

Synthese, Aufbau und Eigenschaften käfigartiger vinyl- und allylsilylierter Kieselsäuren

D. HOEBBEL*, I. PITSCH, T. REIHER, W. HILLER, H. JANCKE und D. MÜLLER

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

Professor Lothar Kolditz zum 60. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht. Durch Umsatz des Tetramethylammoniumsilicats $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 69\text{H}_2\text{O}$ mit Vinyl-dimethylchlorosilan (**I**) bzw. Divinyltetramethyldisiloxan oder Allyldimethylchlorosilan wurden der Vinyl-dimethylsilylkieselsäureester $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ und Allyldimethylsilylkieselsäureester $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ erhalten. Mit Hilfe der Gaschromatographie, Massenspektroskopie sowie ^1H - und ^{29}Si -NMR wurden die Verbindungen charakterisiert und eine käfigartig aufgebaute Doppelvierring-(D4R)-Struktur des Kieselsäuregerüsts nachgewiesen, an deren 8 terminalen O-Atomen des Kieselsäuregerüsts Vinyl-dimethylsilyl- bzw. Allyldimethylsilylgruppen gebunden sind. Durch Silylierung mit **I** und Trimethylchlorosilan sind in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Vinyl-dimethylsilyltrimethylsilyl-D4R-Kieselsäureester mit einer mittleren Anzahl ungesättigter Gruppen <8 herzustellen.

Synthesis, Constitution and Properties of Cage-like Vinyl- and Allylsilylated Silicic Acids

Abstract. By silylation of tetramethylammonium silicate $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 69\text{H}_2\text{O}$ with vinyl-dimethylchlorosilane (**I**) and divinyltetramethyldisiloxane, respectively, or allyldimethylchlorosilane there were synthesized the crystalline silicic esters $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ and $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$. By means of gas chromatography, mass spectrometry, ^1H and ^{29}Si NMR the two compounds were identified to be cage-like double four-ring-(D4R)-silicic esters containing eight vinyl-dimethylsilyl- or allyldimethylsilyl groups. Silylation with a mixture of **I** and trimethylchlorosilane yields in dependence on the ratio of silanes vinyl-dimethylsilyltrimethylsilyl D4R silicic esters with average numbers of unsaturated groups <8 .

Trimethylsilylester oligomerer Doppelringkieselsäuren mit käfigartigem Aufbau sind seit einigen Jahren bekannt [1, 2]. Mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse wurden der Aufbau des Doppeldreiring-(D3R-)Kieselsäureesters $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_6\text{Si}_6\text{O}_{15}$ [3], des Doppelvierring-(D4R-)Kieselsäureesters $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ [4] und des Doppelfünfring-(D5R-)Kieselsäureesters $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{25}$ [5] aufgeklärt. Diese Kieselsäurederivate sind in organischen Lösungsmitteln löslich und im neutralen Medium stabil gegenüber Bindungsspaltungen. Im allgemeinen gehen die trimethylsilylierten Kieselsäurederivate keine weiteren Reaktionen ein.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, definierte D4R-Kieselsäurederivate mit reaktionsfähigen Vinyl- und Allylgruppen herzustellen und zu charakterisieren, die in der Lage sind, mit geeigneten funktionellen Gruppen organischer Verbindungen weitere Reaktionen einzugehen. Ausgehend von wäßrigen Kieselsäurelösungen sind bisher nur Kieselsäurederivate mit ungesättigten Gruppen bekannt, die durch Silylierung wenig definierter polymerer Kieselsäurelösungen mit Allyldimethylchlorsilan erhalten wurden [6, 7].

1. Synthese

Als Ausgangssubstanz für die Herstellung von Kieselsäurederivaten mit ungesättigten funktionellen Gruppen wurde das Tetramethylammonium-Doppelvierringsilicat $[N(CH_3)_4]_8Si_8O_{20} \cdot 69 H_2O$ [8] verwendet. Es ist auch möglich, andere lösliche Silicate mit D4R-Konstitution, z. B. Alkylalkanolammoniumsilicate [9] oder Kupfer- bzw. Cobaltethylendiaminsilicate [10, 11] einzusetzen.

