

Journal of Organometallic Chemistry, 354 (1988) 23–29
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

²⁹Si-NMR-spektroskopische Untersuchungen an funktionalisierten Siloxanen

H. Jancke *,

*Akademie der Wissenschaften der D.D.R., Zentralinstitut für Physikalische Chemie, Rudower Chaussee 6,
1199 Berlin (D.D.R.)*

J. Schulz, E. Popowski und H. Kelling

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Buchbinderstraße 9, 2500 Rostock (D.D.R.)

(Eingegangen den 7. April 1988)

Abstract

The ²⁹Si NMR chemical shifts of some linear and branched siloxanes of the type R¹R²R³SiX (R¹, R², R³ = Me, Me₃SiO, Me₃SiOSiMe₂O, (Me₃SiO)₂MeSiO, (Me₃SiO)₃SiO; X = H, Cl, OH, OEt) have been determined and are discussed with regard to their dependence on the nature of the substituents X and the siloxane network. The different siloxane units show characteristic shift ranges. Within these ranges there are further shift differences which are caused by the neighbouring group effect.

Zusammenfassung

Die ²⁹Si-NMR-chemischen Verschiebungen einer größeren Anzahl von linearen und verzweigten Siloxanen des Typs R¹R²R³SiX (R¹, R², R³ = Me, Me₃SiO, Me₃SiOSiMe₂O, (Me₃SiO)₂MeSiO, (Me₃SiO)₃SiO; X = H, Cl, OH, OEt) wurden bestimmt und hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von den Substituenten X und dem Siloxangerüst diskutiert. Für die verschiedenen Baugruppen wurden charakteristische Bereiche gefunden. Innerhalb dieser Bereiche konnten Änderungen der chemischen Verschiebung durch den Einfluß der Nachbargruppen nachgewiesen werden.

Einführung

Seit Einführung der ²⁹Si-NMR-Spektroskopie in das analytische Instrumentarium der siliciumorganischen Chemie wurde vielfach der große Wert dieser Methode zur Charakterisierung von Verbindungen mit SiOSi-Baugruppen nachgewiesen. Dies

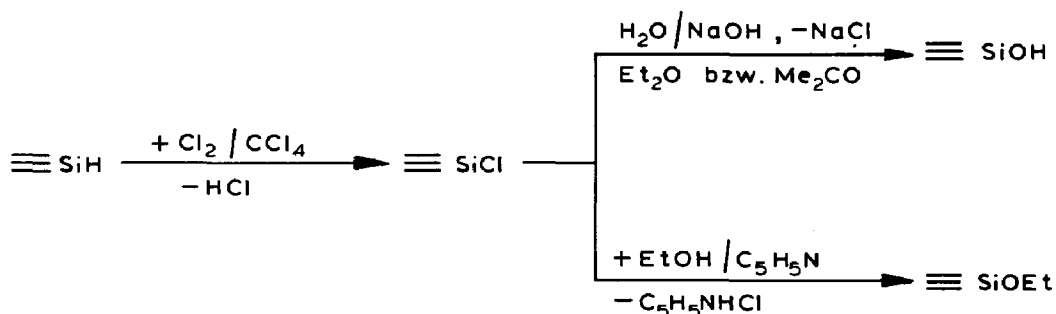
betrifft insbesondere Untersuchungen an oligomeren und polymeren Silikonölen [1,2] sowie Silikonharzen [3] aber auch zur Anionenstruktur löslicher Silikate [4,5].

Die hohe Aussagekraft für strukturchemische Fragestellungen beruht einerseits auf der Trennung der Signalbereiche im ^{29}Si -NMR-Spektrum für die funktionellen Gruppen des Siloxangerüsts, wodurch eine Baugruppenanalyse meist zweifelsfrei möglich wird, und andererseits auf der hohen Empfindlichkeit der ^{29}Si -chemischen Verschiebung gegenüber strukturellen Änderungen auch an entfernteren Baugruppen, so daß Sequenzanalysen [2,6] und Erkenntnisse zur Stereochemie abgeleitet werden können [3].

