

Journal of Organometallic Chemistry, 212 (1981) 51–58
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

²⁹Si-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN SUBSTITUIERTEN DISILANEN

G. ENGELHARDT *, R. RADEGLIA,

*Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR,
1199 Berlin-Adlershof (D.D.R.)*

H. KELLING und R. STENDEL

Sektion Chemie der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, 25 Rostock (D.D.R.)

(Eingegangen den 14. November 1980)

Summary

The ²⁹Si chemical shifts $\delta(\text{Si})$ and coupling constants $J(\text{SiSi})$ and $J(\text{SiC})$ for a series of substituted tetra- and penta-methyldisilanes are reported and discussed as well as the corresponding data of di- and poly-silanes from the literature. The substituent effects of $\delta(\text{Si})$ can be explained satisfactorily by a simple quantum-chemical model without consideration of *d*-orbital effects and are mainly affected by the distribution of the σ -electron density at the Si atom under study. The influence of steric interactions on $\delta(\text{Si})$ is investigated in the case of alkoxy-substituted disilanes. A short discussion of the substituent effects on the coupling constants $J(\text{SiSi})$ and $J(\text{SiC})$ is given.

Zusammenfassung

Die ²⁹Si-chemischen Verschiebungen $\delta(\text{Si})$ und Kopplungskonstanten $J(\text{SiSi})$ sowie $J(\text{SiC})$ werden bestimmt und gemeinsam mit Literaturdaten von weiteren Di- und Polysilanen diskutiert. Auf der Grundlage eines einfachen quantenchemischen Modells wird gezeigt, dass die Substituentenabhängigkeit von $\delta(\text{Si})$ im wesentlichen von der σ -Ladungsverteilung am betrachteten Si-Atom bestimmt wird und ohne Berücksichtigung von *d*-Orbitaleffekten zufriedenstellend beschrieben werden kann. Am Beispiel der alkoxy-substituierten Disilane wird der Einfluss sterischer Effekte auf $\delta(\text{Si})$ untersucht. Die Substituentenabhängigkeit der gemessenen Kopplungskonstanten $J(\text{SiSi})$ und $J(\text{SiC})$ wird kurz diskutiert.

Einleitung

Frühere Untersuchungen an substituierten Disilanen [1] führten zu der Schlussfolgerung, dass bei elektronegativen X-Substituenten mit freien Elektronenpaaren bzw. π -Elektronen im $\text{Si}^{\text{A}}-\text{Si}^{\text{B}}-\text{X}$ -Bindungsfragment auftretende ($p(\text{X})-d(\text{Si}^{\text{B}})-d(\text{Si}^{\text{A}})$) π -Rückbindungs- bzw. $p(\text{X})-\sigma(\text{Si}-\text{Si})$ -Konjugationseffekte die Elektronendichte in der $\text{Si}^{\text{A}}-\text{Si}^{\text{B}}$ -Bindung erhöhen können. Derartige Effekte überlagern sich mit der durch elektronegative X-Substituenten hervorgerufenen induktiven Elektronenpolarisierung im σ -Gerüst, die zu einer Abnahme der Elektronendichte in der $\text{Si}-\text{Si}$ -Bindung führen sollte. Da eine getrennte Beobachtung der unterschiedlichen Effekte auf grosse Schwierigkeiten stösst, kann eine detaillierte Beschreibung der Bindungseigenschaften der $\text{Si}-\text{Si}$ -Bindung nur unter Einbeziehung der Ergebnisse möglichst verschiedenartiger experimenteller Methoden erreicht werden. Wir haben deshalb eine grössere Anzahl von substituierten Disilanen mit Hilfe der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht und die erhaltenen Ergebnisse zusammen mit bereits vorliegenden Literaturdaten auf der Grundlage eines früher vorgestellten quantenchemischen Modells zur Interpretation ^{29}Si -chemischer Verschiebungen [2,3] diskutiert.

