

Zusammensetzung und Struktur der neuen Komplexe (2) und (3) sind durch Elementaranalyse und spektroskopische Untersuchungen gesichert.

Die IR-Spektren von (1), (2) und (3) (Lösung in CH_2Cl_2) zeigen im ν_{CO} -Bereich jeweils zwei Absorptionen, entsprechend einer $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppierung mit Pseudo- C_{4v} -Symmetrie; im Vergleich mit den Carbenkomplexen (1) und (3) (2053 s, 1920 sst bzw. 2064 s, 1930 sst cm^{-1}) erfahren beide Banden beim Carbenkomplex (2) (2132 s, 2024 sst cm^{-1}) eine beträchtliche kurzwellige Verschiebung, die durch die positive Ladung hervorgerufen wird.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man für die Diethylamino-gruppe in (2) ein Quartett und ein Triplet im Intensitätsverhältnis 4:6 (Tabelle 1). Durch die Umwandlung von (2) in den Fluorcarbenkomplex (3) werden die beiden N -Ethylgruppen infolge eines $p_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Doppelbindungsanteils zwischen dem Carbenkohlenstoff- und dem Stickstoffatom^[4] in verschiedener Umgebung fixiert, was eine Signalaufspaltung bewirkt; eine zusätzliche Aufspaltung für die N -Methylenprotonen in Z -Stellung ist auf die Wechselwirkung mit dem Fluoratom zurückzuführen.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe (2) und (3) in $[\text{D}_6]$ -Aceton bei -20°C ; δ -Werte in ppm, rel. $\text{CHD}_2\text{COCD}_3 = 2.03$ ppm.

	NCH_2 (E)	NCH_2 (Z)	NCH_2CH_3 (E, Z)
(2)	3.98 (q)		1.53 (t)
(3)	4.36 (q)	3.66 (q) [a]	1.36 (t), 1.23 (t)

[a] $^4\text{J}_{\text{F-H}} = 5$ Hz.

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten sind mit den Strukturen von (2) und (3) in Einklang (Tabelle 2). Im Vergleich mit (1) und (3) beobachtet man an (2) aufgrund der positiven Ladung eine paramagnetische Verschiebung des Carbenkohlenstoff-atoms, für die Carbonylliganden hingegen eine Hochfeldverschiebung; das Fehlen einer Aufspaltung der NEt_2 -Signale lässt auf eine lineare Anordnung $\text{Cr}=\text{C}(\text{Carbin})-\text{N}$ schließen. Das Signal des Carbenkohlenstoffs in (3) wird durch Wechselwirkung mit dem Fluoratom in ein Dublett aufgespalten; weitere F-C-Kopplungen finden sich für die *cis*-ständigen CO-Gruppen sowie die *Z*-ständige NCH_2 -Gruppe.

Tabelle 2. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Komplexe (2) und (3) in CD_2Cl_2 bei -30°C ; δ -Werte in ppm, rel. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.16$ ppm.

	Cr-C	CO_{cis}	CO_{trans}	NCH_2 (E)	NCH_2 (Z)	NCH_2CH_3 (E, Z)
(2)	282.22	207.68	201.85		49.63	
(3)	245.70 [a]	216.52 [b]	221.48	49.30	43.85 [c]	14.35, 13.70

[a] $^1\text{J}_{\text{F-C}} = 393.1$ Hz; [b] $^3\text{J}_{\text{F-C}} = 9.8$ Hz; [c] $^3\text{J}_{\text{F-C}} = 17.1$ Hz.

Im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum (δ -Werte rel. CF_3COOH) zeigt (2) erwartungsgemäß nur ein scharfes Signal bei -73.13 ppm für das tetraedrische Anion $[\text{BF}_4]^-$. (3) weist ein Triplet bei

152.30 ppm auf, das durch Kopplung ($^4\text{J}_{\text{F-H}} = 5$ Hz) mit der Z - NCH_2 -Gruppe hervorgerufen wird.

Die an stark verdünnten Lösungen von (2) beobachtete lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration beweist den salzartigen Charakter des Carbinkomplexes.

Im Gegensatz zum analogen Chlorcarbenkomplex^[2] ist der Fluorcarbenkomplex (3) sehr stabil. So bildet sich aus dem Chlorcarbenkomplex in CH_2Cl_2 -Lösung bei Temperaturen bis 30°C *trans*-Chloro-tetracarbonyl-diethylaminocarben-chrom, und bei $35\text{--}40^\circ\text{C}$ entsteht Pentacarbonyl-ethylisocyanid-chrom. Entsprechende Reaktionen von (3) konnten wir unter vergleichbaren Bedingungen nicht beobachten.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind unter N_2 und mit getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln auszuführen.