Die Theorie zur chemischen Verschiebung des ^{29}Si -Atoms auf quantenchemischer Grundlage [7] belegt die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des Si-Atoms von der Nettoladung. Danach wird durch elektronegative Substitution bei einer geringen Nettoladung am Si-Atom eine Signalverschiebung zu tiefem Feld hervorgerufen und bei hoher Nettoladung zu hohem Feld. So liegen die δ -Werte von M-Gruppen ($\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$) bei etwa +7 ppm, von D-Gruppen ($\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}_{1/2})_2$) bei ca. -22 ppm, von T-Gruppen ($\text{MeSi}(\text{O}_{1/2})_3$) bei -65 ppm und Q-Gruppen ($\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$) bei ca. -107 ppm. In der vorliegenden Arbeit soll die ^{29}Si -chemische Verschiebung dieser Gruppen in hochverzweigten Strukturen untersucht werden, wie sie beim gezielten Aufbau hochmolekularer vernetzter Siloxane auftreten.

Experimentelles

Chlorsiloxane, Siloxysilanoole und Ethoxysiloxane wurden aus den Hydridsiloxanen nach folgendem Schema synthetisiert [8-10] (s. Schema 1).



Schema 1

Die Substanzen wurden mit der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie und durch Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Kapillargaschromatographie charakterisiert [11].

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer JNM PS 100/PFT 100 (JEOL) bei 19.87 MHz für ^{29}Si , 100 MHz für ^1H (Inverse-gated-Entkopplung) und 94.1 MHz für ^{19}F (Lock). Als Standard fanden M_2 und D_4 Verwendung. Die Verbindungen wurden, soweit es sich um Flüssigkeiten handelt, in Substanz vermessen, Feststoffe wurden als 50%ige Lösungen in CCl_4 untersucht. Die δ -Werte für die SiH-Gruppen sind i.a. auf 0.1 ppm, alle anderen Werte auf 0.05 ppm genau. Vergleiche von Verschiebungswerten verschiedener Verbindungen werden durch Einflüsse von Lösungsmittel- oder Konzentrationseffekten beeinträchtigt, die Werte von Signalen einer Verbindung sind nur durch die Punktauflösung des Rechners (0.01 ppm) bestimmt.

Meßergebnisse und Diskussion

Die experimentellen Daten der untersuchten Verbindungen sind den Tabellen 1–4 zu entnehmen. Für eine verallgemeinernde Betrachtung charakteristischer Trends werden die δ -Werte ausgewählter Substanzsysteme bzw. einzelner Baugruppen im folgenden einander gegenübergestellt.

1. Einfluß von X auf die chemischen Verschiebungen des Siloxangerüstes

Die δ -Effekte der Substituenten X auf ein Si-Atom werden ganz wesentlich von den anderen Substituenten an diesem Si-Atom bestimmt. Für die $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ -Verbindungen und M^{X} -Gruppen folgen die δ -Werte dem Gang der σ^* -Konstanten nach Rühlmann [12] (Cl: 2.73; H: 0.94; OH: 0.81; OEt: 0.70), (vgl. 2/23/41). Für die Baugruppen mit hoher Sauerstofffunktionalität des Si-Atoms folgt die Verschie-

