieser Sachverhalt führt gleichzeitig auf einem zweiten — unabhängigen — Wege zu dem bereits aus der Strukturabhängigkeit der Elektronegativitäten erhaltenen Ergebnis, daß der Sauerstoff tatsächlich $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungsanteile ausbildet. Hieran sind — wegen des Zwischenzustandes zwischen sp und sp^2 — beide Elektronenpaare mehr oder weniger stark beteiligt. Mit steigender Anzahl von Chloratomen werden auch von diesen Substituenten $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungen zum Silicium ausgebildet. Hierdurch geraten einerseits die ursprünglich nur vom Sauerstoff beanspruchten $3d$ -Niveaus am Silicium (d_{xy} und d_{xz} , wenn man die $Si-O$ -Kernverbindungslinie als x -Achse definiert) auch in den Einfluß der $3p$ -Elektronen des Chlors. Weiterhin tritt durch die Chloratome über das π -Bindungssystem eine gewisse Anhäufung negativer Ladung am Silicium auf, wodurch die Akzeptorwirkung des Siliciums gegenüber dem Sauerstoff zurückgedrängt wird. Durch beide Effekte wird ein geringerer Anteil der $2p$ -Elektronenpaare des Sauerstoffs für die $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungsanteile verwendet, und seine Hybridisierung geht in Richtung auf sp^2 zurück. Dieser Rückgang hat dann — nach der Parallele am Kohlenstoff — einen Anstieg des Anisotropieanteils der chemischen Verschiebung zur Folge. Dies wird in der Tat beobachtet.

Wenn sich diese Deutung — die sich widerspruchsfrei in den Rahmen unserer Vorstellungen über die Bindungseigenschaften des Siliciums einfügt und zur Zeit an weiteren Modellverbindungen kritisch geprüft wird — als richtig erweist, würde dieses Verfahren eine empfindliche Methode zur Gewinnung von Einblicken in die Elektronenanordnungen und Winkelverhältnisse darstellen.

Schließlich zeigen auch diese Ergebnisse, daß die Donatorstärke des Chlors bei der Ausbildung von $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungen größer ist als diejenige des Sauerstoffs.

Die beobachtete Änderung der Elektronegativität des Sauerstoffs in den Chloralkoxysilanen ist somit als das Ergebnis der Überlagerung mehrerer — voneinander abhängiger — Wirkungen zu verstehen.

1. Eine starke Polarität der $Si-O-\sigma$ -Bindung in Richtung auf den Sauerstoff verringert dessen Elektronegativität gegenüber dem Alkylrest. Diese Polarität geht mit

steigender Zahl von Chloratomen durch deren induktive Wirkung über das σ -Bindungssystem zurück.

2. Durch Elektronenhergabe über das π -Bindungssystem steigt die Elektronegativität des Sauerstoffs an. Dieser Einfluß geht mit der Ausbildung der $(p \rightarrow d)_{\pi}$ -Bindungen vom Chlor zum Silicium schrittweise zurück.

3. Erhöhung der Elektronegativität des Sauerstoffs als Folge der Änderung der Hybridisierung bei der Ausbildung der $(p \rightarrow d)_{\pi}$ -Bindungen. Auch dieser Anteil geht mit der Einführung von Chloratomen zurück.

Da sich die Verlagerungen der Elektronen im σ - und π -Bindungsanteil der Si—O-Bindung stets gegensinnig ändern (Tab. 12), heben sie sich hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Elektronegativität des Sauerstoffs wahrscheinlich weitgehend auf. Es hat daher den Anschein, daß die beträchtliche Strukturabhängigkeit der Elektronegativität (Tab. 6) zur Hauptsache durch den Hybridisierungszustand des Sauerstoffs bedingt ist.