Als Silylierungsreagenzien für das D4R-Silicat wurden wahlweise die folgenden Silane bzw. Disiloxane mit ungesättigten Gruppen verwendet: Vinyltrimethylchlorsilan, Allyldimethylchlorsilan und Divinyldimethylchlorsilan. Für die nachfolgend beschriebene Mischsilylierung wurden den ungesättigten Silanen bzw. dem Disiloxan in definierten Molverhältnissen Trimethylchlorsilan bzw. Hexamethyldisiloxan zugesetzt.

Die Silylierung des Doppelvierringsilicats erfolgte nach 3 Varianten:

a) Nach dem Verfahren von LENTZ [12], indem das Silicat unter Rühren zu einem Silylierungsgemisch aus halbkonzentrierter Salzsäure, Isopropanol und Divinyldimethylchlorsilan gegeben wurde. Bei der Mischsilylierung wurde ein Teil des Disiloxans durch Hexamethyldisiloxan ersetzt. Das molare Disiloxan zu Silicat (SiO_2)-Verhältnis betrug 11:1.

b) Nach der Variante von TAMÁS und Mitarb. [13], indem das Silicat zu einer Lösung aus Dimethylformamid, Halogensilan und entsprechendem Disiloxan hinzugefügt wurde. Das molare Halogensilan/Disiloxan zu Silicat (SiO_2)-Verhältnis betrug 50:1.

c) Nach einem modifizierten Silylierungsverfahren, bei dem das Silicat zu einer Mischung aus Dimethylformamid, Heptan und Halogensilan gegeben wurde. Das molare Halogensilan zu Silicat (SiO_2)-Verhältnis betrug 50:1.

Die Vinyltrimethylsilylierung des D4R-Silicats erfolgte nach allen 3 Varianten und führte zu identischen Reaktionsprodukten. Die Allyldimethylsilylierung wurde nach der Variante c durchgeführt. Weitere Einzelheiten über die Silylierung sind im experimentellen Teil angegeben. Als Reaktionsprodukte wurden jeweils kristalline Substanzen erhalten, die in organischen Lösungsmitteln, wie z. B. in CCl_4 und Toluol, löslich sind.

2. Charakterisierung der Vinyl- und Allyldimethylsilyl-D4R-Kieselsäurederivate

Die Untersuchung der Eigenschaften und des Aufbaus der Kieselsäurederivate erfolgte mit Hilfe der Elementaranalyse, der Kapillargaschromatographie, der Massenspektroskopie sowie der ^{29}Si - und 1H -NMR-Spektroskopie. Die Analyseergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Über die Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalyse der Vinylverbindung wird in [14] berichtet.

Tabelle 1 Analysendaten des $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ und $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si})_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$

Kieselsäure-derivat	Kurzbezeichnung	C/H-Gehalt [%]	Relative Retention ^{a)} (GC)	Molmasse [g · Mol ⁻¹]
Vinyldimethylsilylierte Kieselsäure	$\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$	31,35/5,95 ber. 31,3/5,9	1,40	1224 ber. 1224
Allyldimethylsilylierte Kieselsäure	$\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{A}}$	36,12/6,80 ber. 35,93/6,59	2,05	1336 ber. 1336

Kieselsäure-derivat	Kurzbezeichnung	²⁹ Si-NMR, Lösung ^{b)} [ppm]		²⁹ Si-NMR, Festkörper ^{b)} [ppm]		¹ H-NMR, Lösung ^{b)} [ppm]
		M	Q	M	Q	
Vinyldimethylsilylierte Kieselsäure	$\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$	-0,11(1)	-109,78(1)	-0,05(1)	-108,9(0,45) -109,6(0,45)	0,14(2) Si-CH ₃ 5,69-6,10(1) -CH=; CH ₂ =
Allyldimethylsilylierte Kieselsäure	$\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{A}}$	8,97(1)	-109,83(1)	8,70(1)	-109,41(0,85)	0,1 (6) Si-CH ₃ 1,56 1,58 (2) Si-CH ₂ - 4,80 4,82 (2) -C=CH ₂ 4,86 5,68-5,77(1) =CH

^{a)} Relative Retention = $\frac{\text{Standard } (\text{C}_{14}) - X}{\text{C}_{14} - \text{Q}_8\text{M}_8}$; ($\text{Q}_8\text{M}_8 = 1,0$)

^{b)} Relative Intensität in Klammern

a) Vinyldimethylsilyl-Kieselsäureester

Die Untersuchung des Kieselsäurederivats mit der Kapillargaschromatographie ergab im Gaschromatogramm nur einen Peak, der auf einen molekular-einheitlichen Aufbau der Verbindung hinweist. Die relative Retention (s. Tab. 1) betrug 1,40 und liegt damit deutlich höher als die der vollständig trimethylsilylierten D4R-Kieselsäure $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ (Q_8M_8), die definitionsgemäß einen Wert von 1,0 aufweist.