Tabelle 1

²⁹Si-NMR-chemische Verschiebungen der Hydridsilane bzw. Siloxane

Nr. Verbindung	M,D,T,Q- Nomenklatur	$\delta(\text{Si})$ (ppm)				
		SiH	M	D	T	Q
1 Me_3SiH^a		-18.5				
		-16.34				
		-15.5				
2 $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{H}$	MM^{H}	-7.45	8.96			
3 $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$	MDM^{H}	-7.07	7.65	-19.34		
4 $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{-OSiMe}_2\text{H}$	$\text{MD}^1\text{D}^2\text{M}^{\text{H}}$	-6.96	7.44	-20.08(1)		
				-21.28(2)		
5 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSiOSiMe}_2\text{H}$	$\text{M}_2\text{TM}^{\text{H}}$	-11.92	7.87		-63.42	
6 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSiH}$	$\text{M}_2\text{D}^{\text{H}}$	-37.01	7.20			
7 $(\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{O})_2\text{MeSiH}$	$(\text{MD})_2\text{D}^{\text{H}}$	-38.20	7.20	-20.71		
8 $[(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSiO}]_2\text{MeSiH}$	$(\text{M}_2\text{T})_2\text{D}^{\text{H}}$	-38.51	7.57		-65.05	
9 $[(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiO}]_2\text{MeSiH}$	$(\text{M}_3\text{Q})_2\text{D}^{\text{H}}$	-36.74	9.42			-105.16
10 $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiH}$	$\text{M}_3\text{T}^{\text{H}}$	-83.0	8.89			
11 $(\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{O})_3\text{SiH}$	$(\text{MD})_3\text{T}^{\text{H}}$	-85.5	7.61	-20.7		
12 $[(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSiO}]_3\text{SiH}$	$(\text{M}_2\text{T})_3\text{T}^{\text{H}}$	-87.5	7.66		-65.81	
13 $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiOSi}(\text{OSiMe}_3)_2\text{H}$	$\text{M}_3^1\text{QM}_2^2\text{T}^{\text{H}}$	-84.3	8.97(1)			-106.7
			9.3(2)			
14 $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiOSi}(\text{OSiMe}_3)_2\text{-OSi}(\text{OSiMe}_3)_2\text{H}$	$\text{M}_3^1\text{Q}^1\text{M}_2^2$ $\text{Q}^2\text{M}_3^2\text{T}^{\text{H}}$	-84.8	8.62(1)			-106.5(1)
			9.14(2)			-107.5(2)
			9.25(3)			
15 $[(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiO}]_2$ $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SiH}$	$(\text{M}_3^1\text{Q})_2\text{M}^2\text{T}^{\text{H}}$	-85.6	8.8(1)			-106.7
			9.2(2)			
16 $[(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiO}]_3\text{SiH}$	$(\text{M}_3\text{Q})_3\text{T}^{\text{H}}$	-87.0	8.6			-107.1
17 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSi-OSi}(\text{OSiMe}_3)_2\text{H}$	$\text{M}_2^1\text{TM}_2^2\text{T}^{\text{H}}$	-84.0	9.52(1)		-65.40	
			9.87(2)			
18 $[(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSiO}]_2$ $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SiH}$	$(\text{M}_2^1\text{T})_2\text{M}^2\text{T}^{\text{H}}$	-85.4	8.35(1)		-65.14	
			10.11(2)			
19 $(\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})_3$ SiH	$(\text{MD}^1\text{D}^2)_3\text{T}^{\text{H}}$	-86.1	6.95	-21.51(1)		
				-21.01(2)		
20 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSiOSiMe}_2\text{O})_3\text{SiH}$	$(\text{M}_2\text{TD})_3\text{T}^{\text{H}}$	-85.4	7.72	-21.01	-65.01	
21 $[(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiOSiMe}_2\text{O}]_3\text{SiH}$	$(\text{M}_3\text{QD})_3\text{T}^{\text{H}}$	-85.8	8.46	-20.84		-105.92

^a Zitiert in Lit. 13.

