

Hans Albert Brune und Dieter Schulte

## Ein Beitrag zur Kenntnis der Bindungseigenschaften des Siliciums in der Silicium-Silicium-Bindung von Alkoxy-disilanen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 2. Mai 1967)

Die Elektronegativitätswerte des Sauerstoffs in Alkoxy-pentamethyl-disilanen wurden protonenresonanz-spektroskopisch bestimmt und denjenigen in Alkoxy-trimethyl-silanen gegenübergestellt. Zum Vergleich wurden strukturanaloge Kohlenstoffverbindungen in die Untersuchungen einbezogen und an ihnen der induktive Einfluß des Siliciums auf Kohlenstoff gemessen. Die Meßergebnisse zeigen eine Delokalisation der ursprünglich nichtbindenden Elektronenpaare des Sauerstoffs über das gesamte Si—Si—O-System und damit eine effektive  $d_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -Wechselwirkung in der Silicium-Silicium-Bindung an.

Silicium betätigt in Monosilanen eine  $sp^3$ -Hybridisierung mit der bereits beim Kohlenstoff ausgeprägten tetraedrischen Anordnung der vier Bindungspartner. Je nach der Natur der Substituenten kann dabei eine gewisse Abweichung von der idealen  $sp^3$ -Hybridisierung eintreten. Elektronegative Substituenten X mit nichtbindenden Elektronenpaaren (z. B. X = N, O, F, Cl usw.) können — unter grundsätzlicher Erhaltung der angenähert tetraedrischen Anordnung der vier Bindungspartner des Silicium-Atoms — zusätzliche dative  $p_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -Bindungsanteile zu den unbesetzten 3d-Zuständen des Siliciums ausbilden<sup>1-4</sup>). Dadurch erhalten die Si—X-Bindungen beträchtliche Mehrfachbindungsanteile. Auch für die Bindungen zwischen  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen und Silicium werden solche Bindungsanteile diskutiert (vgl. 1. c.<sup>2</sup>), S. 97 ff.). Die experimentellen Hinweise hierzu sprechen bislang nicht widerspruchsfrei für eine solche Wechselwirkung. Wenn überhaupt vorhanden, so scheint ihr Ausmaß im Grundzustand der Moleküle gering zu sein. (Im Falle von Silylacetylenen dagegen ist der Grad der  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Silicium und dem Acetylen-System wegen der höheren Elektronegativität und dem geringeren kovalenten Bindungsradius des  $sp$ -hybridisierten Kohlenstoff-Atoms offenbar größer<sup>5</sup>.) Die Ursache für die wenig ausgeprägte  $p_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -Wechselwirkung zwischen  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff und Silicium ist in dem relativ großen Kohlenstoff-Silicium-Bindungsabstand und dem beträchtlichen Unterschied der geometrischen Ausdehnung der 2p- bzw. 3d-Orbitale des Kohlenstoffs bzw. Siliciums

<sup>1</sup>) L. Pauling, J. physic. Chem. 56, 361 (1952).

<sup>2</sup>) C. Eaborn, Organosilicon Compounds, S. 91 ff., Butterworth's Scientific Publications, London 1960.

<sup>3</sup>) H. A. Brune, Chem. Ber. 97, 2829 (1964).

<sup>4</sup>) H. A. Brune, Chem. Ber. 98, 1998 (1965).

<sup>5</sup>) B. Haas, Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1966.

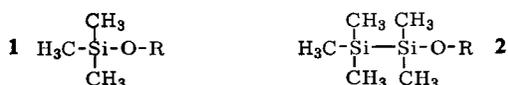
zu suchen. Die 3d-Zustände sind wesentlich diffuser und besitzen ein erheblich weiter vom Kern entferntes Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen als die 2p-Orbitale. Aus diesen Gründen resultiert offenbar keine wirksame Überlappung zwischen 2p- und 3d-Zuständen. (Die Überlappungsbedingungen werden jedoch günstiger, wenn die 3d-Orbitale durch induktive Wirkung stark elektronegativer Substituenten am Silicium kontrahiert werden<sup>6)</sup>.)

Geometrisch wesentlich wirksamere Bedingungen für die Ausbildung von  $\pi$ -Bindungsanteilen sollten  $d_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -Wechselwirkungen bieten. Ihnen dürfte in Metall-Metall-Bindungen (auch in Form von dativen Bindungen) erhebliche Bedeutung zukommen.

Im Silicium sind die 3d-Zustände unbesetzt. Daher kann dieser Bindungstyp in reinen Disilanen keine Rolle spielen. Das Studium dieser Bindungsart erscheint in der ersten Phase der Untersuchung aber gerade an Bindungen zwischen artgleichen Atomen am übersichtlichsten. Wir stellten uns daher die Frage, ob in der Silicium-Silicium-Bindung eine wirksame  $d_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -Überlappung möglich sei. Die Besetzung des aus dieser Überlappung resultierenden Zustandes erfolgte durch einen geeigneten, an eines der beiden Silicium-Atome gebundenen Elektronendonator.

In der Verbindung  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) ist der Silicium-Sauerstoff- $\sigma$ -Bindung ein  $\pi$ -Bindungssystem überlagert, das sich aus den — ihrer Herkunft nach — nichtbindenden Elektronenpaaren des Sauerstoffs und geeignet orientierten 3d-Zuständen des Siliciums aufbaut. An diesen  $\pi$ -Bindungsanteilen nehmen beide Elektronenpaare des Sauerstoffs teil, und die Silicium-Sauerstoff-Bindung erreicht dadurch einen Gesamtbindungsgrad zwischen 2 und 3<sup>3,4)</sup>. Infolge dieser  $\pi$ -Bindungsanteile erhalten die ursprünglich nichtbindenden Elektronenpaare des Sauerstoffs eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Silicium; sie sind partiell delokalisiert.