Die Molmasse der vinyldimethylsilylierten Kieselsäure wurde massenspektroskopisch bestimmt. Im Bereich der hohen Massenzahlen wurde der intensivitätsstärkste Peak mit $m/e = 1209$ ermittelt, der entsprechend [14, 15] dem $\text{M}-\text{CH}_3$ -Peak zuzuordnen ist. Daraus errechnet sich die Molmasse der Verbindungen zu 1224 g/Mol. Dieser Wert stimmt mit der für eine vollständig vinyldimethyl-

silylierte Doppelvierringkieselsäure der Formel $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ berechneten Molmasse überein. Die Lage der Signale des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung (aufgenommen bei 400 MHz in CDCl_3) und ihr integrales Verhältnis entspricht den unterschiedlich gebundenen Protonen der Vinyl dimethylsilylgruppen des Kieselsäureesters (Tab. 1). Das ^{29}Si -NMR-Spektrum des in CDCl_3 gelösten Kieselsäureesters zeigt zwei Signale gleicher Intensität (Tab. 1), die Si-Atomen in den Siloxygruppen (M) bzw. im Kieselsäuregerüst (Q) zuzuordnen sind. Das Auftreten nur jeweils eines Signals im Bereich der M- und Q-Baugruppen weist auf chemisch äquivalente Si-Atome in den Silylgruppen bzw. im Kieselsäuregerüst hin.

Der Wert der chemischen Verschiebung der Si-Atome im Q-Bereich ($-109,78$ ppm) spricht dafür, daß jedes SiO_4 -Tetraeder jeweils 4 Si—O—Si-Bindungen zu benachbarten Si-Atomen eingeht, wobei an einem benachbarten Si-Atom die organische Gruppe gebunden sein muß. Dieses Resultat befindet sich ebenfalls in Übereinstimmung mit der Konstitution einer vollständig vinyl dimethylsilylierten D4R-Kieselsäure. Abb. 1.

Entsprechend den in der Siliconchemie verwendeten Abkürzungen wird dieses Kieselsäurederivat im folgenden $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ bezeichnet.

Im Unterschied zum ^{29}Si -NMR-Spektrum der Lösung zeigt das Festkörperspektrum des $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ im Resonanzbereich der Q—Si-Atome zwei Signale im Intensitätsverhältnis von 1:1 (Tab. 1). Dieses Ergebnis zeigt, daß die chemisch äquivalenten Si-Atome des Kieselsäuregerüsts im kristallinen Zustand aufgrund einer verschiedenen Bindungsgeometrie kristallographisch nicht mehr identisch sind. Aus dem Verhältnis der Signalintensitäten ist zu entnehmen, daß von den 8 SiO_4 -Tetraedern des Kieselsäuregerüsts jeweils nur 4 kristallographisch äquivalent sind. Einzelheiten über die röntgenographisch ermittelten Strukturdaten der Verbindung werden in [14] mitgeteilt.

b) Allyldimethylsilyl-Kieselsäureester

Das durch Silylierung des Tetramethylammoniumsilicates mit Allyldimethylchlorsilan nach der Variante c erhaltene kristalline Reaktionsprodukt zeigt im Kapillargaschromatogramm einen Peak mit der relativen Retention von 2,05. Entsprechend der zunehmenden Molmasse in der Reihe der Verbindungen $\text{Q}_8\text{M}_8 - \text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ —allylsilylierte Kieselsäure weist letztere die größte relative Retentionszeit auf.

Die massenspektroskopisch bestimmte Molmasse der allylsilylierten Kieselsäure beträgt 1336 g/Mol und stimmt genau mit der einer vollständig allyldimethylsilylierten D4R-Kieselsäure überein.

Die Anzahl und die Lage der Signale in den ^{29}Si -NMR-Lösungs- und Festkörperspektren (Tab. 1) bestätigen in Übereinstimmung mit den vorher beschriebenen Spektren der vinyl dimethylsilylierten Kieselsäure auch für die allyldimethylsilylierte Kieselsäure die Konstitution einer vollständig silylierten Doppel-

vierringkieselsäure der Formel $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$. ($\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{A}}$; in Abb. 1 R: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}-$).