Messergebnisse

Die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen $\delta(\text{Si})$ und soweit vorliegend die Kopplungskonstanten $J(\text{SiSi})$ und $J(\text{SiC})$ von 1-substituierten Pentamethyldisilanen sind in Tab. 1, von 1,2-disubstituierten Tetramethyldisilanen in Tab. 2, von 1-Chlor-2-alkoxy-tetramethyldisilanen in Tab. 3, von Disilanen des Typs $\text{X}_3\text{Si}-\text{SiX}_3$ in Tab. 4 und für weitere Di- und Polysilane in Tab. 5 und 6 zusammengestellt. Literaturwerte wurden nur insoweit aufgenommen, als sie für die folgende Interpretation der Substituentenabhängigkeit von $\delta(\text{Si})$ von Bedeutung sind. Die $\delta(\text{Si})$ -Werte der Disilanylverbindungen erstrecken sich von +34 bis

TABELLE 1

^{29}Si -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(\text{Si})$ (ppm gegen TMS) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(\text{SiSi})$ (Hz) VON PENTAMETHYLDISILANEN DES TYPES $\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}}\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{X}$

X	$\delta(\text{Si}^{\text{A}})$	$\delta(\text{Si}^{\text{B}})$	$J(\text{SiSi})$	$J(\text{Si}^{\text{A}}\text{C})$	$J(\text{Si}^{\text{B}}\text{C})$	Lit.
OMe	-22.41	+15.68	99.4	43.9	48.0	
OEt	-22.49	+12.98	99.0	43.6	48.0	
OPr-n	-22.74	+12.80				
OPr-i	-22.87	+10.09				
OBu-n	-22.44	+13.12	99.5	44.6	47.7	
OBu-t	-22.67	+3.24	103.0	44.0	47.6	
NMe ₂	-21.75	-0.66	94.6	42.9	45.8	
Me	-19.58	-19.58				9
H	-18.9	-39.1	84.6	44.6	43.8	8
Cl	-18.2	+22.8	94.0	46.2	45.9	8
F	-22.5	+34.0	98.7		47.9	8
Ph	-21.7	-19.3	86.1	44.1	44.8	8
SiMe ₃	-16.1	-48.7	73.2	43.8	37.0	8

TABELLE 2

²⁹Si-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (Si) (ppm gegen TMS) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN J (SiC) (Hz) VON TETRAMETHYLDISILANEN DES TYPUS $XMe_2SiSiMe_2X$

X	δ (Si)	J (SiC)
OMe	+11.70	48.4
OEt	+8.39	
OPr-n	+9.10	48.0
OPr-i	+6.56	48.0
OBu-n	+9.05	48.4
OBu-t	-0.19	47.7
OPh	+12.15	50.5
OAc	+12.08	53.2
Cl	+16.95	49.1
NHet	-9.19	

TABELLE 3

²⁹Si-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (Si) (ppm gegen TMS) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN J (SiSi) SOWIE J (SiC) (Hz) VON TETRAMETHYLCHLORDISILANEN DES TYPUS $ClMe_2SiSiMe_2X$

X	δ (Si ^A)	δ (Si ^B)	J (SiSi)	J (Si ^A C)	J (Si ^B C)
OEt	+9.18	+17.46	109.8	49.1	52.1
OPr-n	+9.30	+17.31	107.0	49.1	51.1
OBu-n	+9.23	+17.27	108.5	47.7	51.3

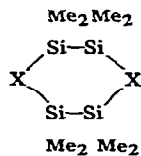
TABELLE 4

²⁹Si-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (Si) (ppm gegen TMS) VON DISILANEN DES TYPUS X_3SiSiX_3

X	δ (Si)	Lit.
H	-104.08	10
F	-73.5	11
Cl	-6.13	12
OMe	-52.5	13

TABELLE 5

²⁹Si-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (Si) (ppm gegen TMS) VON CYCLISCHEN DISILANYL-VERBINDUNGEN DES TYPUS



X	δ (Si)
O	+2.67
S	-5.44
NH	-9.75

TABELLE 6

²⁹Si-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (Si) (ppm gegen TMS) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN J (SiSi) (Hz) VERSCHIEDENER SUBSTITUIERTER DI- UND POLYSILANE

