

## Über die Reaktion des käfigartigen Kieselsäurederivats $[(\text{CH}_3)_2\text{HSi}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ mit ungesättigten organischen Verbindungen

I. PITSCH\*, D. HOEBBEL, H. JANCKE und W. HILLER

Berlin-Adlershof, Zentralinstitut für Anorganische Chemie, Zentralinstitut für Physikalische Chemie und Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften

**Inhaltsübersicht.**  $^{29}\text{Si}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen zeigen, daß das Doppelvierring-kieselsäurederivat  $[(\text{CH}_3)_2\text{HSi}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$  mit seinen acht  $\text{HSi}\equiv$  Gruppen pro Molekül Additionsreaktionen mit den einfach ungesättigten Verbindungen Vinylcyclohexen, Allylglycidylether, Methacrylsäuremethylester, Octadecen-1 und Styren eingeht. Die Addition erfolgt überwiegend entgegen der Markovnikov-Regel.

Als Reaktionsprodukte werden meist ölarartige, in organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindungen der Formeln  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ,  $[\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ,

$[\text{CH}_3\text{OOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ,  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$  und  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$  bzw.  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$

erhalten, die durch die chemischen Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale charakterisiert werden.

### Reaction of the Cage-like Silicic Acid Derivative $[(\text{CH}_3)_2\text{HSi}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ with Unsaturated Organic Compounds

**Abstract.** By  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$ , and  $^{13}\text{C}$  NMR investigations were shown that the eight  $\text{HSi}\equiv$  groups of the double four-ring silicic acid derivative  $[(\text{CH}_3)_2\text{HSi}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$  react with the following unsaturated compounds: vinylcyclohexene, allyl glycidyl ether, methyl methacrylate, octadecene-1, and styrene. The resulting oily products are soluble in organic solvents. The compounds were characterized by the chemical shifts of the  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$ , and  $^{13}\text{C}$  NMR signals. Their formulae are  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ,  $[\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ,  $[\text{CH}_3\text{OOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ,

$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$  and  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ , and  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ , respectively. Mainly the addition reactions do not follow the Markovnikov rule.

**Key words:** Organic silicic acid derivatives — cage-like structures — hydrosilylation — n.m.r. spectroscopy

Über die Herstellung und Konstitution des käfigartig aufgebauten Doppelvierring-(D4R)-Kieselsäureesters der Formel  $[(\text{CH}_3)_2\text{HSi}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ , im folgenden mit  $\text{Q}_8\text{M}^{\text{H}}$  bezeichnet<sup>1)</sup>, wurde vor kurzem berichtet [1]. Der Bau dieser acht funktionelle  $\text{HSi}\equiv$  Gruppen enthaltene Verbindung ist in Abb. 1 wiedergegeben. Ziel der Arbeit war es, die Reaktion der H-dimethylsilylierten Kieselsäure mit einfach ungesättigten organischen

<sup>1)</sup> Q steht für  $\text{Si}(\text{O}_{0,5})_4$  und  $\text{M}^{\text{H}}$  für  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{0,5}$



## 2. $^{29}\text{Si}$ -, $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte

In den Tab. 1 bis 3 sind die Resultate der  $^{29}\text{Si}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der in  $\text{CDCl}_3$  gelösten Reaktionsprodukte zusammengefaßt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in den Tabellen nur der Teil der Bindungen im Reaktionsprodukt angegeben, der für die Diskussion der Ergebnisse erforderlich ist.

Wird  $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$  mit Vinylcyclohexen umgesetzt, so sind im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts 1 zwei etwa intensitätsgleiche Signale zu erkennen, die den unter-