Ein Vergleich der unter identischen Bedingungen aufgenommenen ^{29}Si -NMR-Spektren der $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ - und $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{A}}$ -Lösungen zeigt, daß die Verlängerung der Kohlenstoffkette in der Silylgruppe um 1 C-Atom im Bereich der M-Si-Atome zu einer Verschiebungsdifferenz von 9,1 ppm führt, während im Bereich der Si-Atome des Kieselsäurerüsts nur ein geringer Einfluß auf die chemische Verschiebung nachzuweisen ist.

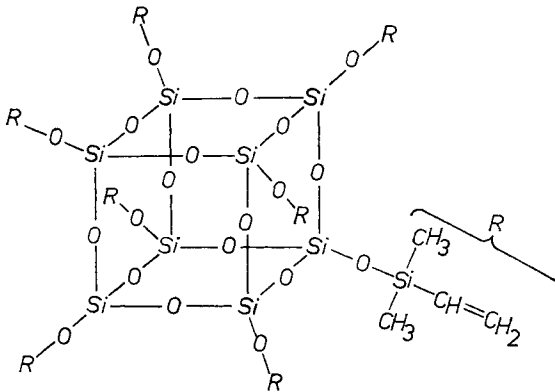


Abb. 1 Konstitutionsschema der vinyldimethylsilylierten D4R-Kieselsäure $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$

Im Unterschied zum ^{29}Si -NMR-Festkörperspektrum des $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ zeigt das Spektrum des $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{A}}$ nur ein, in bezug auf das M-Signal (Halbwertsbreite 16 Hz) jedoch verbreitertes Signal (127 Hz) im Bereich der Q-Baugruppen. Die Signalbreite weist darauf hin, daß Unterschiede bezüglich der Bindungsgeometrie der 8 SiO_4 -Tetraeder des Kieselsäurerüsts bestehen. Diese Unterschiede sind jedoch nicht so ausgeprägt wie beim $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{V}}$ oder Q_8M_8 [16], bei denen im Spektrum 2 bzw. 4 gut aufgelöste Signale nachzuweisen sind.

Das ^1H -NMR-Spektrum des in CDCl_3 gelösten $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{A}}$ zeigt 4 Signalgruppen (Tab. 1), deren Lage und Intensitätsverhältnis den unterschiedlich gebundenen Protonen der Allyldimethylsilylgruppen des $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{A}}$ entsprechen.

3. Gemischte Vinyldimethylsilyl-Trimethylsilyl-Doppelvierringkieselsäureester

Mit den folgenden Untersuchungen wurde geprüft, ob der relativ große Anteil ungesättigter Gruppen in der Molekel des D4R-Kieselsäurederivats durch Mischsilylierung mit dem ungesättigten Silan und Trimethylchlorsilan zu verringern und auf bestimmte Gehalte einzustellen ist. Am Beispiel des vinyldimethylsilylierten Kieselsäurederivats wird auf die Untersuchungen näher eingegangen. Wird das Tetramethylammoniumsilicat nach der Variante c mit einem Gemisch aus Trimethylchlorsilan und Vinyldimethylchlorsilan im Molverhältnis von 1:1