Die Abnahme des Hybridisierungsgrades am Sauerstoff und der damit gekoppelte Abfall des Valenzwinkels mit steigender Zahl von Chloratomen am Silicium scheint zunächst im Widerspruch zur Feststellung von V. D. FRECHETTE¹⁷⁾ zu stehen, wonach der Si—O—Si-Valenzwinkel des Siloxans, $H_3Si-O-SiH_3$, von $142 \pm 4^\circ$ beim Übergang zum Hexachlorosiloxan, $Cl_3Si-O-SiCl_3$, auf $175 \pm 5^\circ$ aufgeweitet wird. Abgesehen davon, daß beide Angaben im einzelnen noch nicht belegt sind (vgl. l. c.²⁾), muß berücksichtigt werden, daß im Siloxansauerstoff erheblich andere Bindungsverhältnisse vorliegen als im Alkoxyasilan. Im Siloxan treten beide Elektronenpaare am Sauerstoff mit insgesamt zwei Siliciumatomen in Wechselwirkung, mithin je Silicium ein Elektronenpaar. Im Alkoxyasilan ist der Anteil dagegen erheblich höher und die Wechselwirkung nur nach einer Seite gerichtet. Es ist daher durchaus wahrscheinlich, daß im Siloxan bei Einführung von Chlor am Silicium keine merkliche Zurückdrängung der $(p \rightarrow d)_{\pi}$ -Bindung vom Sauerstoff zum Silicium erfolgt, weil hieran nur ein Elektronenpaar beteiligt ist. Dagegen steigt der Elektronenzug bei Einführung von Chlor über das σ -Bindungssystem in jedem Falle an. Es läßt sich daher nicht abschätzen, wie weit möglicherweise ein elektrostatischer Abstoßungseffekt die Bindungsverhältnisse beeinflußt und zu einer Aufweitung des Valenzwinkels führen kann.

Eine genauere Betrachtung der Anisotropieanteile der chemischen Verschiebungen in Tab. 11 zeigt eine Verringerung dieser Anteile (bis zu negativen Werten) bei den Verbindungen $(CH_3)_3Si-O-R$ und einen Anstieg dieser Anteile in den Verbindungen $Cl_n(CH_3)_{3-n}Si-O-R$ ($n = 1, 2, 3$) mit steigender Kettenlänge von R. Diese Inkonstanz der Werte könnte als teilweise Unzulänglichkeit des angewendeten Bestimmungsverfahrens gewertet werden. Es sei hier daher kurz darauf hingewiesen, daß eine solche Abhängigkeit von der Kettenlänge zu erwarten ist und möglicherweise zusätzliche Aussagen über die magnetische Anisotropie gestatten kann.

In einer Verbindung H_3C-CH_2-X wirkt sich die magnetische Anisotropie von X außer auf die α - auch noch auf die β -ständigen Protonen aus, so daß beide chemische Verschiebungen δ_{CH_2} und δ_{CH_3} Anteile der magnetischen Anisotropie von X enthalten. Bei der Differenzbildung $\delta_{CH_2} - \delta_{CH_3}$ hebt sich daher ein Teil des Anisotropieeinflusses wieder heraus. Verwendet man dagegen einen längeren Alkylrest, so ist der Anisotropieeinfluß auf die α -CH₂-Gruppe unverändert, auf die ω -CH₃-Gruppe dagegen je nach der Kettenlänge mehr oder weniger weitgehend verschwunden (als Folge des Abfalls des magnetischen Zusatzfeldes mit steigender Entfernung vom Ursprung). Daher enthält die Differenz $\delta_{\alpha-CH_2} - \delta_{\omega-CH_3}$ einen mit wachsender Kettenlänge ansteigenden Anisotropieanteil von X. Somit findet man für die Äthylgruppe einen

¹⁷⁾ Non-Crystalline Solids, S. 74, John Wiley, New York/London 1960.

reduzierten Wert des Anteils der magnetischen Anisotropie. Will man also Anisotropieanteile in verschiedenen Verbindungen miteinander vergleichen, so benötigt man — etwa im vorliegenden Falle — den Anisotropieeinfluß von X auf die unmittelbar benachbarte CH-Gruppierung. Diesen erhält man um so weniger reduziert, je weiter die ω -CH₃-Gruppe dem Anisotropieeinfluß entzogen ist*). Man kommt daher den tatsächlichen Auswirkungen der magnetischen Anisotropie auf die chemischen Verschiebungen mit langen Alkylresten näher als mit kürzeren.