Man ersetze nun eine der  $\text{CH}_3$ -Gruppen am Silicium durch eine  $\text{SiH}_3$ - oder (präparativ einfacher)  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe. Damit wird das  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Kohlenstoff-Atom mit der Elektronegativität  $E(\text{C-sp}^3) = 2.5$  durch das Silicium-Atom mit der



wesentlich geringeren Elektronegativität  $E(\text{Si}) = 1.8$ <sup>7)</sup> substituiert. Als Folge dieser Substitution ist durch den veränderten induktiven Einfluß der Substituenten über die  $\sigma$ -Bindungen eine Verringerung der Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber der Alkylgruppe R zu erwarten.

Ist nun jedoch die oben skizzierte  $d_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -Überlappung zwischen den beiden Silicium-Atomen möglich und wirksam, so erhalten die ursprünglich nichtbindenden Elektronenpaare des Sauerstoffs nun auch am neu eingeführten Silicium-Atom eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit: sie sollten dann über den gesamten  $\text{Si}-\text{Si}-\text{O}$ -Bereich delokalisiert werden. Dadurch würde die mittlere Elektronendichte am Sauerstoff durch den erhöhten Elektronenzug der beiden Silicium-Atome

<sup>6)</sup> H. A. Brune, in Vorbereitung.

<sup>7)</sup> H. O. Pritchard und H. A. Skinner, Chem. Reviews **55**, 767 (1955).

über das  $\pi$ -Bindungssystem stärker absinken als in der Verbindung  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ . Diese verringerte Elektronendichte erhöht entsprechend die Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber der Alkylgruppe R. Damit sind als Folge der Einführung einer Si-Gruppierung an Stelle einer Methylgruppe in **1** zwei gegenläufige Einflüsse auf die Elektronegativität des Sauerstoffs zu erwarten:

a) Ein induktiv über das  $\sigma$ -Bindungssystem elektronegativitäts-verringender Beitrag und

b) bei Vorhandensein wirksamer  $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Überlappung ein die Elektronegativität erhöhender Beitrag über das  $\pi$ -Bindungssystem.

Ist nur Einfluß a) wirksam, so sollte beim Übergang von **1** nach **2** eine eindeutige Verringerung der Elektronegativität beobachtet werden. Findet gleichzeitig auch b) statt, so sollte diese Elektronegativitätsverringering geringer ausfallen. Überwiegt dabei etwa Einfluß b) sogar den Beitrag von a), so wäre trotz der Einführung des induktiv elektronen-spendenden Siliciums insgesamt sogar eine Erhöhung der Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber der Alkylgruppe R zu erwarten.

Diese Fragestellung wird im folgenden untersucht.

## Meßmethodik und Meßergebnisse

### 1. Die Elektronegativität des Sauerstoffs

Die effektiven Elektronegativitäten des Sauerstoffs als Funktion der Bindungspartner wurden mit dem früher beschriebenen Verfahren<sup>3,4</sup> an Hand der chemischen Verschiebungen der Protonen in den *O*-Alkylgruppen bestimmt.

Das Prinzip des Verfahrens sei kurz angedeutet: Durch Differenzbildung der chemischen Verschiebungen jeweils zweier Protonenarten — die in verschiedenen Alkylgruppen enthalten sind, aber zum Ursprung der magnetischen Anisotropie (dem Sauerstoff der Si—O- bzw. C—O-Bindung) gleichen Abstand und gleichgerichtete Orientierung besitzen — gelingt die Eliminierung des Einflusses der magnetischen Anisotropie auf die chemische Verschiebung. Nach Abzug dieses Anteils der magnetischen Anisotropie der chemischen Verschiebung von der insgesamt gemessenen chemischen Verschiebung verbleibt ein Betrag, der nur noch eine Funktion der Elektronegativität der Bindungspartner ist. Seine zahlenmäßige Erfassung gestattet unter Verwendung geeigneter Bezugsverbindungen eine genaue Bestimmung der effektiven Elektronegativität des Sauerstoffs.

Um die erhaltenen Elektronegativitätswerte zu sichern und zum Beweis, daß diese molekülphysikalische Größe sicher erfaßbar ist, verwendeten wir vier verschiedene Alkylgruppen R. Das gestattete die Bestimmung der Elektronegativitätswerte mit drei voneinander unabhängigen Kombinationen.

Zunächst war eine sichere Kenntnis über das Ausmaß der induktiven Wirkung des Siliciums auf das  $\sigma$ -Bindungssystem einer Alkoxygruppe erforderlich. Hierzu wurde die induktive Polarisierbarkeit des Sauerstoffs im erweiterten Rahmen studiert.

In Methyl-alkyl-äthern,  $\text{CH}_3\text{OR}$ , substituierten wir ein Wasserstoff-Atom der Methylgruppe zunächst durch eine Methylgruppe, dann durch eine tert.-Butylgruppe und schließlich durch eine Trimethylsilylgruppe und bestimmten die Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber der *O*-Alkylgruppe als Funktion der Substituenten (Tab. 1).