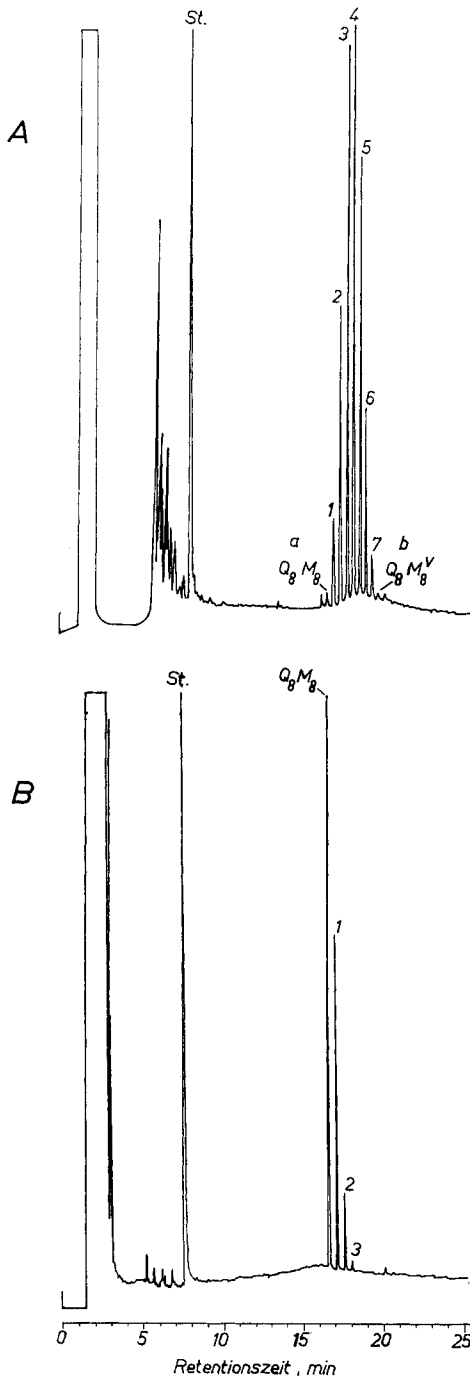


Abb. 2 Kapillargaschromatogramme vinyltrimethyl-trimethylsilylierter D4R-Kieselsäuren.
 A. Molares $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}:\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ -Verhältnis im Silylierungsgemisch 1:1
 B. 10:1 (Erläuterungen der Peaks s. Text, St.: C_{14} -Standard)

umgesetzt und das Reaktionsprodukt kapillargaschromatographisch untersucht, so zeigt sich im Chromatogramm eine Gruppe von 9 dicht benachbarten Peaks (Abb. 2A). Mit Hilfe von Eichsubstanzen konnte der Peak a der vollständig trimethylsilylierten D4R-Kieselsäure Q_8M_8 und der Peak b der vollständig vinyl-dimethylsilylierten Kieselsäure $Q_8M_8^V$ zugeordnet werden. Zwischen den Peaks a und b sind in gleichmäßigen Abständen 7 Peaks angeordnet, die den 7 möglichen gemischtsilylierten D4R-Kieselsäurespezies $Q_8M_7M^V$ (Peak 1) bis $Q_8MM_7^V$ (7) zugeordnet werden. Unter der Voraussetzung, daß die beiden verwendeten Halogensilane eine vergleichbare Silylierungsgeschwindigkeit der Kieselsäure aufweisen, sollte bei dem eingesetzten Molverhältnis der Silane von 1:1 das Maximum der Verteilung bei der Verbindung $Q_8M_4M_4^V$ (4) liegen, was durch das Gaschromatogramm bestätigt wird.

Verändert man das Molverhältnis der beiden Silane $(CH_3)_3SiCl$ und $CH_2=CH(CH_3)_2SiCl$ im Silylierungsgemisch auf 10:1, so sind im Gaschromatogramm im wesentlichen nur noch 3 Peaks nachzuweisen, die dem vollständig trimethylsilylierten Q_8M_8 (49 Flächen %) und den gemischtsilylierten Verbindungen $Q_8M_7M^V$ (25%) und $Q_8M_6M_2^V$ (7%) zuzuordnen sind (Abb. 2B). Erwartungsgemäß verschiebt sich bei dem Molverhältnis 10:1 die Verteilung der Kieselsäurederivate in Richtung der wenig oder nicht vinyl-dimethylsilylierten D4R-Kieselsäurederivate.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts (10:1-Ansatz) zeigt im Resonanzbereich der M-Baugruppen zwei Signale, und zwar bei $\delta = 11,87$ ppm ($(CH_3)_3Si-$) und $\delta =$ etwa 0 ppm ($CH_2=CH(CH_3)_2Si-$) in einem Intensitätsverhältnis von 12,7:1. Die quantitative Auswertung des 1H -NMR-Spektrums der gleichen Substanz ergab ein molares $(CH_3)_3Si-/CH_2=CH(CH_3)_2Si$ -Verhältnis von 11,2:1. Beide NMR-Untersuchungen zeigen, daß das zur Silylierung des D4R-Silicats eingesetzte molare 10:1-Verhältnis der Silane etwa auch im Reaktionsprodukt nachzuweisen ist. Dieses Ergebnis ist ein Indiz für eine etwa vergleichbare Silylierungsgeschwindigkeit der beiden Silane.

Ergänzende Untersuchungen zeigten, daß eine Mischsilylierung des D4R-Silicats auch nach der Silylierungsvariante a mit einem Gemisch der beiden Disiloxane $[CH_2=CH(CH_3)_2Si]_2O$ und $[(CH_3)_3Si]_2O$ möglich ist.