Diese Überlegung macht verständlich, warum die ermittelten Anisotropiewerte mit steigender Kettenlänge anwachsen. — Die Methylverbindungen ordnen sich nur teilweise in diese Abhängigkeit ein. Das ist verständlich. Denn bei ihnen werden unmittelbar die gemessenen chemischen Verschiebungen — und nicht Differenzen — in alle Berechnungen eingesetzt. Dabei fallen alle Einflüsse auf die chemischen Verschiebungen (vgl. S. 2833) — die sich bei den anderen Alkylresten durch die Differenzbildung herausheben — mit ins Gewicht und beeinflussen das Ergebnis. Es ist dennoch erstaunlich, wie gut sich die Methylverbindungen trotzdem in das Gesamtbild einfügen.

Herrn Professor Dr. R. CRIEGEE danke ich herzlich für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für das zur Verfügung gestellte Kernresonanzspektrometer und den FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, für großzügige Sachspenden. Schließlich gilt mein Dank Fräulein INGRID SPEIDEL für ihre unermüdliche und verständnisvolle Mithilfe bei der Darstellung der Verbindungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen

Die *Trialkyl-alkoxysilane*, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$, wurden in der üblichen Weise¹⁸⁾ aus Trimethylchlorosilan und überschüssigem Alkohol dargestellt, wobei der gebildete Chlorwasserstoff durch Pyridin abgefangen wurde. Schließlich wurden Pyridin-hydrochlorid und überschüss. Alkohol mit Wasser ausgewaschen und das getrocknete Produkt destilliert.

Die *Alkoxy-chlorsilane*, $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ ($n = 1, 2$ oder 3) erhielt man aus den Methylchlorosilanen, $(\text{CH}_3)_{4-m}\text{SiCl}_m$ ($m = 2, 3$ oder 4 ; $m = n + 1$), und dem entsprechenden Alkohol in äquimolaren Mengen in absol. Diäthyläther¹⁴⁾. Der gebildete Chlorwasserstoff wurde durch Pyridin (oder Chinolin, je nach dem Siedepunkt der darzustellenden Verbindung) gebunden. Das Hydrochlorid fiel in Äther aus. Die flüssige Phase wurde dann über eine wirksame Kolonne fraktioniert.

Die Verbindungen wurden durch C,H-Analyse und KMR-Spektren identifiziert.

Die charakteristischen Daten der dargestellten Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ sind in Tab. 13 zusammengestellt.

B. Durchführung der Messungen

Die Protonen-Resonanzspektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer der Varian Ass., Typ A 60, in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen wurden als Funktion der Konzentration gemessen und gegen unendliche Verdünnung extrapoliert. Tab. 14 gibt die so erhaltenen chemischen Verschiebungen für die Alkylreste R wieder.

*) Hier kommt nun allerdings ein unbekannter Anisotropieeinfluß einer mehr oder weniger geknäuelten Alkylkette ins Spiel.

18) S. H. LANGER, S. CONNELL und I. WENDER, J. org. Chemistry 23, 50 [1958].

Tab. 13. Charakteristische Daten *) der dargestellten Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$