Verbindung	δ (Si ^A)	δ (Si ^B)	J (SiSi)	Lit.
[(MeO) ₂ MeSi] ₂	-7.5			13
(MeO) ₃ Si ^A Si ^B Ph ₃	-45.9	-29.2	160.0	8
Me ₃ Si ^A Si ^B Ph ₃	-18.4	-20.2	86.5	8
Cl ₃ Si ^A Si ^B Cl ₂ F	-2.5	-18.7		11
(Cl ₃ Si ^A) ₂ Si ^B Cl ₂	-3.5	-7.2	186	8
(SiPh ₂) ₅	-34.41			14
(H ₃ Si ^A) ₂ Si ^B H ₂	-97.98	-115.66		10
(H ₃ Si ^A) ₃ Si ^B H	-93.62	-136.26		10
(H ₃ Si ^A) ₄ Si ^B	-89.60	-165.87		10
(Me ₃ Si ^A) ₄ Si ^B	-9.8	-135.5	52.5	8

-166 ppm und umfassen damit nahezu den gesamten Bereich, der für vierfach koordinierte Siliciumverbindungen bisher beobachtet wurde (mit Ausnahme von SiJ₄). Mit Werten von 52 bis 186 Hz zeigen auch die Kopplungskonstanten J (SiSi) eine deutliche Substituentenabhängigkeit, während J (SiC) nur geringe Änderungen aufweist.

Diskussion der Ergebnisse

Die nähere Betrachtung der in dem Tab. 1-6 zusammengestellten δ -Werte ergibt in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen an anderen Klassen von Siliciumverbindungen [2], dass auch für die Disilane keine einfache Korrelation zwischen δ (Si) und der Summe der Elektronegativitätswerte der Substituenten festgestellt werden kann und ebenfalls keine konstanten Verschiebungsinkrements für die verschiedenen Substituenten bestimmt werden können. Dieses Verhalten der ²⁹Si-chemischen Verschiebungen ist verschiedentlich auf das Wirken von d -Orbitaleffekten am Si-Atom aufgrund von ($p-d$)- π -Rückbindungseffekten in der SiX-Bindung zurückgeführt worden [4]. Anhand eines einfachen quantenchemischen Modells konnten wir jedoch an zahlreichen Beispielen zeigen, dass eine qualitative Beschreibung der Substituentenabhängigkeit von δ (Si) in erster Näherung auch ohne Einbeziehung der d -Orbitale am Si-Atom möglich ist [2,3]. Dem Modell liegt die Berechnung von reduzierten paramagnetischen Abschirmungskonstanten σ^* nach Gl. 1 zugrunde,

$$\sigma^* = R_p^* P_u^* \quad (1)$$

wobei R_p^* die Ladungsabhängigkeit des Erwartungswertes des reziproken kubischen Radius der $3p$ -Atomorbitale des Si-Atoms beschreibt und P_u^* durch die $3p$ -Anteile der Bindungsordnungsmatrix bestimmt wird. Bei der Berechnung werden nur σ -Elektronendichten berücksichtigt und ideal tetraedische Bindungswinkel am Si-Atom vorausgesetzt. Die Einzelheiten der Berechnung von σ^* sowie die verwendeten Ausgangsparameter sind in [2,3] beschrieben. σ^* ist dem paramagnetischen Term σ^{para} der Abschirmungskonstanten proportional und kann damit zur theoretischen Beschreibung der Substituentenabhängigkeit von δ (Si) dienen. Zweckmässigerweise wird zum Vergleich der experimentellen

und berechneten Ergebnisse $\delta(\text{Si})$ bzw. σ^* als Funktion der Nettoladung $q(\text{Si})$ am Si-Atom diskutiert, die auf einfache Weise nach Gl. 2 bestimmt werden

$$q(\text{Si}) = 4 - \sum_i h_i \quad (2)$$

kann, wobei h_i die Polaritätsindizes der 4 vom Si ausgehenden σ -Bindungen sind, die aus den Elektronegativitätswerten der Substituenten EN_i und des zentralen Si-Atoms EN_{Si} nach der von Coulson [5] angegebenen Beziehung (Gl. 3) berechnet werden.

$$h_i = 1.0 - 0.16 (\text{EN}_i - \text{EN}_{\text{Si}}) + 0.035 (\text{EN}_i - \text{EN}_{\text{Si}})^2 \quad (3)$$