Tabelle 2

²⁹Si-NMR-chemische Verschiebungen der Chlorsilane bzw. -siloxane

Nr.	Verbindung	M,D,T,Q- Nomenklatur	SiCl	$\delta(\text{Si})$ (ppm)			
				M	D	T	Q
22	Me ₃ SiCl ^a	-	35.5				
			30.5				
			29.5				
			29.9				
23	Me ₃ SiOSiMe ₂ Cl	MM ^{Cl}	3.82	12.03			
24	(Me ₃ SiO) ₂ MeSiOSiMe ₂ Cl	M ₂ TM ^{Cl}	3.28	8.72	-64.1		
25	(Me ₃ SiO) ₃ SiOSiMe ₂ Cl	M ₃ QM ^{Cl}	4.20	9.94		-105.52	
26	(Me ₃ SiO) ₂ MeSiCl	M ₂ D ^{Cl}	-45.32	10.66			
27	(Me ₃ SiOSiMe ₂ O) ₂ MeSiCl	(MD) ₂ D ^{Cl}	-46.60	8.0	-19.71		
28	[(Me ₃ SiO) ₂ MeSiO] ₂ MeSiCl	(M ₂ T) ₂ D ^{Cl}	-47.30	8.22		-65.59	
29	(Me ₃ SiO) ₃ SiCl	M ₃ T ^{Cl}	-91.20	11.37			
30	[(Me ₃ SiO) ₂ MeSiO] ₃ SiCl	(M ₂ T) ₃ T ^{Cl}	-96.78	8.20		-65.99	
31	(Me ₃ SiO) ₃ SiOSi(OSiMe ₃) ₂ Cl	M ₃ QM ₂ T ^{Cl}	-93.10	9.33(1)		-107.68	
				12.03(2)			
32	(Me ₃ SiO) ₃ SiOSi(OSiMe ₃) ₂ - OSi(OSiMe ₃) ₂ Cl	M ₃ Q ¹ M ₂ Q ² M ₂ T ^{Cl}	-93.21	8.68(1)		-107.2(1)	
				9.59(2)		-110.05(2)	
				11.99(3)			
33	[(Me ₃ SiO) ₃ SiO] ₂ - (Me ₃ SiO)SiCl	(M ₃ Q) ₂ M ² T ^{Cl}	-95.03	9.33(1)		-107.68	
				12.36(2)			
34	[(Me ₃ SiO) ₃ SiO] ₃ SiCl	(M ₃ Q) ₃ T ^{Cl}	-97.48	9.14		-108.47	

^a Zitiert in Lit. 13.

bung der Reihenfolge H < Cl < OH < OEt in Richtung zu hohem Feld (10/29/35/47). Die Substituentenwirkung von X über die SiOSi-Brücken auf die Nachbargruppen klingt sehr schnell ab. Am Beispiel der Verbindungsreihen M₃QM₂QM₂T^X (14, 32, 37, 51) und (M₃Q)₂MT^X (15, 33, 38, 52) wird das deutlich.

2. Änderung der Funktionalität der SiX-Gruppe

Starke Substituenteneffekte erfahren die X-substituierten Si-Atome durch Variation ihrer Sauerstofffunktionalität von M^X über D^X zu T^X. Diese Änderungen

Tabelle 3

²⁹Si-NMR-chemische Verschiebungen der Siloxysilanole

Nr.	Verbindung	M,D,T,Q- Nomenklatur	$\delta(\text{Si})$ (ppm)		
			Si(OH)	M	Q
35	(Me ₃ SiO) ₃ SiOH	M ₃ T ^{OH}	-96.58	8.88	
36	(Me ₃ SiO) ₃ SiOSi(OSiMe ₃) ₂ OH	M ₃ QM ₂ T ^{OH}	-98.52	8.88(1)	-106.88
				9.36(2)	
37	(Me ₃ SiO) ₃ SiOSi(OSiMe ₃) ₂ - OSi(OSiMe ₃) ₂ OH	M ₃ QM ₂ QM ₂ T ^{OH}	-98.15	9.96	-106.99
38	[(Me ₃ SiO) ₃ SiO] ₂ (Me ₃ SiO)SiOH	(M ₃ Q) ₂ M ² T ^{OH}	-99.97	8.92(1)	-106.88
				9.06(2)	
39	[(Me ₃ SiO) ₃ SiO] ₃ SiOH	(M ₃ Q) ₃ T ^{OH}	-101.6	8.77	-107.17