Zu 1.6 g (5 mmol) (1) in 50 ml CH_2Cl_2 wird bei -100°C BF_3 eingeleitet; dabei färbt sich die anfangs gelbe Lösung rot. Nach Erwärmen auf -30°C engt man zur Trockne ein und wäscht den roten Rückstand mehrmals mit Ether. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz in CH_2Cl_2 gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Kühlfritte gegeben. Nachdem Verunreinigungen mit CH_2Cl_2 und Ether herausgewaschen worden sind, wird (2) mit Methanol eluiert und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert. Ausbeute: 1.45 g (80 %).

Zu 1.82 g (5 mmol) (2) in 20 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -78°C eine Lösung von 1.31 g (5 mmol) $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{F}$ in 20 ml THF, wobei ein Farbumschlag von rot nach gelb eintritt. Nach 0.5 h wird das Lösungsmittelgemisch abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit CH_2Cl_2 bei -20°C chromatographiert. Die gelbe Zone enthält das gewünschte Produkt (3), das aus Ether/Pentan umkristallisiert wird. Ausbeute: 0.9 g (61 %).

Eingegangen am 12. Mai 1976 [Z 509]

- [1] Übergangsmetall-Carben-Komplexe, 94. Mitteilung. – 93. Mitteilung: E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreifl, A. Frank u. G. Huttner, Chem. Ber., im Druck.
- [2] E. O. Fischer, W. Kleine u. F. R. Kreifl, J. Organomet. Chem. 107, C23 (1976).
- [3] E. O. Fischer u. H. J. Kollmeier, Angew. Chem. 82, 325 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 309 (1970).
- [4] E. Moser u. E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. 13, 387 (1968); E. O. Fischer, F. R. Kreifl, E. Winkler u. C. G. Kreiter, Chem. Ber. 105, 588 (1972).

Cyclisierungsreaktionen am elektropositiven Silicium^[**]

Von Uwe Klingebiel und Anton Meller^[*]

Vor kurzem konnten wir zeigen, daß nach Einführung voluminöser Substituenten in Monoalkylaminofluorsilane^[1, 2] bei der Cyclisierungsreaktion mit Butyllithium unter Abspal-

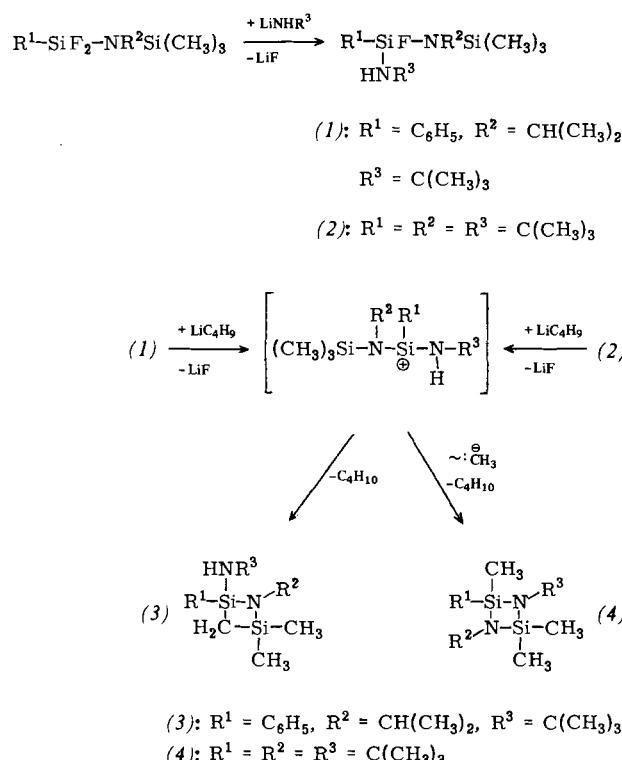
[*] Prof. Dr. A. Meller und Dr. U. Klingebiel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

tung von Lithiumfluorid und Butan die Dimerisierung zugunsten einer nucleophilen Umlagerung am positivierten Silicium unterdrückt wird^[3].