Zur Prüfung, ob auch für die Disilanylverbindungen der experimentell beobachtete Gang von $\delta(\text{Si})$ durch das theoretische Modell ohne Einbeziehung der $\text{Si}(3d)$ -Orbitale qualitativ richtig beschrieben wird, wurden die reduzierten paramagnetischen Abschirmungskonstanten σ^* für das die Substituenten tragende Si-Atom im Disilanylfragment $\text{Si}^{\text{A}}-\text{Si}^{\text{B}}\text{X}_1\text{X}_2\text{X}_3$ nach [3] berechnet. Der Rechnung wurden 18 verschiedene Kombinationen der Substituenten CH_3 , H, P, Cl, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 , C_6H_5 und SiH_3 bzw. SiMe_3 zugrundegelegt, die einen relativ breiten Bereich der Nettoladungen $q(\text{Si})$ am substituierten Si-Atom umfassen. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Fig. 1 (obere Kurve) den experimentell bestimmten $\delta(\text{Si})$ -Werten (untere Kurve) gegenübergestellt. Der Vergleich beider Kurven zeigt qualitativ eine befriedigende Übereinstimmung: Sowohl σ^* als auch $\delta(\text{Si})$ nimmt mit steigendem $q(\text{Si})$ zunächst weitgehend linear zu, um nach einem Maximum bei $q(\text{Si})$ -Werten um 0.4–0.5 wieder abzunehmen. Analoge Abhängigkeiten wurden für substituierte Monosilane bereits früher festgestellt [2,3] und sind als typisch für die Ladungsabhängigkeit von $\delta(\text{Si})$ zu betrachten.

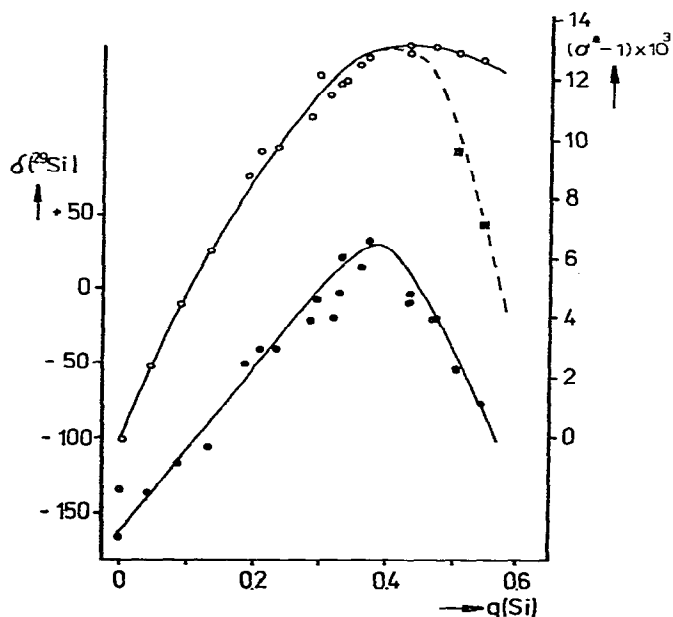


Fig. 1. Ladungsabhängigkeit der reduzierten paramagnetischen Abschirmungskonstanten σ^* und der ^{29}Si -chemischen Verschiebung $\delta(\text{Si})$ (●—● $\delta(\text{Si})$; ○—○ σ^* ; ⊗—⊗ σ^* mit Winkelkorrektur).

Nicht voll befriedigend ist zunächst die Übereinstimmung der Änderung von σ^* und $\delta(\text{Si})$ im Bereich höherer $q(\text{Si})$ -Werte. Für σ^* wird hier eine merklich geringere Abnahme gefunden, als für $\delta(\text{Si})$. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass das betrachtete Si-Atom in Verbindungen mit hoher Nettoladung neben dem zweiten Si-Atom drei stark elektronegative Substituenten (F, Cl, OMe) als Bindungspartner besitzt, sodass dadurch beträchtliche Abweichungen von der Tetraedergeometrie auftreten können. Durch Einführung einer entsprechenden Korrektur können derartige Änderungen der Bindungswinkel bei der Berechnung von σ^* berücksichtigt werden [6]. In Fig. 1 sind als Beispiel die mit Winkelkorrektur erhaltenen σ^* -Werte für $\text{SiSi}(\text{OMe})_3$ und SiSiF_3 angegeben, die deutlich von den ohne Winkelkorrektur bestimmten σ^* -Werten abweichen und zu einer merklichen Verbesserung der Übereinstimmung des Kurvenverlaufs für σ^* und $\delta(\text{Si})$ im Bereich hoher $q(\text{Si})$ -Werte führen (gestrichelte Kurve).