Tabelle 4

²⁹Si-NMR-chemische Verschiebungen der Ethoxysilane bzw. -siloxane

Nr.	Verbindung	M,D,T,Q- Nomenklatur	Si(OEt)	δ(Si) (ppm)			
				M	D	T	Q
40	Me ₃ SiOEt	–	14.81				
41	Me ₃ SiOSiMe ₂ OEt	MM ^{OEt}	–13.74	6.81			
42	Me ₃ SiOSiMe ₂ OSi- Me ₂ OEt	MDM ^{OEt}	–14.24	6.83	–21.88		
43	Me ₃ SiOSiMe ₂ OSi- Me ₂ OSiMe ₂ OEt	MD ¹ D ² M ^{OEt}	–14.17	6.87	–22.01(1) –22.57(2)		
44	(Me ₃ SiO) ₂ MeSiOEt	M ₂ D ^{OEt}	–57.65	7.0			
45	(Me ₃ SiOSiMe ₂ O) ₂ - MeSiOEt	(MD) ₂ D ^{OEt}	–59.62	7.03	–20.68		
46	[(Me ₃ SiO) ₂ MeSiO] ₂ - MeSiOEt	(M ₂ T) ₂ D ^{OEt}	–60.46	7.37		–65.90	
47	(Me ₃ SiO) ₃ SiOEt	M ₃ T ^{OEt}	–98.65	8.70			
48	(Me ₃ SiOSiMe ₂ O) ₃ - SiOEt	(MD) ₃ T ^{OEt}	–102.19	7.13	–21.08		
49	[(Me ₃ SiO) ₂ MeSiO] ₃ - SiOEt	(M ₂ T) ₃ T ^{OEt}	–104.32	7.64		–65.99	
50	(Me ₃ SiO) ₃ SiOSi- (OSiMe ₃) ₂ OEt	M ₃ ¹ QM ₂ ² T ^{OEt}	–100.84	8.59(1) 9.07(2)			–106.79
51	(Me ₃ SiO) ₃ SiOSi- (OSiMe ₃) ₂ - OSi(OSiMe ₃) ₂ OEt	M ₃ ¹ Q ¹ M ₂ ² Q ² M ₂ ³ T ^{OEt}	–101.11	8.40(1) 8.77(2) 8.94(3)			–107.33(1) –109.53(2)
52	[(Me ₃ SiO) ₃ SiO] ₂ - (Me ₃ SiO)SiOEt	(M ₃ Q) ₂ M ² T ^{OEt}	–103.2	8.51(1) 9.25(2)			–107.5
53	[(Me ₃ SiO) ₃ SiO] ₃ - SiOEt	(M ₃ Q) ₃ T ^{OEt}	–105.9	8.27			–107.6

können zwischen 30 und 50 ppm betragen und sind in der angegebenen Reihenfolge zu hohem Feld gerichtet (2/6/10; 3/7/11; 5/8/12; 23/26/29; 24/28/30; 41/44/47; 42/45/48). Wenn diese Stufen auch nicht additiv verlaufen, so sind die Schritte doch groß genug, daß sich zusammen mit den unter 1. aufgeführten Substitutionseffekten charakteristische Verschiebungsbereiche für die untersuchten SiX-Gruppen ergeben, wie Tab. 5 ausweist.

Da die Verbindungen in aufeinander aufbauenden Synthesestufen hergestellt wurden, konnten so eventuell auftretende Verunreinigungen mit Restanteilen unumgesetzter Verarbeitungsstufen i.a. sicher erkannt werden. Überschneidungen ergeben sich nur für die T^{OEt}- und T^{OH}- und ggf. auch für die Q-Gruppen.

Tabelle 5

Verschiebungsbereiche ²⁹Si für SiX-Einheiten (ppm gegen δ(TMS) = 0)

Baugruppe	X = H	X = Cl	X = OH	X = OEt	X = CH ₃
Me ₃ SiX	–20 ... –15	30 ... 35		15	0
M ^X	–7 ... –12	3 ... 4	–	–13 ... –14	6 ... 12
D ^X	–36 ... –39	–45 ... –48	–	–58 ... –60	–19 ... –23
T ^X	–83 ... –88	–91 ... –98	–97 ... –102	–96 ... –106	–63 ... –66

Tabelle 6

²⁹Si-NMR-chemische Verschiebungen verzweigter Siloxane mit T^X-Zentrum

Baugruppe	X = H	X = Cl	X = OH	X = OEt
M-T ^X -M M	-83.00	-91.20	-96.58	-98.65
M-Q-T ^X -M M M	-84.14	-93.14	-98.52	-100.84
M-Q-T ^X -Q-M M M M	-85.76	-95.03	-99.97	-103.20
M-Q-T ^X -Q-M M M MQM M	-86.95	-97.36	-101.60	-105.90