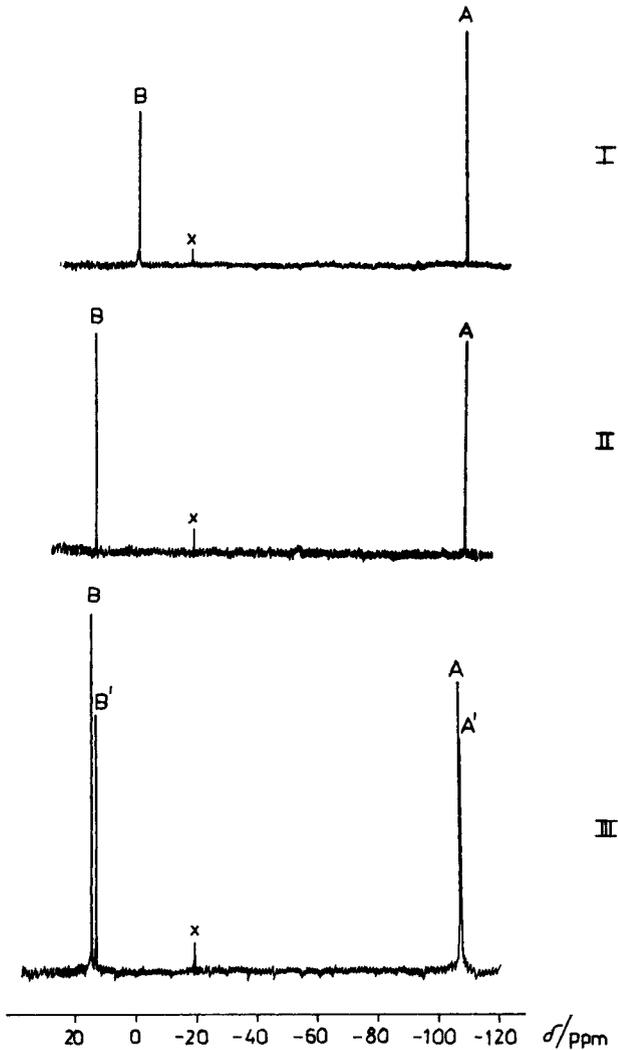


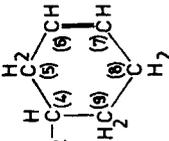
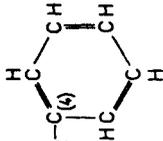
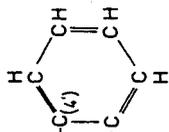
Abb. 2  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Lösungsspektren des  $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$  (I) und der Additionsprodukte mit Vinylcyclohexen (II) bzw. Styren (III); x =  $\text{D}_4$ -Standard



Tabelle 2 Ergebnisse der  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen von  $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ -Additionsprodukten

| Nr. | Reaktionsprodukt<br>(Ausschnitt)   | Chemische Verschiebung $\delta/\text{ppm}$ |      |      |      |      |      |      |      |
|-----|--|--|------|------|------|------|------|------|------|
|     |  | a  | b    | c    | d    | e    | f    | g    |      |
| 1   | $\begin{array}{c} \text{e} \\ \text{H} \\ \text{C} \\ \text{H}_2 \\ \text{C} \\ \text{H} \\ \text{C} \\ \text{H}_2 \\ \text{C} \\ \text{H} \\ \text{H}_2 \\ \text{f} \end{array}$ $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{a} \\ \text{b} \\ \text{c} \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{H} \\ \text{C} \\ \text{H} \\ \text{C} \\ \text{H} \\ \text{C} \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{C} \\ \text{H} \\ \text{C} \\ \text{H} \\ \text{C} \\ \text{H}_2 \\ \text{f} \end{array}$ | 0,10                                       | 0,56 | 1,30 | 1,67 | 1,99 | 3,27 | 3,01 | 5,60 |
| 2   | $\equiv\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$  | 0,04                                       | 0,50 | 1,51 | 3,33 | 3,27 | 3,57 | 3,01 | 2,48 |
| 3   | $\equiv\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$   | 0,12                                       | 0,89 | 2,56 | 1,15 | 3,60 |      |      | 2,67 |
| 4   | $\equiv\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$   | 0,07                                       | 0,52 | 1,21 | 0,84 |      |      |      |      |
| 5   | $\equiv\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  | 0,08                                       | 0,90 | 2,61 | 7,08 |      |      |      |      |
|     | $\equiv\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  | 0,00                                       | 2,18 | 1,33 | 7,08 |      |      |      |      |

Tabelle 3 Ergebnisse der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen von  $\text{Q}_8\text{M}_8\text{H}_8$ -Additionsprodukten