Zusammenfassend ergibt sich, dass die für die Disilanylgruppierung experimentell beobachtete Substituentenabhängigkeit von $\delta(\text{Si})$ auf der Grundlage des verwendeten theoretischen Modells auch ohne Einbeziehung von d -Orbitaleffekten hinreichend gut beschrieben werden kann und sich zwanglos in die entwickelte allgemeine Konzeption zur theoretischen Interpretation der Ladungsdichteabhängigkeit der ^{29}Si -chemischen Verschiebung einordnen lässt. Erneut wird damit bestätigt, dass $\delta(\text{Si})$ in erster Näherung durch die σ -Elektronenverteilung bestimmt wird und mögliche π -Bindungsanteile durch Einbeziehung der $\text{Si}(3d)$ -Orbitale keinen entscheidenden Einfluss auf $\delta(\text{Si})$ haben. Zugleich demonstrieren die an den substituierten Disilanen gewonnenen Ergebnisse in überzeugender Weise die Gültigkeit des verwendeten quantenchemi-

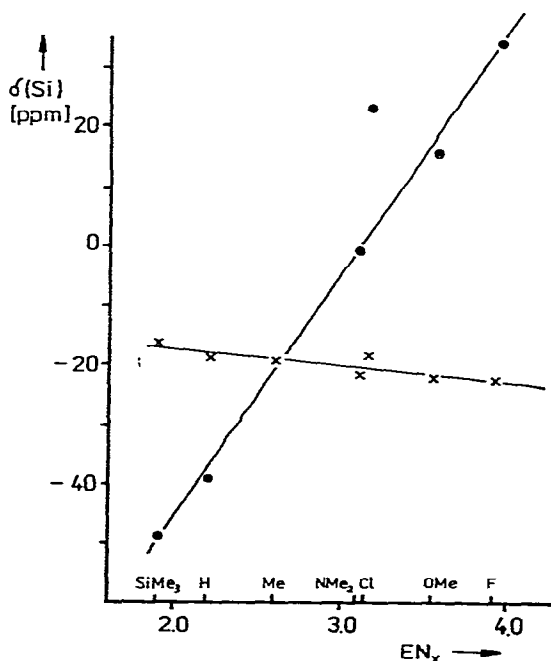


Fig. 2. Abhängigkeit der ^{29}Si -chemischen Verschiebung $\delta(\text{Si})$ von der Elektronegativität der Substituenten EN_x für Pentamethylidisilane $\text{Me}_3\text{Si}^A\text{Si}^B\text{Me}_2\text{X}$ (x $\delta(\text{Si}^A)$; • $\delta(\text{Si}^B)$).

schen Modells sowohl für kleine, als auch für grosse Nettoladungen am Siliciumatom, da sowohl der aufsteigende, als auch der absteigende Ast der $\delta(\text{Si}) = f(q)$ -Parabel in gleicher Weise gut durch die berechneten σ^* -Werte beschrieben wird.