Eine geringfügige Variation (Verringerung) der Größe der Substituentengruppen am zentralen Siliciumatom solcher Monoalkylaminofluorsilane, z.B. in (1), führt – wie wir jetzt gefunden haben – unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen zu einem andersartigen, in der Siliciumchemie neuen Cyclisierungsprozeß^[4]: Bei intakter Monoalkylaminogruppe wird aufgrund der hohen Reaktivität der Silicium-Zwischenstufe ein Proton aus einer Methylsilylaminogruppe unter Ringschluß zu (3) und Butanbildung abgespalten.

Hingegen reagiert das sperriger als (1) aufgebauten Amino-fluorsilan (2) wieder in bekannter Weise^[3] unter Wanderung eines Methanid-Ions und Ringschluß zu (4); dies sowie die Butanbildung mit dem Wasserstoffatom der Monoalkylaminogruppe gilt als Nachweis für das Auftreten eines Silicium-Ylids^[3].



tert-Butylamino-isopropyl(trimethylsilyl)amino-fluorophenylsilan (1):
Ausbeute 90%; $K_p = 63^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$; MS (70 eV): $m/e = 326$ (rel. Int. 26%, M^+); IR: 3400 cm^{-1} (vNH); $^1\text{H-NMR}$: 0.17 [Me_3Si , $J_{\text{HF}} = 0.4 \text{ Hz}$], 1.21 [Me_2C , $J_{\text{HF}} = 1.2 \text{ Hz}$], 1.24 [Me_3C , $J_{\text{HF}} = 0.3 \text{ Hz}$], 3.45 [CH, $J_{\text{HF}} = 2.0 \text{ Hz}$], 7.6 ppm [C_6H_5].

tert-Butylamino-tert-butyl(trimethylsilyl)amino-tert-butylfluorosilan (2):
Ausbeute 75%; $K_p = 66^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$; MS (70 eV): $m/e = 320$ (1%, M^+); IR: 3400 cm^{-1} (vNH); $^1\text{H-NMR}$: 0.30 [Me_3Si], 0.89 [Me_3C , $J_{\text{HF}} = 1.3 \text{ Hz}$], 1.26 [Me_3CNH , $J_{\text{HF}} = 0.6 \text{ Hz}$], 1.43 ppm [Me_3CNSi , $J_{\text{HF}} = 0.5 \text{ Hz}$]; $^{19}\text{F-NMR}$: -32.5 ppm.

1-Isopropyl-2,2-dimethyl-4-tert-butylamino-4-phenyl-1-aza-2,4-disilacyclobutan (3):
Ausbeute 70%; $K_p = 69^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$; MS (70 eV): $m/e = 306$ (8%, M^+); IR: 3400 cm^{-1} (vNH); $^1\text{H-NMR}$: 0.28, 0.34 [MeSi], 0.39 [CH_2Si_2], 1.08 [Me_2C], 1.32 [Me_3C], 1.5 [NH], 3.37 [CH], 7.48 ppm [C_6H_5].

1,3-Bis(tert-butyl)-2,2-dimethyl-4-tert-butylamino-4-methyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (4):
Ausbeute 75%; $F_p = 102^\circ\text{C}$; MS (70 eV): $m/e = 300$ (1%, M^+); $^1\text{H-NMR}$: 0.32, 0.35 [MeSi], 1.08 [Me_3Si], 1.20 ppm [Me_3CN].

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: 30proz. Lösung in CH_2Cl_2 , TMS int.
 $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren: 30proz. Lösung in CH_2Cl_2 , C_6F_6 int.
Die Elementaranalyse ergab für alle Verbindungen korrekte Werte.

Bei Änderung der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) beobachtet man in Abhängigkeit von den Substituenten R erwartungsgemäß Übergänge zwischen den drei Cyclisierungsarten^[5]. Als Nebenprodukt könnte bei den Umlagerungsreaktionen auch das entsprechende n-butylsubstituierte Cyclobutan isoliert werden.

Arbeitsvorschrift:

Zu 0.1 mol Monoalkylaminofluorsilan [(1), (2)] wird unter Rühren bei Raumtemperatur 0.11 mol $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15proz. Lösung in Hexan) getropft. In exothermer Reaktion werden LiF und C_4H_{10} abgespalten. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird noch 12 h zum Sieden erhitzt. Nach Filtration und Abziehen des Hexans werden die heterocyclischen Produkte im Vakuum destilliert [(3)] oder sublimiert [(4)].

Eingegangen am 8. Juni 1976 [Z 512]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60253-73-8 / (2): 60253-74-9 / (3): 60253-75-0 /
(4): 60253-76-1 / $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: 60253-77-2 / $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: 60253-78-3 / $\text{LiNHC}(\text{CH}_3)_3$: 37828-549.