| Nr. | Reaktionsprodukt<br>(Ausschnitt)   | Chemische Verschiebung $\delta/\text{ppm}$ |       |       |        |   |        |        |       |       |
|-----|--|--|-------|-------|--------|---|--------|--------|-------|-------|
|     |  | 1  | 2     | 3     | 4      | 5   | 6      | 7      | 8     | 9     |
| 1   | $\text{—Si—O—Si}(\text{CH}_3)_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}$ <br>$(1)$ $(2)$ $(3)$ $(4)$ $(5)$ $(6)$ $(7)$ | -0,48                                      | 14,56 | 25,32 | 36,28  | 31,57   | 126,90 | 126,61 | 28,44 | 29,55 |
|     | $\text{—Si—O—Si}(\text{CH}_3)_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}$ <br>$(1)$ $(2)$ $(3)$ $(4)$                   | -0,41                                      | 19,59 | 28,95 | 144,18 | 6 Einzelsignale im Bereich 124,48 — 128,91<br>der C-Atome des Phenylrings |        |        |       |       |
| 5   | $\text{—Si—O—Si}(\text{CH}_3)_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—C}$ <br>$(1)$ $(2)$ $(3)$ $(4)$                    | -1,85                                      | 30,73 | 14,09 | 144,59 | Ein Signal bei 3,00 ppm, bisher nicht zugeordnet                          |        |        |       |       |
|     |  | 1'   | 2'    | 3'    | 4'     |   |        |        |       |       |

schiedlich gebundenen Si-Atomen A und B zugeordnet werden (Tab. 1, Nr. 1; Abb. 2, II). Das schmale Einzelsignal A im Resonanzbereich der Kieselsäuregerüst-Si-Atome ( $Q^4$ ) bei  $\delta = -109,55$  ppm weist darauf hin, daß nur ein Typ chemisch äquivalenter Si-Atome vorliegt. Da die chemische Verschiebung des Signals A mit dem Signal für die  $Q^4$ -Baugruppen der Ausgangsverbindung  $Q_8M_8^H$  (Abb. 2, I) vergleichbar ist, wird davon ausgegangen, daß die D4R-Kieselsäurestruktur im Reaktionsprodukt erhalten blieb. Das ebenfalls schmale Einzelsignal B bei  $\delta = +12,38$  ppm wird den Si-Atomen der  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv$  Gruppen des Additionsproduktes zugeordnet.

Im Spektrum der Probe 1 (Abb. 2, II) ist das Signal der  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2-$  Gruppen der Ausgangsverbindung  $Q_8M_8^H$  bei  $\delta = -2,08$  ppm (Abb. 2, I) nicht mehr nachzuweisen, so daß von einer vollständigen Reaktion der  $\text{HSi}\equiv$  Gruppen mit Vinylcyclohexen auszugehen ist. Gestützt wird diese Aussage durch die Abwesenheit des  $\text{HSi}\equiv$  Protonensignals um  $\delta = 4,7$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts 1. Im Spektrum werden neben dem Signal a für die  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$  Protonen bei  $\delta = 0,1$  ppm (Tab. 2, Nr. 1) fünf weitere Signale b—g für die im Additionsprodukt auftretenden unterschiedlich gebundenen Protonen beobachtet. Der Nachweis des Signals b bei  $\delta = 0,56$  ppm spricht für eine Addition unter Ausbildung von  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$  Bindungen entgegen der Regel von Markovnikov. Durch das Signal 2 im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Tab. 3, Nr. 1) bei  $\delta = 14,56$  ppm wird diese Aussage gestützt.

Auch die Signale 1 sowie 3—9 sind in Übereinstimmung mit einer Reaktion entgegen der Regel von Markovnikov. Zusätzliche Signale kleiner Intensität ( $< 6\%$ ) im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum deuten darauf hin, daß ein geringer Anteil im Reaktionsprodukt nach der Regel von Markovnikov reagiert haben könnte, was aber im  $^{29}\text{Si}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht nachzuweisen ist.

Die quantitative Auswertung der NMR-Spektren bestätigt die vollständige Reaktion des Vinylcyclohexens mit allen acht  $\text{HSi}\equiv$  Gruppen des  $Q_8H_8^H$  bei Erhalt des D4R-Kieselsäuregerüsts. Die Konstitution des Additionsprodukts 1 der Formel  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$  ist in Abb. 3, R = R<sup>1</sup> angegeben.