Indirekte Hinweise auf eine Beeinflussung von $\delta(\text{Si})$ durch d -Orbitaleffekte ergeben sich ausserhalb der Grenzen des theoretischen Modelle möglicherweise aus einer empirischen Betrachtung der Abhängigkeit von $\delta(\text{Si})$ der Pentamethyldisilane $\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}}\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{X}$ von der Elektronegativität der Substituenten X, die in Fig. 2 dargestellt ist. Für das substituierte Si-Atom Si^{B} ergibt sich mit Ausnahme von $\text{X} = \text{Cl}$ eine gute lineare Abhängigkeit mit positivem Anstieg ($\delta(\text{Si}^{\text{B}}) = 40.6 \text{ EN}_{\text{X}} - 126.6$; $r = 0.999$), die in Übereinstimmung mit den Aussagen der oben diskutierten theoretischen Betrachtung steht. Für das um eine Bindung weiter vom Substituenten X entfernte Si-Atom Si^{A} wird erwartungsgemäss eine insgesamt merklich kleinere Änderung von $\delta(\text{Si})$ gefunden, die jedoch ebenfalls eine gute lineare Korrelation mit EN_{X} zieht, allerdings mit negativem Anstieg ($\delta(\text{Si}^{\text{A}}) = -3.0 \text{ EN}_{\text{X}} - 11.6$; $r = 0.941$). Berücksichtigt man nur das σ -Bindungssystem, so sollte durch die mit steigender EN_{X} gleichsinnig zunehmende σ -Elektronegativität der $-\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{X}$ -Gruppe für Si^{A} ebenfalls ein positiver Anstieg der Geraden auftreten, da die σ -Nettoladung von Si^{A} in jedem Falle im Bereich des positiven Anstiegs der Parabel von Fig. 1 liegt. Die beobachtete Umkehrung des Anstiegs ist im Rahmen des oben diskutierten theoretischen Modells nicht zu erklären und kann u.U. als Hinweis auf den Einfluss von d -Orbitaleffekten auf $\delta(\text{Si})$ gewertet werden.

Als weiteren Einflussfaktor auf die chemische Verschiebung, der ausserhalb der Grenzen des quantenchemischen Modells liegt, müssen sterische Wechselwirkungen betrachtet werden. Dies kommt besonders deutlich in den $\delta(\text{Si})$ -Werten für alkoxy-substituierte Disilane des Typs $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{OR}$ (s. Tabl. 1) und $\text{Me}_2\text{ORSiSiMe}_2\text{OR}$ (s. Tab. 2) zum Ausdruck, die in Abhängigkeit von der Art des Alkylrestes R deutliche Unterschiede zeigen, welche nicht allein auf elektronische Effekte zurückgeführt werden können. So bleibt $\delta(\text{Si})$ für $\text{R} = \text{Et}$, Pr^{n} und Bu^{n} nahezu konstant, während in der Reihe $\text{R} = \text{Me}$, Et , Pr^{i} , Bu^{t} eine merkliche Verschiebung nach höherem Feld beobachtet wird. Wie frühere Untersuchungen an Trimethylalkoxysilanen [7] zeigten, werden derartige Verschiebungseffekte durch sterische Wechselwirkungen zwischen dem betrachteten Si-Atom und zu diesem γ -ständigen Methylgruppen in *gauche*-Konformation hervorgerufen. In guter Übereinstimmung mit [7] beträgt der Verschiebungsbeitrag pro CH_3 -Gruppe für $\text{R} = \text{Et}$ und $\text{R} = \text{Pr}^{\text{i}}$ ca. -3 ppm, für $\text{R} = \text{Bu}^{\text{t}}$ ca. -4 ppm. Dieser Unterschied ergibt sich aus der Wahrscheinlichkeit des Auftretens der γ -*gauche*-Konformation, die für $\text{R} = \text{Bu}^{\text{t}}$ relativ höher liegt, als für $\text{R} = \text{Et}$ und $\text{R} = \text{Pr}^{\text{i}}$ [7].

Die Substituentenabhängigkeit der Kopplungskonstanten $J(\text{SiSi})$ und $J(\text{SiC})$ wurde bereits von Sharp und Mitarb. [8] diskutiert. Aus der beobachteten linearen Korrelation zwischen $J(\text{SiSi})$ und $J(\text{SiC})$ sowie zwischen $J(\text{SiSi})$ und der Summe der Substituentenelektronegativitäten wurde gefolgert, dass $J(\text{SiSi})$ wie auch $J(\text{SiC})$ vom Fermi-Kontaktterm und damit vom s -Charakter der Si-Si-Bindungsorbitale bestimmt wird. Die von uns gemessenen Kopplungskonstanten passen sich gut in dieses Konzept ein. Der für Disilane mit hoher Substituentenelektronegativität gefundene starke Anstieg von $J(\text{SiSi})$ kann als indirekte

Bestätigung der durch die unsymmetrische Verteilung des s-Charakters bedingten Abweichung der Bindungswinkel von der Tetraedersymmetrie gewertet werden, die bei der theoretischen Interpretation der ^{29}Si -chemischen Verschiebungen diskutiert wurde.