Tab. 1. Effektive Elektronegativitäten des Sauerstoffs gegenüber der *O*-Alkylgruppe in einigen substituierten Methyl-alkyl-äthern

R =	1. CH <sub>3</sub>	2. CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3. CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4. CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5. CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Mittelwert
CH <sub>3</sub> -O-R	3.34	3.35*)	3.35	—	—	3.35
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-R	—	3.30	3.30	—	—	3.30
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-O-R	3.33	3.30	3.30	—	—	3.31
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-O-R	3.29	3.33	3.33	—	—	3.32
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> -O-R	—	3.45	3.45	3.37	3.33	3.38
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> -O-R	—	2.99	2.99	3.03	3.04	3.01

\*) Berechnet am Diäthyläther.

Die vorstehenden Werte wurden aus folgenden Kombinationen berechnet:

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

In der hier vorgenommenen Bestimmung der induktiven Wirkung des Siliciums wären im Hinblick auf die später untersuchten Disilane Verbindungen vom Typ (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-O-R, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-O-R bzw. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-O-R noch geeigneter gewesen. Auf Grund eigener Untersuchungen an permethylierten Äthern muß jedoch bei diesen Verbindungen mit sterischen Behinderungen innermolekularer Freiheitsgrade gerechnet werden. Zur Ausschaltung solcher sterischer Einflüsse wandten wir daher bei dieser Festlegung der induktiven Wirkung der Substituenten die am  $\alpha$ -Kohlenstoff unmethylierten Verbindungen an. Lediglich zum Studium des Einflusses mehrerer Methylgruppen am  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atom auf die Elektronegativität des Äther-Sauerstoffs wurden einige tert.-Butyl- und Isopropyläther, bei denen die sterischen Einflüsse offenbar noch unwesentlich sind, in den Vergleich einbezogen.

Die Elektronegativität des Sauerstoffs liegt in den untersuchten Äthern einheitlich zwischen 3.30 und 3.38. Die Einführung von Methylgruppen (Übergang von Methyl- zu tert.-Butyläthern) erzeugt dabei offensichtlich keine oder nur eine geringfügige Änderung des Elektronegativitätswertes. Dagegen ruft die Einführung einer Trimethylsilylgruppe eine auffallende Erniedrigung der Elektronegativität des Sauerstoffs um 0.3 Elektronegativitätseinheiten hervor. Durch eine solche Substitution wird die Elektronegativität des Sauerstoffs in den [Trimethylsilyl-methyl]-alkyläthern kleiner als diejenige eines sp-hybridisierten Kohlenstoff-Atoms ( $E(\text{C-sp}) = 3.1^{8)}$ ).

Die tert.-Butylgruppe beeinflusst die Elektronegativität des Sauerstoffs in den Dialkyläthern (s. o. und Tab. 1) praktisch nicht. Entsprechend ändert sie auch die Polarität einer Silicium-Sauerstoff-Bindung nicht. Ersetzt man nämlich im Alkoxytrimethyl-silan, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-O-R, unter Übergang zum Alkoxydimethyl-tert.-butylsilan, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C](CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-O-R, eine Si-Methylgruppe durch den tert.-Butylrest, so

8) H. Heel und W. Zeil, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 962 (1960).

bleibt die Elektronegativität des Sauerstoffs (unter Berücksichtigung der Erfassbarkeit dieser molekularen Größe) unverändert. Dies zeigt Tab. 2 für vier Parallel-Verbindungen.

Tab. 2. Effektive Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber der *O*-Alkylgruppe in einigen Alkoxy-trimethyl-silanen und Alkoxy-dimethyl-tert.-butyl-silanen

R =	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si—O—R	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C](CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si—O—R
1. CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.19	3.21
2. CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.19	3.21
3. CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.22	3.23
4. CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.21	3.23

Die Elektronegativitäten wurden aus folgenden Kombinationen berechnet:

1.  $[\delta(\text{CH}) - \delta(\text{CH}_3)]_{i\text{-Prop}} - [\delta(\text{CH}_2) - \delta(\text{CH}_3)]_{\text{Äthyl}}$
2. wie 1.
3.  $[\delta(\text{CH})_{\alpha} - \delta(\text{CH}_3)_{\gamma}]_{\text{sek.-But}} - [\delta(\text{CH}_2)_{\alpha} - \delta(\text{CH}_3)_{\gamma}]_{n\text{-Prop}}$
4.  $[\delta(\text{CH})_{\alpha} - \delta(\text{CH}_3)_{\beta}]_{\text{sek.-But}} - [\delta(\text{CH}_2) - \delta(\text{CH}_3)]_{\text{Äthyl}}$

Durch diese bisherigen Messungen war die Richtung und das Ausmaß des induktiven Einflusses des Siliciums festgelegt. Gleichzeitig war eine Aussage über die induktive Beeinflussbarkeit des Siliciums erhältlich.

Um die interessierende Frage — Möglichkeit einer  $d_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -Wechselwirkung — zu studieren, ersetzen wir nun im Alkoxy-trimethyl-silan (1) eine Methylgruppe durch die Trimethylsilylgruppe (2).

Tab. 3. zeigt eine Gegenüberstellung der Elektronegativitätswerte des Sauerstoffs in einigen Alkoxydisilanen mit denjenigen der zugehörigen Alkoxydisilane.

Tab. 3. Effektive Elektronegativitäten des Sauerstoffs gegenüber der *O*-Alkylgruppe in einigen Alkoxy-trimethyl-silanen und Alkoxy-pentamethyl-disilanen

R =	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si—O—R	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si—Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —O—R
1. CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.19	3.22
2. CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.19	3.22
3. CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.21	3.24
4. CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.21	3.24

Die zur Berechnung dieser Elektronegativitäten verwendeten Kombinationen wurden bereits in Tab. 2 angegeben.