In den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Additionsprodukte 2—4 (Tab. 1), die durch Umsatz des  $Q_8M_8^H$  mit Allylglycidylether, Methacrylsäuremethylester bzw. Octadecen-1 erhalten wurden, ist im  $Q^4$ -Resonanzbereich bei  $\delta$  etwa  $-109$  ppm jeweils nur ein vergleichsweise schmales Signal A enthalten. Dieses Signal wird wieder den Si-Atomen des D4R-Kieselsäuregerüsts zugeordnet. Das zweite Signal B mit  $\delta$  etwa  $+12$  ppm wird durch die Si-Atome der  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv$  Brücken in den Additionsprodukten verursacht. Bei keinem der Reaktionsprodukte wurden im  $^{29}\text{Si}$ - oder im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Signale von  $\text{HSi}\equiv$  Gruppen der Ausgangsverbindung  $Q_8M_8^H$  nachgewiesen. Die Protonensignale a ( $\delta = 0,04$ — $0,12$  ppm) und b ( $\delta = 0,50$ — $0,89$  ppm) sowie die übrigen Signale c—g im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Tab. 2, Nr. 2—4) entsprechen in Anzahl, Lage und Intensität den zu erwartenden Protonensignalen der Reaktionsprodukte, deren Bildung entgegen der Markovnikov-Regel erfolgte. Da die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren hinsichtlich des Reaktionsablaufs keine Unterschiede zu Probe 1 aufwiesen, wurde auf eine  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Proben 2—4 verzichtet. Wie beim Reaktionsprodukt 1 kam es auch bei den Proben 2—4 zu einer vollständigen Reaktion des  $Q_8M_8^H$  mit Allyl-

glycidylether, Methacrylsäuremethylester bzw. Octadecen-1 unter Bildung der Verbindungen

$[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ,  $[\text{CH}_3\text{OOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$  und  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ , deren Konstitution in Abb. 3;  $\text{R} = \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  wiedergegeben ist.

Abweichend von den bisher diskutierten  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Proben 1—4 weist das Spektrum des Reaktionsprodukts 5 aus  $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$  und Styren eine durch Signalaufspaltung größere Anzahl von Signalen auf. Es wird jeweils ein Signalpaar im  $\text{Q}^4$ -Resonanzbereich und im Resonanzbereich der Si-Atome der  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv$  Gruppen (Abb. 2, III; Tab. 1, Nr. 5) beobachtet. Bei den dicht benachbarten Signalen A ( $\delta = -109,30$  ppm) und A' ( $\delta = -109,58$  ppm) der Si-Atome des Kieselsäurerüsts wird davon ausgegangen, daß auf Grund der geringen Verschiebungsdifferenz beider Signale wie bei den vorher diskutierten Fällen die D4R-Kieselsäurestruktur erhalten blieb, aber die acht Si-Atome des D4R-Kieselsäurerüsts nicht äquivalent sind. Es wird angenommen, daß als Resultat der parallel ablaufenden Reaktionen entsprechend den Bindungstypen I und II die Aufspaltung durch die zwei unterschiedlichen Liganden an den Si-Atomen des Kieselsäurerüsts verursacht wird.

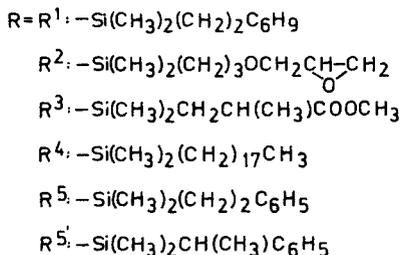
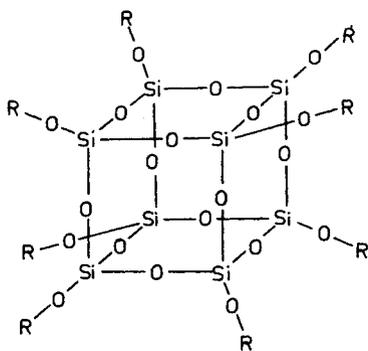


Abb. 3 Konstitutionsschema der  $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ -Additionsprodukte

Gestützt wird diese Annahme durch die Signale B ( $\delta = +11,86$  ppm) und B' ( $\delta = +9,98$  ppm) der beiden unterschiedlichen Si-Atome in den  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$  bzw.  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$  Brücken. Da im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Probe 5 keine HSi $\equiv$  Signale nachzuweisen sind, liegt auch hier eine vollständige Addition vor.

Analog den Signalaufspaltungen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Probe 5 (Tab. 2, Nr. 5) zwei dicht benachbarte Einzelsignale a ( $\delta = 0,08$  ppm) und a' ( $\delta = 0,00$  ppm) zu beobachten. Diese Signale werden den Methylprotonen der  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$  bzw.  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{}$  Gruppen in den Reaktionsprodukten, die entgegen und entsprechend der Regel von Markovnikov gebildet wurden, zugeordnet. In Tab. 2, Nr. 5 sind die Protonensignale b—d bzw. b'—d' für die Additionsprodukte der beiden Verknüpfungsmöglichkeiten I und II angegeben. Die Ergebnisse der  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Tab. 3, Nr. 5) bestätigen den parallelen Ablauf von Additionsreaktionen entsprechend den Bindungstypen I und II. Aus den Intensitätsverhältnissen der Signale a, a' bzw. b, b' des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (Tab. 2, Nr. 5) ist abzuschätzen, daß die Addition zu etwa 60% entgegen der Markovnikov-Regel erfolgte. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit der quantitativen Auswertung der Signale B und B' des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrums. Den Reaktionsprodukten kommen somit die Formeln  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$  und  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$  zu. Da wahrscheinlich beide Typen der Bindungsbildung am gleichen D4R-Kieselsäuremolekül erfolgen, beschreiben diese Formeln nur Grenzfälle. Die Konstitution dieser Grenzfälle ist in Abb. 3; R = R<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup> wiedergegeben.