3. Änderung der Sauerstofffunktionalität von Nachbargruppen

Bei konstanter Zahl von Siloxanbindungen an einem zentralen Si-Atom werden bei Änderung der Funktionalität der Nachbar-Si-Einheiten geringe, aber z.T. signifikante Verschiebungseffekte hervorgerufen. Im Falle von M^X- und D^X-Gruppen liegen die Effekte im Bereich von etwa 1 ppm (26/27/28; 44/45/46), wobei für X = H die Effekte keinem systematischen Gang folgen. Am eindeutigsten können die Substituenteneffekte bei Austausch von M- gegen Q-Gruppen am T^X-Zentrum abgelesen werden. (Tab. 6)

Stets erfolgt bei Zunahme der Zahl von Q-Einheiten die Verschiebung zu hohem Feld, die Beträge liegen zwischen 1 und 3 ppm. Die Konstanz der Substitutionschritte drückt sich in den folgenden Korrelationsgleichungen aus:

$$X = H: \quad \delta = -1.9\sum\sigma^* - 80.63 \quad r = 0.999 \quad s \pm 0.03$$

$$X = Cl: \quad \delta = -2.96\sum\sigma^* - 87.36 \quad r = 0.998 \quad s \pm 0.17$$

$$X = OH: \quad \delta = -2.35\sum\sigma^* - 93.74 \quad r = 0.998 \quad s \pm 0.12$$

$$X = OEt: \quad \delta = -3.94\sum\sigma^* - 93.39 \quad r = 0.989 \quad s \pm 0.52$$

Auch bei der Erhöhung der Si-Funktionalität am übernächsten Nachbarn, d.h., bei Kettenverlängerung, werden noch Substituenteneffekte von ca. 0.3 ppm beobachtet, die für M^X-Gruppen zu tiefem Feld (2/3/4) und für T^X-Gruppen zu hohem Feld gerichtet sind (13/14; 31/32; 50/51).

Durch die Wirkung von Verzweigung bzw. Vernetzung werden innerhalb komplexer Strukturen Signalaufspaltungen beobachtet, die zur Strukturzuordnung dienen können. Im vorliegenden Fall reiner Modellverbindungen konnte die Signalzuordnung ggf. durch den Vergleich relativer Signalintensitäten unterstützt werden. Die Unterschiede in den einzelnen Positionen sind kaum systematisch zu erfassen. Es muß angenommen werden, daß die peripheren Baugruppen stärker inter- und intramolekularen Wechselwirkungen unterliegen. Immerhin geht aus dem bisher vorliegenden Material hervor, daß "innere" Q-Gruppen bei etwa -109 ppm liegen und damit um ca. 2 ppm hochfeldverschoben gegen die "äußeren" Q-Gruppen bei ca. -107 ppm. Auch die M-Gruppen unterscheiden sich sinngemäß, so daß sich die Möglichkeit abzeichnet, in polymeren Strukturen die Kettenlänge zu bestimmen.

Literatur

- 1 R.K. Harris und M.L. Robins, *Polymer*, 19 (1978) 1123.
- 2 G. Engelhardt und H. Jancke, *Polym. Bull.*, 5 (1981) 577.
- 3 H. Jancke, G. Engelhardt und H. Große-Ruyken, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 139.
- 4 D. Hoebbel, G. Garzó, G. Engelhardt, H. Jancke, P. Franke und W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 424 (1976) 115.
- 5 R.K. Harris und R.H. Newman, *Org. Magn. Reson.*, 9 (1977) 426.
- 6 H. Jancke, G. Engelhardt, H. Kriegsmann und F. Keller, *Plaste und Kautschuk*, 26 (1979) 612.
- 7 G. Engelhardt, R. Radeglia, H. Jancke, E. Lippmaa und M. Mägi, *Org. Magn. Reson.*, 5 (1973) 561.
- 8 E. Popowski, N. Holst und H. Kelling, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 494 (1982) 166.
- 9 E. Popowski, J. Schulz und H. Jancke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 547 (1987) 100.
- 10 E. Popowski, J. Schulz, H. Jancke, K. Feist und H. Kelling, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 558 (1988) 206.
- 11 T. Reiher, D. Hoebbel, J. Schulz und E. Popowski, *J. Chromatogr.*, 360 (1986) 33.
- 12 U. Scheim, H. Große-Ruyken, K. Rühlmann und A. Porzel, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 27.
- 13 H. Marsmann in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 17, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1981.