Die Elektronegativität des Sauerstoffs bleibt demnach beim Übergang vom Alkoxy-monosilan zum Alkoxydisilan praktisch unverändert. Würde das neu eingeführte Silicium-Atom ausschließlich induktiv wirken, so wäre als Folge der Substitution eine Verringerung der Elektronegativität des Sauerstoffs um etwa 0.2–0.4 Elektronegativitätseinheiten zu erwarten. Nun ist diese induktive Polarisation über das  $\sigma$ -Bindungssystem zweifellos wirksam. Die unveränderte Elektronegativität zeigt also an, daß der induktiven Elektronenpolarisation vom Disilan-System zum Sauerstoff ein gegenläufiger Effekt überlagert sein muß, in dem Elektronen vom Sauerstoff zum Disilan-

System verlagert werden. Dieser Effekt kann nur über das  $\pi$ -Elektronen-System wirksam sein. Er ist etwa so groß, daß er die Elektronenpolarisation im  $\sigma$ -Bindungssystem in ihrer Wirkung auf die Elektronegativität des Sauerstoffs gerade kompensiert. Die Polarität der Si—O-Bindung im Alkoxydisilan entspricht daher näherungsweise derjenigen im Alkoxysilan.

Von dieser letzteren Bindung zeigte *Pauling*<sup>1)</sup>, daß sich die Elektronenanordnungen im  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungssystem gerade so einstellen, daß sie sich in ihrer Wirkung auf die Gesamtpolarität der Si—O-Bindung weitgehend aufheben, wodurch sich eine weitgehende Elektroneutralität der beteiligten Atome ergibt (Elektroneutralitätsprinzip). Analoge Verhältnisse dürften auf Grund der gleichen Elektronegativität des Sauerstoffs auch in den Alkoxydisilanen vorliegen.

Mit diesen Ergebnissen ist die Möglichkeit einer  $d_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -Wechselwirkung zwischen zwei aneinandergebundenen Silicium-Atomen nachgewiesen. Die Elektronen der ursprünglich nichtbindenden Elektronenzustände am Sauerstoff werden offenbar über ein  $\pi$ -Bindungssystem delocalisiert und besitzen damit an beiden Silicium-Atomen endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten.

## 2. Die magnetische Anisotropie und der Bindungszustand der Silicium-Sauerstoff-Bindung

Nach unseren früheren Untersuchungen<sup>3,4)</sup> besteht zwischen den Anteilen der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen der Protonen in den O-Alkylgruppen von Alkoxysilanen und dem Hybridisierungszustand des Sauerstoffs ein Zusammenhang. So entspricht im Verbindungstyp  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$  der Hybridisierungsgrad des Sauerstoffs einem Zustand zwischen  $sp$ - und  $sp^2$ -Hybridisierung. Dieser Zustand ist durch eine nur geringfügige magnetische Anisotropie der Si—O-Bindung gekennzeichnet. Veränderungen der Hybridisierung in Richtung auf  $sp^2$  erzeugen dabei eine beträchtliche Erhöhung der Anteile der magnetischen Anisotropie. Umgekehrt werden diese Anteile bei Änderungen in Richtung auf  $sp$  kleiner oder wechseln das Vorzeichen zu negativen Werten.

Aus der Bestimmung der Elektronegativitäten (s. o.) geht nun hervor, daß die ursprünglich nichtbindenden Elektronenpaare des Sauerstoffs in den Alkoxydisilanen noch stärker in das  $\pi$ -Bindungssystem einbezogen sind als in den Alkoxysilanen. Danach wäre in den Alkoxydisilanen am Sauerstoff eine noch mehr in Richtung auf  $sp$  tendierende Hybridisierung als in den Alkoxysilanen zu erwarten. Dieser vergrößerte  $s$ -Anteil sollte eine Verringerung der Anteile der magnetischen Anisotropie — möglicherweise sogar einen Übergang zu negativen Werten — zur Folge haben. Aus diesem Grunde wurden die Anteile der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen der Alkoxydisilane berechnet und mit den entsprechenden Werten der Alkoxysilane verglichen.

Die Berechnung der Anisotropieanteile erfolgte nach einem bereits früher beschriebenen Verfahren<sup>3)</sup> (vgl. auch l. c.<sup>9)</sup>).

Mit dem auf S. 3440 skizzierten Differenzverfahren gelingt die Ermittlung des Beitrags  $a^3$ ;  $b$  und  $c$  heben sich hierbei heraus, und es gelingt daher, aus der Differenz zwischen  $\delta$  und  $a$  den Beitrag  $d$  der magnetischen Anisotropie zur chemischen Verschiebung zu bestimmen.

<sup>9)</sup> J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, 1. Aufl., S. 80, McGraw Hill, New York 1959.

Tab. 4 gibt die Anteile der magnetischen Anisotropie für die Alkoxydisilane und zum Vergleich für die Alkoxysilane wieder.