### 3. Zusammenfassung

Die  $^{29}\text{Si}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen zeigten, daß alle acht HSi $\equiv$  Gruppen des D4R-Kieselsäureesters  $[(\text{CH}_3)_2\text{HSi}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$  mit den verwendeten ungesättigten Verbindungen unterschiedlichen Aufbaus unter Erhalt der D4R-Kieselsäurestruktur reagieren. Damit konnte kein signifikanter Einfluß der unterschiedlichen Größe der Liganden auf den Umsatzgrad des  $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$  beobachtet werden.

Die Addition von  $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$  an Vinylcyclohexen, Allylglycidylether, Methacrylsäuremethylester und Octadecen-1 erfolgt entgegen der Regel von Markovnikov. Die Untersuchung des Styren-Additionsprodukts ergab, daß die Reaktion nur zu etwa 60% entgegen der Regel von Markovnikov abgelaufen ist, so daß beide Bindungen des Typs I und II nebeneinander vorliegen.

### 4. Experimentelles

a) Herstellung der Kieselsäureadditionsprodukte. Die in der Arbeit vorgestellten Additionsprodukte wurden unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen erhalten, so daß im folgenden nur die Herstellung eines Produkts am Beispiel der Addition von  $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$  an Octadecen-1 beschrieben wird. Zu einer 10%igen Lösung der Verbindung  $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$  in Toluol (212,6 mg; 0,209 mM) werden  $1,7 \cdot 10^{-5}$  mM Platin in Form der Hexachloroplatinsäure gegeben. Diesem Gemisch werden 421,8 mg (1,67 mM) Octadecen-1 zugefügt. Anschließend wird die Mischung ca. 4 h auf 90—100 °C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird ein ölarziges, in organischen Lösungsmitteln lösliches Produkt erhalten.

b)  $^{29}\text{Si}$ -NMR. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer vom Typ MSL 400 (Bruker) unter folgenden Meßbedingungen registriert: Meßfrequenz 79,48 MHz,  $^1\text{H}$ -Entkopplungsfre-

quenz 400,13 MHz, Sweepweite 200 ppm, Pulswinkel  $90^\circ$  (17,5  $\mu$ s), Pulsabstand 10 s. Zur Verkürzung der Relaxationszeit wurde den in  $\text{CDCl}_3$  gelösten Proben etwa 12 mg/ml  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  zugesetzt. Die Verschiebungen sind auf internes Octamethylcyclotetrasiloxan ( $\delta = -19,71$  ppm) geeicht.

c)  $^1\text{H}$ -NMR. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit einem 80 MHz-Spektrometer BS 587 A der Firma Tesla aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde  $\text{CDCl}_3$  benutzt, das gleichzeitig als interner Standard ( $\delta = 7,2$  ppm) diente. Die Lösungskonzentration betrug 5%.

d)  $^{13}\text{C}$ -NMR. Die  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden mit einem 300 MHz-Spektrometer Gemini 300 der Firma Varian aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde  $\text{CDCl}_3$  verwendet, das ebenfalls als interner Standard (77 ppm) diente.

Die Autoren danken Frau K. Nadolski für die Durchführung analytischer Arbeiten.

## Literatur

[1] HOEBBEL, D.; PITTSCH, I.; GRIMMER, A. R.; JANCKE, H.; HILLER, W.; HARRIS, R. K.: Z. Chem. **29** (1989) 260.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. September 1990.

Anschr. d. Verf.: Dipl.-Chem. I. PITTSCH u. Dr. D. HOEBBEL, Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW  
Rudower Chaussee 5, O-1199 Berlin-Adlershof

Dr. H. JANCKE, Zentralinst. f. Physik. Chemie d. AdW

Dr. W. HILLER, Zentralinst. f. Org. Chemie d. AdW  
Bundesrepublik Deutschland