Zusammenfassend ergibt sich, daß durch Silylierung des Tetramethylammonium-Doppelvierringsilicats mit Vinyl-dimethyl- bzw. Allyldimethyl-chlorsilan reine Doppelvierringkieselsäureester der Formeln $[CH_2=CH(CH_3)_2Si]_8Si_8O_{20}$ und $[CH_2=CH-CH_2(CH_3)_2Si]_8Si_8O_{20}$ herzustellen sind.

Durch Mischsilylierung mit den ungesättigten Halogensilanen und Trimethyl-chlorsilan ist die Anzahl der ungesättigten Gruppen des D4R-Kieselsäureesters auf Werte kleiner 8 einzustellen. Die Mischsilylierung führt jedoch unter den beschriebenen Versuchsbedingungen zu keinem molekulareinheitlichen Produkt, sondern zu einer Verteilung gemischtsilylierter D4R-Kieselsäureester, die durch das Verhältnis der beiden Halogensilane im Silylierungsgemisch bestimmt wird.

4. Experimentelles

a) Herstellung der Kieselsäureester

$Q_8M_8^V$ (Variante a): 50 g (0,168 Mol) gemörsertes Tetramethylammoniumsilicat werden in kleinen Portionen unter Rühren zu einem auf 30°C temperierten Gemisch aus 250 ml Divinyltetramethyldisiloxan (**II**) (1,09 Mol), 375 ml Isopropanol (4,91 Mol), 190 ml konzentrierter Salzsäure und 67 ml dest. Wasser gegeben. Nach 20 min Rühren wird die Mischung auf 2°C abgekühlt und mit 800 ml Eiswasser versetzt. Nach 2 min werden die Phasen getrennt und die organische Phase bis zur neutralen Reaktion mit Wasser ausgeschüttelt. Die flüchtigen Bestandteile der organischen Phase werden im Vakuum bei einer Badtemperatur von 65°C abdestilliert. Der kristalline Rückstand wurde in Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 7,8 g (50% bezogen auf die eingesetzte Silicatmenge), gaschromatographische Reinheit 95%. Die Kristalle schmelzen nicht, sondern zersetzen sich oberhalb 200°C.

Variante b und c: Diese Varianten unterscheiden sich in der Zusammensetzung des Silylierungsgemisches von der Variante a. Die Silylierung und Aufarbeitung der Silylierungsprodukte erfolgt wie oben angegeben.

Variante b: Silylierungsgemisch: 200 ml (0,87 Mol) **II**, 200 ml (1,46 Mol) Vinyldimethylchlorosilan (**I**) und 400 ml (5,17 Mol) Dimethylformamid. Silylierungstemperatur 20°C.

Variante c: Silylierungsgemisch: 400 ml (5,17 Mol) Dimethylformamid, 200 ml (1,37 Mol) Heptan und 200 ml (1,46 Mol) **I**; Silylierungstemperatur 20°C.

$Q_8M_8^A$ (Variante c): 10 g Tetramethylammoniumsilicat (33,6 mMol) wurden unter Rühren zu einem Gemisch aus 230 ml (1,57 Mol) Heptan, 455 ml (5,88 Mol) Dimethylformamid und 227 ml (1,55 Mol) Allyldimethylchlorosilan bei 20°C gegeben. Ausb.: 2,9 g (52%), gaschromatographische Reinheit 97%.

b) Gaschromatographie

Die Analysen wurden mit dem Gerät GCHF 18,3 mit FID durchgeführt, das für den Kapillarsäulenbetrieb umgebaut wurde. Kapillarsäule: 15×0,3 mm, Borosilicatglas, geätzt mit HCl, silyliert mit Hexamethyldisilazan und statischer Belegung mit 0,1% (w/v) OV-1 in Pentan. Trägergas: N_2 , 1,5 ml/min. 1 μ l der in Heptan gelösten Proben wurden bei einer Temperatur von 50°C direkt in die Säule eingespritzt. Nach der Verdampfung des Lösungsmittels wurde die Säule mit 12 K/min auf 320°C erhitzt. Allen Probenlösungen wurde Tetradecan als Standard zugesetzt. Zur Ermittlung der relativen Retention wurde zusätzlich Q_8M_8 als zweiter Standard hinzugegeben.

c) ^{29}Si -NMR

Die Lösungs- und Festkörper-NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Bruker MSL 400 bei 79,48 MHz unter folgenden Bedingungen aufgenommen.