Tab. 4. Anteile der magnetischen Anisotropie (in ppm) an den chemischen Verschiebungen  $\Delta\delta$  der Protonen in den *O*-Alkylgruppen der Verbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$ ,  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}](\text{CH}_3)_2\text{SiOR}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{OR}$

R =	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	$[(\text{CH}_3)_3\text{C}](\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{R}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{R}$
1. $\text{CH}_2\text{CH}_3$	+0.147	+0.144	+0.063
2. $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	+0.167	+0.134	+0.047
3. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	+0.054	+0.057	-0.017
4. $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	+0.094	+0.103	+0.011
	+0.042	+0.021	-0.055

Man erkennt, daß die Anteile der magnetischen Anisotropie an den chemischen Verschiebungen tatsächlich beim Übergang von den Alkoxysilanen zu den Alkoxydisilanen ausnahmslos abnehmen. (Die gute Übereinstimmung der Werte innerhalb der Spalten 1 und 2 zeigt zweierlei: a) die Sicherheit der Erfäßbarkeit dieses Einflusses, und b), daß die magnetische Anisotropie ihre Ursache fast ausschließlich in der Silicium-Sauerstoff-Bindung hat.) Damit bestätigen diese Ergebnisse auf einem unabhängigen Wege die aus den Elektronegativitätswerten gezogenen Schlüsse. Gleichzeitig ist diese Übereinstimmung ein Hinweis für die Richtigkeit der in früheren Untersuchungen gewonnenen Aussagen und für die Anwendbarkeit der erarbeiteten Methode überhaupt.

### Zusammenfassung

In Disilanen ist eine wirksame Überlappung von *d*-Zuständen der Silicium-Atome möglich. Befindet sich daher an einem der beiden Silicium-Atome ein Atom mit geeigneten Donatorzentren, so werden die Elektronen mit Donatorfunktion in einem sich über das Gesamtmolekül erstreckenden  $\pi$ -Elektronensystem bis zu einem gewissen Ausmaß delokalisiert.

Zur Zeit wird versucht, durch die Messung der auftretenden Kernspin-Kopplungskonstanten die Bindungsverhältnisse eingehender zu analysieren.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* durch die Bereitstellung des Kernresonanzspektrometers und die Gewährung eines Stipendiums (D. S.) ermöglicht. Auch der *Fonds der Chemischen Industrie* förderte die Untersuchungen durch großzügige Hilfe. Beiden gilt unser aufrichtiger Dank.

## Beschreibung der Versuche

### a) Durchführung der Messungen

Die chemischen Verschiebungen wurden mit einem Protonenresonanz-Spektrometer Varian A 60 A bei 40° in Tetrachlorkohlenstoff gegen Tetramethylsilan als inneren Standard bei jeweiliger Kalibrierung der Meßkala gemessen. Zur Ausschaltung von Lösungsmittel-einflüssen nahmen wir jede Verbindung in einer Meßreihe mit von Messung zu Messung halbiertes Konzentration auf und extrapolierten die erhaltenen chemischen Verschiebungen auf unendliche Verdünnung. Im allgemeinen änderten sich die chemischen Verschiebungen bereits bei den letzten beiden erfaßten Konzentrationen nicht mehr. An diesen beiden letzten Konzentrationen wurden jeweils 10 Einzelmessungen vorgenommen. Die in Tab. 5 angegebenen Werte sind daher Mittelwerte aus — im allgemeinen — 20 Einzelmessungen. Dabei weichen die Einzelmessungen gewöhnlich nicht mehr als  $\pm 0.01$  ppm vom Mittelwert ab.

Die Protonenresonanz-Spektren dienen gleichzeitig — zusätzlich zu den im präparativen Teil aufgeführten physikalischen Daten — zur Charakterisierung der untersuchten Verbindungen.

Tab. 5. Chemische Verschiebungen  $\delta$  (in ppm gegen Tetramethylsilan ( $\delta = 0.000$ ) als inneren Standard in Tetrachlorkohlenstoff als Funktion der Konzentration gemessen und auf unendliche Verdünnung extrapoliert), Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (in Hz) der Protonenresonanzsignale der in den untersuchten Verbindungen vermessenen Protonen

#### 1. Alkoxy-trimethyl-silane, $(CH_3)_3Si-O-R$

R =	$(CH_3)_3Si-$	H <sup>A</sup>	H <sup>B</sup>	H <sup>B'</sup>	H <sup>C</sup>
CH <sub>2</sub> <sup>A</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>B</sup>	0.065	3.585 quart $J_{AB}=7.0$	1.134 trip $J_{BA}=7.0$		
CH <sup>A</sup> (CH <sub>3</sub> <sup>B</sup> ) <sub>2</sub>	0.062	3.925 sept $J_{AB}=6.1$	1.098 dub $J_{BA}=6.1$		
CH <sub>2</sub> <sup>A</sup> -CH <sub>2</sub> <sup>B</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>C</sup>	0.062	3.476 trip $J_{AB}=5.8$	1.333 mult		um 0.884 trip $J_{CB}=6.3$
CH <sup>A</sup> (CH <sub>3</sub> <sup>B'</sup> )-CH <sub>2</sub> <sup>B</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>C</sup>	0.064	3.693 trip·quart $J_{AB}=6.0$ $J_{AB'}=6.0$	um 1.3 mult	1.089 dubl $J_{B'A}=6.0$	0.860 trip $J_{CB}=6.4$