Experimentelles

Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mit einem FT-NMR-Spektrometer vom Typ JEOL PS-100/PFT-100/NICOLET 1085 bei ν_0 19.87 MHz mit ^{19}F -lock (CF_3COOH -Kapillare) und Protonenrauschentkopplung (Gated Noise Decoupling zur Unterdrückung des NOE) an den reinen Flüssigkeiten bzw. konzentrierten CCl_4 -Lösungen der Proben aufgenommen. Zur Verkürzung der Relaxationszeiten T_1 wurde in einigen Fällen $\text{Cr}(\text{acac})_3$ als Relaxationsreagens zugegeben, die dabei auftretenden geringen Signalverschiebungen wurden korrigiert. Die Pulsbreiten lagen i.a. bei $20 \mu\text{s}$ ($\approx 90^\circ$ Flipwinkel), der Pulsabstand bei 30 s für Proben ohne und 5 s mit Zusatz von $\text{Cr}(\text{acac})_3$. Die Sweepweite betrug 1500 Hz, der Speicherumfang für das Fourier-Spektrum 8 bzw. 16 K, wobei für den FID 4 bzw. 8 K eingesetzt und vor der Transformation 4 bzw. 8 K freier Speicherblock zugefügt wurden ("zero filling"). Während für die Bestimmung von $\delta(\text{Si})$ i.a. ca. 10-50 scans ausreichen, mussten für die Messung von $J(\text{SiSi})$ und $J(\text{SiC})$ ca. 500–1000 scans akkumuliert werden, um ein ausreichendes Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten. Die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen $\delta(\text{Si})$ wurden gegen $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ ($\delta(\text{TMS})$ 6.78 ppm) bestimmt, das in einer getrennten Probe vermessen wurde, und auf TMS als Standard umgerechnet. Über die Herstellung der Substanzen wird an anderer Stelle berichtet [15].

Literatur

- 1 E. Hengge, Fortschr. chem. Forsch., 51 (1974) 1; H. Kelling, P. Voss, R. Stendel und E. Popovski, Z. Anorg. Allg. Chem., in Vorbereitung.
- 2 G. Engelhardt, R. Radeglia, H. Jancke, E. Lippmaa und E. Mägi, Org. Magn. Resonance, 5 (1973) 561.
- 3 R. Radeglia, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 256 (1975) 453.
- 4 J. Schraml und J.M. Bellama in Determination of Organic Structures by Physical Methods, Vol. 6, Chap. 4, Academic Press, New York 1976 und dort zitierte Literatur.
- 5 C.A. Coulson, Die Chemische Bindung, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart, 1969, S. 133.
- 6 R. Wolff und R. Radeglia, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 257 (1976) 181.
- 7 G. Engelhardt und J. Schraml, Org. Magn. Resonance, 9 (1977) 239.
- 8 K.G. Sharp, P.A. Sutor, E.A. Williams, J.D. Cargioli, T.C. Farrar und K. Ishibitsu, J. Amer. Chem. Soc., 48 (1976) 1977.
- 9 R.L. Scholl, G.E. Maciel und W.K. Musker, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 6376.
- 10 J. Hahn, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 282.
- 11 R.B. Johannesen, F.E. Brinckmann und T.D. Coyle, J. Phys. Chem., 72 (1968) 660.
- 12 H.C. Marsmann, W. Raml und E. Hengge, Mh. Chemie, 110 (1979) 1295.
- 13 B.K. Hunter und L.W. Reeves, Can. J. Chem., 46 (1968) 1399.
- 14 D. Kovar, K. Utvary und E. Hengge, Mh. Chemie, 110 (1979) 1295.
- 15 R. Stendel, Dissertation Wilhelm-Pieck-Universität Rostock (DDR), 1980.