R =	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$
CH_3	Sdp. 55.5—56.0 ^{a)} $\text{C}_3\text{H}_9\text{ClO}_3\text{Si}$ (124.6) Ber. C 28.91 H 7.28 Gef. C 28.82 H 7.38	Sdp. 77.0—77.5° $\text{C}_3\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Si}$ (145.1) Ber. C 16.56 H 4.17 Gef. C 16.50 H 4.29	Sdp. 81° $\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Si}$ (145.1) Ber. C 16.56 H 4.17 Gef. C 16.50 H 4.29	Sdp. 79 ^{d)}
CH_2CH_3	Sdp. 75 ^{a)}	Sdp. 95 ^{b)}	Sdp. 98° $\text{C}_3\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Si}$ (159.1) Ber. C 22.65 H 5.07 Gef. C 22.56 H 4.99	Sdp. 97° $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3\text{OSi}$ (179.5) Ber. C 13.38 H 2.81 Gef. C 13.13 H 2.71
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Sdp. 100—101 ^{a)}	Sdp. 124—125° $\text{C}_3\text{H}_{13}\text{ClO}_3\text{Si}$ (152.7) Ber. C 39.33 H 8.58 Gef. C 39.19 H 8.43	Sdp. 130° $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Si}$ (173.1) Ber. C 27.75 H 5.82 Gef. C 27.66 H 5.61	Sdp. 25 106° $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_3\text{OSi}$ (193.5) Ber. C 18.62 H 3.65 Gef. C 18.48 H 3.75
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Sdp. 92° $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{OSi}$ (132.3) Ber. C 54.49 H 12.20 Gef. C 54.41 H 12.12	Sdp. 130—131° $\text{C}_3\text{H}_{13}\text{ClO}_3\text{Si}$ (152.7) Ber. C 39.33 H 8.58 Gef. C 39.23 H 8.36	Sdp. 114° $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Si}$ (173.1) Ber. C 27.75 H 5.82 Gef. C 27.63 H 5.47	Sdp. 99 105° $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_3\text{OSi}$ (193.5) Ber. C 18.62 H 3.65 Gef. C 18.34 H 3.61
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Sdp. 124—125 ^{a)}	Sdp. 140—141° $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClO}_3\text{Si}$ (166.7) Ber. C 43.23 H 9.07 Gef. C 43.07 H 8.99	Sdp. 140° $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Si}$ (187.1) Ber. C 32.09 H 6.46 Gef. C 31.92 H 6.59	Sdp. 150—151 ^{e)} $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{OSi}$ (207.6) Ber. C 23.15 H 4.37 Gef. C 23.28 H 4.21
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	Sdp. 112—113 ^{c)}	Sdp. 137—138° $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClO}_3\text{Si}$ (166.7) Ber. C 43.23 H 9.07 Gef. C 43.09 H 8.89	Sdp. 140—141° $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Si}$ (187.1) Ber. C 32.09 H 6.46 Gef. C 31.88 H 6.38	Sdp. 144—145° $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{OSi}$ (207.6) Ber. C 23.15 H 4.37 Gef. C 23.48 H 4.51
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Sdp. 137—138° $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{OSi}$ (160.3) Ber. C 59.94 H 12.58 Gef. C 60.23 H 12.70	Sdp. 156—157° $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ClO}_3\text{Si}$ (180.7) Ber. C 46.52 H 9.48 Gef. C 46.87 H 9.61	Sdp. 173—174° $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Si}$ (201.2) Ber. C 35.82 H 7.02 Gef. C 35.58 H 7.22	Sdp. 166° $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{OSi}$ (221.6) Ber. C 27.10 H 5.01 Gef. C 27.33 H 4.87

*) Infolge der hohen Reaktivität der Verbindungen erreichen die Analysen nicht den sonst üblichen Grad an Genauigkeit.

a) S. H. LANGER, S. CONNELL und I. WENDER, *J. org. Chemistry* 23, 50 [1958].

b) L. M. SHORR, J. Amer. chem. Soc. 76, 1390 [1954].

c) B. CURRELL, M. J. FRAZER und W. GERRARD, *J. chem. Soc. [London]* 1960, 2776. d) J. GOURBAU und H. BEHR, *l. c.* 14.e) B. R. CURRELL, H. J. FRAZER, W. GERRARD, E. HAINES und L. LEDDER, *J. inorg. nuclear Chem.* 12, 43 [1959].

Tab. 14. Chemische Verschiebungen δ der Protonen in den Alkylresten R
 der Verbindungen $\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}-\text{O}-\text{R}$

	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$
CH_3	3.34	3.50	3.64	3.76
$\text{CH}_2^{\text{A}}\text{CH}_3^{\text{B}}$	A 3.59	3.81	3.98	4.11
	B 1.14	1.22	1.30	1.38
$\text{CH}_2^{\text{A}}\text{CH}_2\text{CH}_3^{\text{B}}$	A 3.47	3.66	3.83	3.96
	B 0.89	0.92	0.95	0.99
$\text{CH}^{\text{A}}(\text{CH}_3^{\text{B}})_2$	A 3.92	4.19	4.44	4.51
	B 1.10	1.19	1.28	1.28
$\text{CH}_2^{\text{A}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3^{\text{B}}$	A 3.54	3.70	3.87	3.88
	B 0.90	0.93	0.95	0.95
$\text{CH}^{\text{A}}(\text{CH}_3^{\text{B}})\text{CH}_2\text{CH}_2^{\text{C}}$	A 3.69	3.93	4.17	4.31
	B 1.08	1.17	1.26	1.34
	C 0.85	0.89	0.92	0.97
$\text{CH}^{\text{A}}(\text{CH}_3^{\text{B}})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{\text{C}}$	A 3.73	4.02	4.25	4.38
	B 1.08	1.18	1.26	1.33
	C 0.85	0.92	0.93	0.90