#### 2. Alkoxy-dimethyl-tert.-butyl-silane, $[(CH_3)_3C](CH_3)_2Si-O-R$

R =	$(CH_3)_3C-$	$-(CH_3)_2Si-$	H <sup>A</sup>	H <sup>B</sup>	H <sup>B'</sup>	H <sup>C</sup>
CH <sub>2</sub> <sup>A</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>B</sup>	0.878	0.020	3.638 quart $J_{AB}=7.0$	1.138 trip $J_{BA}=7.0$		
CH <sup>A</sup> (CH <sub>3</sub> <sup>B</sup> ) <sub>2</sub>	0.877	0.022	3.957 sept $J_{AB}=6.1$	1.105 dub $J_{BA}=6.1$		
CH <sub>2</sub> <sup>A</sup> -CH <sub>2</sub> <sup>B</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>C</sup>	0.884	0.017	3.526 trip $J_{AB}=6.3$	um 1.4 mult		0.884 trip $J_{CB}\cong 7$
CH <sup>A</sup> (CH <sub>3</sub> <sup>B'</sup> )-CH <sub>2</sub> <sup>B</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>C</sup>	0.872	0.022	3.700 quart·trip $J_{AB}=6.1$ $J_{AB'}=6.1$	um 1.4 mult	1.083 dub $J_{B'A}=6.1$	* 0.864 trip $J_{CB}\cong 7$

3. Alkoxy-pentamethyl-disilane,  $(CH_3)_3Si-Si(CH_3)_2-O-R$ 

R —	$(CH_3)_3Si-$	$-(CH_3)_2Si-$	H <sup>A</sup>	H <sup>B</sup>	H <sup>B'</sup>	H <sup>C</sup>
CH <sub>2</sub> <sup>A</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>B</sup>	0.077	0.152	3.577 quart $J_{AB}=7.0$	1.138 trip $J_{BA}=7.0$		
CH <sup>A</sup> (CH <sub>3</sub> <sup>B</sup> ) <sub>2</sub>	0.068	0.153	3.881 sept $J_{AB}=6.1$	1.102 dub $J_{BA}=6.1$		
CH <sub>2</sub> <sup>A</sup> -CH <sub>2</sub> <sup>B</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>C</sup>	0.075	0.153	3.460 trip $J_{AB}=6.2$	1.33-1.67 mult		0.880 trip $J_{CB}\cong 7$
CH <sup>A</sup> (CH <sub>3</sub> <sup>B'</sup> )-CH <sub>2</sub> <sup>B</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>C</sup>	0.068	0.158	3.619 quart·trip $J_{AB}\cong 6$ $J_{AB'}=6.1$	1.30-1.58 mult	1.076 dub $J_{B'A'}=6.2$	0.850 trip $J_{CB}\cong 7$

4. Methyl-alkyl-äther,  $CH_3-O-R$ 

R =	CH <sub>3</sub> -O-	H <sup>A</sup>	H <sup>B</sup>
CH <sub>3</sub> <sup>A</sup>	3.24 *)	3.24 *)	
CH <sub>2</sub> <sup>A</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>B</sup>	—	—	—
CH <sup>A</sup> (CH <sub>3</sub> <sup>B</sup> ) <sub>2</sub>	3.120	3.358 sept $J_{AB}\cong 6.1$	1.087 dub $J_{BA}=6.1$

\*) Nach G. v. D. Tiers, Collection of NMR-Spectral Data.

5. Äthyl-alkyl-äther,  $CH_3B'-CH_2A'-O-R$ 

R =	H <sup>B'</sup>	H <sup>A'</sup>	H <sup>A</sup>	H <sup>B</sup>
CH <sub>3</sub> <sup>A</sup>	—	—	—	—
CH <sub>2</sub> <sup>A</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>B</sup>	1.160 trip $J_{A'B'}=J_{AB}=6.8$	3.360 quart	3.360 quart	1.160 trip
CH <sup>A</sup> (CH <sub>3</sub> <sup>B</sup> ) <sub>2</sub>	1.120 trip $J_{B'A'}=6.8$	3.365 quart $J_{A'B'}=6.8$	3.461 sept $J_{AB}=6.2$	1.088 dub $J_{BA}=6.2$

6. Isopropyl-alkyl-äther,  $(CH_3B')_2CHA'-O-R$ 

R =	H <sup>B'</sup>	H <sup>A'</sup>	H <sup>A</sup>	H <sup>B</sup>
CH <sub>3</sub> <sup>A</sup>	1.087 dub $J_{B'A'}=6.1$	3.358 sept $J_{A'B'}=6.1$	3.120	
CH <sub>2</sub> <sup>A</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>B</sup>	1.088 dub $J_{B'A'}=6.2$	3.461 sept $J_{A'B'}=6.2$	3.365 quart $J_{AB}=6.8$	1.120 trip $J_{BA}=6.8$
CH <sup>A</sup> (CH <sub>3</sub> <sup>B</sup> ) <sub>2</sub>	1.069 dub $J_{B'A'}=J_{BA}=6.2$	3.564 sept	3.564 sept	1.069 dub

7. *tert.*-Butyl-alkyl-äther,  $(CH_3)_3C-O-R$ 

R =	$(CH_3)_3C-$	H <sup>A</sup>	H <sup>B</sup>
CH <sub>3</sub> <sup>A</sup>		3.121	
CH <sub>2</sub> <sup>A</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>B</sup>		3.333 quart $J_{AB}=6.8$	1.092 trip $J_{BA}=6.8$
CH <sup>A</sup> (CH <sub>3</sub> <sup>B</sup> ) <sub>2</sub>	1.130	3.532 sept $J_{AB}=6.2$	1.040 dub $J_{BA}=6.2$