Lösung: 8 K FID, 16 K Datenpunkte für das Spektrum bei einer Sweepweite von 11900 Hz. Angeregt wurde mit 90° Impulsen (17,5 μ s), der Pulsabstand betrug 20 s. Als sekundärer interner Standard wurde Octamethylcyclotetrasiloxan ($\delta = -19,71$ ppm bezogen auf TMS) verwendet.

Festkörper: Als Nachweistechnik wurde das Kreuzpolarisationsverfahren in Kombination mit schneller Probenrotation um den magischen Winkel (MAS) angewendet. Typische Aufnahmeparameter für die Messung waren: 2 K FID, 16 K Datenpunkte mit einer Sweepweite von 17857 Hz. Es wurden ^{29}Si -Pulsängen von 5 μ s und Kontaktzeiten von 25 ms verwendet; die Rotationsfrequenz betrug 3 KHz. 60 FID's wurden im zeitlichen Abstand von 5 s akkumuliert. Als externer sekundärer Standard diente Q_8M_8 (M-Signal 11,5 ppm bezogen auf TMS).

Die Autoren danken Herrn Dipl.-Chem. K. Újszászy, Zentralinstitut für Chemie der Ungarischen AdW Budapest, für die massenspektroskopischen Untersuchungen.

Literatur

- [1] HOEBBEL, D.; GARZÓ, G.; ENGELHARDT, G.; JANCKE, H.; FRANKE, P.; WIEKER, W.: Z. anorg. allg. Chem. **424** (1976) 115.
- [2] HOEBBEL, D.: Dissertation (B), AdW der DDR, Berlin 1983.
- [3] HOEBBEL, D.; ENGELHARDT, G.; SAMOSON, A.; ÚJSZÁSZY, K.; SMOLIN, J. I.: Z. anorg. allg. Chem. **552** (1987) 236.
- [4] SMOLIN, J. I.; ŠEPELEV, J. F.; POMES, R.: Kimiya Silikatov i Oksidov, Nauka, Leningrad 1982, S. 68.
- [5] SMOLIN, J. I.; ŠEPELEV, J. F.; ERŠOV, A. S.; HOEBBEL, D.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, im Druck.
- [6] ABE, Y.; KALJOU, A.; NAGAO, Y.; MISONO, T.: J. Polym. Sci., Polym. Chem. **26** (1988) 419.
- [7] INOUE, H.; KOHAMA, S.: J. Polym. Sci., Polym. Chem. **19** (1981) 759.
- [8] HOEBBEL, D.; WIEKER, W.: Z. anorg. allg. Chem. **384** (1971) 43.
- [9] RADEMACHER, O.; SCHLENKRICH, F.; ZIEMENS, O.; SCHELER, H.: Z. Chem. **24** (1984) 131.
- [10] HOEBBEL, D.; WIEKER, W.: Z. Chem. **12** (1972) 295.
- [11] HOEBBEL, D.; WIEKER, W.; SMOLIN, J. I.; ŠEPELEV, J. F.; POMES, R.: Z. anorg. allg. Chem. **423** (1976) 225.
- [12] LENTZ, C. W.: Inorg. Chem. **3** (1964) 574.
- [13] TAMÁS, F. D.; SARKAR, A. K.; ROY, D. M.: Hung. J. Ind. Chem. (Veszprem) **5** (1977) 115.
- [14] ŠEPELEV, J. F.; LEVIN, A. A.; SMOLIN, J. I.; ÚJSZÁSZY, K.; HOEBBEL, D.: in Vorbereitung.
- [15] WU, F. F. H.; GÖTZ, J.; JAMESON, W. D.; MASSON, C. R.: J. Chromatogr. **48** (1970) 515.
- [16] ENGELHARDT, G.; ZEIGAN, D.; HOEBBEL, D.; SAMOSON, A.; LIPMAA, E.: Z. Chem. **22** (1982) 314.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1989.

Anshr. d. Verf.: Dr. D. HOEBBEL, Dipl.-Chem. I. PITSCH u. Dr. D. MÜLLER, Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW d. DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof, DDR-1199
Dr. T. REIHER u. Dr. W. HILLER, Zentralinst. f. Org. Chemie d. AdW d. DDR
Dr. H. JANCKE, Zentralinst. f. Physik. Chemie d. AdW d. DDR