8. *Neopentyl*-alkyl-äther,  $(CH_3)_3C-CH_2-O-R$ 

R =	$(CH_3)_3C-$	$-CH_2-$	H <sup>A</sup>	H <sup>B</sup>	H <sup>B'</sup>	H <sup>C</sup>
CH <sub>2</sub> <sup>A</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>B</sup>	0.880	3.010	3.397 quart $J_{AB}=7.0$	1.147 trip $J_{BA}=7.0$		
CH <sup>A</sup> (CH <sub>3</sub> <sup>B</sup> ) <sub>2</sub>	0.880	2.990	3.429 sept $J_{AB}=6.1$	1.090 dubl $J_{BA}=6.1$		
CH <sub>2</sub> <sup>A</sup> -CH <sub>2</sub> <sup>B</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>C</sup>	0.890	3.010	3.305 trip $J_{AB}=6.2$	1.38-1.75 mult		0.912 trip $J_{CB}\cong 7$
CH <sup>A</sup> (CH <sub>3</sub> <sup>B'</sup> )-CH <sub>2</sub> <sup>B</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>C</sup>	0.882	H: 2.957 H': 3.021 $J_{HH'}=0$	3.309 quart-trip $J_{AB}=6.0$ $J_{AB'}=6.0$	1.25-1.42 mult	1.057 dubl $J_{B'A}=6.0$	0.876 trip $J_{CB}\cong 7$

9. [Trimethylsilyl-methyl]-alkyl-äther,  $(CH_3)_3Si-CH_2-O-R$ 

R =	$(CH_3)_3Si-$	$-CH_2-$	H <sup>A</sup>	H <sup>B</sup>	H <sup>B'</sup>	H <sup>C</sup>
CH <sub>2</sub> <sup>A</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>B</sup>	0.018	3.010	3.363 quart $J_{AB}=7.0$	1.114 trip $J_{BA}=7.0$		
CH <sup>A</sup> (CH <sub>3</sub> <sup>B</sup> ) <sub>2</sub>	0.011	2.990	3.939 sept $J_{AB}=6.0$	1.096 dubl $J_{BA}=6.0$		
CH <sub>2</sub> <sup>A</sup> -CH <sub>2</sub> <sup>B</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>C</sup>	0.011	3.010	3.276 trip $J_{AB}=6.2$	1.27-1.71 mult		0.884 trip $J_{CB}=6.8$
CH <sup>A</sup> (CH <sub>3</sub> <sup>B'</sup> )-CH <sub>2</sub> <sup>B</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>C</sup>	0.013	H: 2.958 H': 3.042 $J_{HH'}=0$	3.662 quart-trip $J_{AB}=6.1$ $J_{AB'}=6.1$	1.23-1.67 mult	1.072 dubl $J_{B'A}=6.1$	0.849 trip $J_{CB}\cong 7$

## b) Darstellung und Charakterisierung der untersuchten Verbindungen

1. *Alkoxy-trimethyl-silane*

Die untersuchten Alkoxy-trimethyl-silane sind bereits beschrieben.

Tab. 6. Dargestellte Alkoxy-trimethyl-silane

Verbindung	Sdp. <sub>760</sub>	$n_D^{20}$
$(CH_3)_3Si-O-CH_2-CH_3$	75°	1.3742 <sup>10)</sup>
$(CH_3)_3Si-O-CH(CH_3)_2$	100-101°	1.3779 <sup>3)</sup>
$(CH_3)_3Si-O-CH_2-CH_2-CH_3$	124-125°	1.3838 <sup>10)</sup>
$(CH_3)_3Si-O-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	112-113°	1.3881 <sup>11)</sup>

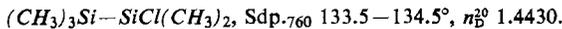
<sup>10)</sup> S. H. Langer, S. Connell und I. Wendler, J. org. Chemistry **23**, 50 (1958).

<sup>11)</sup> B. Currell, M. J. Frazer und W. Gerrard, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2776.

## 2. Alkoxy-pentamethyl-disilane

Käufliches *Chlor-trimethyl-silan*,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ , wurde ohne Lösungsmittel nach *Kumada et al.*<sup>12)</sup> mit einer *K/Na-Legierung* zu *Hexamethyldisilan* kondensiert. Schmp. 14°, Sdp.<sub>760</sub> 113°,  $n_D^{20}$  1.4229.

Im Hexamethyldisilan wurde dann in *konz. Schwefelsäure* unter Zugabe von *Ammoniumchlorid*<sup>12)</sup> eine Methylgruppe abgespalten und durch Chlor substituiert:



*Chlor-pentamethyl-disilan* wurde schließlich analog der für die Darstellung der normalen Alkoxysilane üblichen Methode<sup>3,10,11)</sup> durch den entsprechenden *Alkohol* in Gegenwart von Pyridin oder Chinolin (zur Entfernung des entstehenden Chlorwasserstoffs) zum *Alkoxy-pentamethyl-disilan* alkoholysiert.

*Äthoxy-pentamethyl-disilan* wurde bereits von *Kumada et al.*<sup>12)</sup> durch Äthanolyse eines bei der Direktsynthese von Chlor-methyl-silanen anfallenden hochsiedenden Nebenproduktes erhalten. Alle im folgenden beschriebenen Verbindungen waren — soweit nicht anders bemerkt — gaschromatographisch rein.

Tab. 7. Dargestellte Alkoxy-pentamethyl-disilane  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{R}$ 

-pentamethyl- -disilan	Sdp./Torr	$n_D^{20}$	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten C*)	H
Äthoxy- <sup>12)</sup>	143.4—144.5°/760	1.4228	$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{OSi}_2$ (176.4)	Ber. 47.65 Gef. 48.22	11.44 11.42
Isopropoxy-	61.5—62.5°/40	1.4207	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{OSi}_2$ (190.5)	Ber. 50.45 Gef. 49.67	11.65 11.38
n-Propoxy-	64.5—65.5°/30	1.4261	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{OSi}_2$ (190.5)	Ber. 50.45 Gef. 50.08	11.65 11.64
sek.-Butyloxy-	70.0—71.0°/26	1.4268	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{OSi}_2$ (204.5)	Ber. 52.37 Gef. 51.90	11.83 11.44

\*) In Gegenwart von Silicium erreichen die Kohlenstoff-Werte erfahrungsgemäß nicht die bei normalen organischen Verbindungen erzielten Genauigkeiten.

3. Alkoxy-dimethyl-tert.-butyl-silane,  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}](\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ 

Darstellung aus *tert.-Butyllithium* und *Dichlor-dimethyl-silan* in absol. Äther nach l. c.<sup>13)</sup> durch anschließende Alkohololyse des entstandenen *Chlor-dimethyl-tert.-butylsilans* im entsprechenden *Alkohol* in Gegenwart von Pyridin analog zur Darstellung der Alkoxy-trimethyl-silane<sup>3,10,11)</sup> (s. Tab. 8).

Tab. 8. Dargestellte Alkoxy-dimethyl-tert.-butyl-silane  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}](\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ 

-dimethyl-tert.- -butyl-silan	Sdp./Torr	$n_D^{20}$	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten C	H
Äthoxy-	69.5—70.0°/104	1.4063	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{OSi}$ (160.3)	Ber. 59.93 Gef. 59.34	12.48 12.34
Isopropoxy-	76.0—77.3°/102	1.4052	$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{OSi}$ (174.4)	Ber. 62.00 Gef. 61.94	12.63 12.78
n-Propoxy-	77.0—78.0°/79	1.4120	$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{OSi}$ (174.4)	Ber. 62.00 Gef. 61.35	12.63 12.65
sek.-Butyloxy-	87.5—88.5°/69	1.4130	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (188.4)	Ber. 63.82 Gef. 63.77	12.75 12.83

12) *M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima und K. Shiina*, J. org. Chemistry **21**, 1264 (1956).

13) *L. J. Tyler, L. H. Sommer und F. C. Whitmore*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2877 (1948).  
*L. H. Sommer und L. J. Tyler*, ebenda **76**, 1030 (1954).

## 4. Dialkyläther

Die untersuchten Dialkyläther wurden entweder durch Alkylierung eines *Alkoholats* mit dem erforderlichen *Alkyljodid* oder aus den *Alkoholen* durch saure Katalyse mit *Schwefelsäure* bzw. *Kaliumhydrogensulfat* dargestellt (s. Tab. 9).

Tab. 9. Dargestellte Dialkyläther

-äther	Sdp./Torr	$n_D^{20}$	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten	
				C	H
Methylisopropyl- <sup>14)</sup>	32–33°/760	1.3537			
Diäthyl- (gereinigtes Handelsprodukt)	34.6°/760	1.3556 <sup>a)</sup>			
Äthylisopropyl- <sup>14)</sup>	53–54°/760	1.3650			
Diisopropyl- (Handelsprodukt)	67–68°/760 <sup>14)</sup>	1.3688			
Methyl- tert.-butyl- <sup>15)</sup>	55–56°/760	1.3690			
Äthyl- tert.-butyl- <sup>15)</sup>	72–73°/760	1.3760			
Isopropyl- tert.-butyl- <sup>15)</sup>	86–87°/760	1.3798			
Äthyl- neopentyl- <sup>16)</sup>	90.5–91.0°/760	1.3809			
n-Propyl- neopentyl- <sup>16)</sup>	112–113°/760	1.3886			
Isopropyl- neopentyl- <sup>b)</sup>	98–99°/750	1.3912	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O (130.3)	Ber. 73.87 Gef. 73.59	13.88 13.54
sek.-Butyl- neopentyl- <sup>b)</sup>	129.5–130.5°/750	1.4030	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O (144.3)	Ber. 74.95 Gef. 74.83	13.88 13.90

<sup>a)</sup>  $n_D^{15}$ .

<sup>b)</sup> Darstellung analog dem Äthyl- und n-Propyläther<sup>16)</sup>.

5. [Trimethylsilyl-methyl]-alkyl-äther, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si–CH<sub>2</sub>–O–R

Diese Äther wurden aus kommerziellem *Trimethyl-chlormethyl-silan*, Cl–CH<sub>2</sub>–Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, und dem entsprechenden *Alkoholat* nach *Speier*<sup>17)</sup> dargestellt. Diesem Autor gelang es nicht, die angestrebte Methoxy-, Äthoxy- und n-Butyloxy-Verbindung völlig frei von Trimethyl-chlormethyl-silan zu isolieren. Wir synthetisierten darüber hinaus noch den n-Propyl-, Isopropyl- und sek.-Butyläther. Auch uns gelang es – trotz Einsatz der Gaschromatographie – nicht, völlig reine Präparate zu gewinnen. Die Verbindungen wurden daher nur durch ihr Protonenresonanzspektrum charakterisiert. Einzige Verunreinigung war Trimethyl-chlormethyl-silan.

<sup>14)</sup> G. M. Bennett, J. chem. Soc. [London] **1928**, 1931.

<sup>15)</sup> J. F. Norris und G. W. Rigby, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2095 (1932); M. H. Palomaa, E. J. Salmi und K. Suoja, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 313 (1939).

<sup>16)</sup> F. C. Whitmore, E. L. Wittle und A. H. Popkins, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1589 (1939).

<sup>17)</sup> J. L. Speier, J. Amer. chem. Soc. **70**, 142 (1948).