[1] U. Klingebiel u. A. Meller, *Chem. Ber.* **109**, 2430 (1976).

[2] U. Klingebiel u. A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

[3] U. Klingebiel u. A. Meller, *Angew. Chem.* **88**, 307 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 312 (1976).

[4] C. R. Bennett u. D. C. Bradley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 29.

[5] U. Klingebiel u. A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

Ein neuartiger hetero-bimetallischer Distickstoff-Komplex^[**]

Von Reinhard Hammer, Hans-Friedrich Klein, Ulrich Schubert, Albin Frank und Gottfried Huttner^[†]

Phosphankomplexe des Cobalts in niedrigen Oxidationsstufen neigen zur Aufnahme von molekularem Stickstoff^[1]. Es hatte daher überrascht, daß die Verbindungen $\text{L}_4\text{CoH}^{[2]}$ und $\text{L}_4\text{Co}^{[3,4]}$ [$\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$] diese Neigung nicht zu zeigen schienen.

Wir haben nun gefunden, daß die in der Regel glatt verlaufende Reduktion von $\text{CoCl}_2/(\text{CH}_3)_3\text{P}$ in Tetrahydrofuran durch Magnesiumspäne^[4] unter N_2 als Schutzgas, die zu L_4Co führt, bei veränderten Bedingungen einen ungewöhnlichen Schritt weitergeht: Bei fünffachem Überschuß an Magnesium und längeren Reaktionszeiten (3 d, 20°C) hellt sich die dunkelbraune Lösung reproduzierbar nach orangegegelb auf. Aus ihrem Rückstand wird durch Extraktion mit Pentan/THF (50:1) in guten Ausbeuten (70%) eine orangefarbene, diamagnetische Verbindung (1) [Zers. > 82°C, v(NN): 2068 cm^{-1} in Hexan, $^1\text{H-NMR}$: 1.08 ppm [C_6H_5], 1.32 ppm [CH_2Cl_2], 1.43 ppm [CH_2Cl_2], 1.48 ppm [CH_2Cl_2], 1.52 ppm [CH_2Cl_2], 1.56 ppm [CH_2Cl_2], 1.62 ppm [CH_2Cl_2], 1.68 ppm [CH_2Cl_2], 1.72 ppm [CH_2Cl_2], 1.76 ppm [CH_2Cl_2], 1.82 ppm [CH_2Cl_2], 1.88 ppm [CH_2Cl_2], 1.92 ppm [CH_2Cl_2], 1.96 ppm [CH_2Cl_2], 2.02 ppm [CH_2Cl_2], 2.08 ppm [CH_2Cl_2], 2.12 ppm [CH_2Cl_2], 2.16 ppm [CH_2Cl_2], 2.22 ppm [CH_2Cl_2], 2.28 ppm [CH_2Cl_2], 2.32 ppm [CH_2Cl_2], 2.36 ppm [CH_2Cl_2], 2.42 ppm [CH_2Cl_2], 2.46 ppm [CH_2Cl_2], 2.52 ppm [CH_2Cl_2], 2.56 ppm [CH_2Cl_2], 2.62 ppm [CH_2Cl_2], 2.68 ppm [CH_2Cl_2], 2.72 ppm [CH_2Cl_2], 2.76 ppm [CH_2Cl_2], 2.82 ppm [CH_2Cl_2], 2.88 ppm [CH_2Cl_2], 2.92 ppm [CH_2Cl_2], 2.96 ppm [CH_2Cl_2], 3.02 ppm [CH_2Cl_2], 3.08 ppm [CH_2Cl_2], 3.12 ppm [CH_2Cl_2], 3.16 ppm [CH_2Cl_2], 3.22 ppm [CH_2Cl_2], 3.28 ppm [CH_2Cl_2], 3.32 ppm [CH_2Cl_2], 3.36 ppm [CH_2Cl_2], 3.42 ppm [CH_2Cl_2], 3.46 ppm [CH_2Cl_2], 3.52 ppm [CH_2Cl_2], 3.56 ppm [CH_2Cl_2], 3.62 ppm [CH_2Cl_2], 3.68 ppm [CH_2Cl_2], 3.72 ppm [CH_2Cl_2], 3.76 ppm [CH_2Cl_2], 3.82 ppm [CH_2Cl_2], 3.88 ppm [CH_2Cl_2], 3.92 ppm [CH_2Cl_2], 3.96 ppm [CH_2Cl_2], 4.02 ppm [CH_2Cl_2], 4.08 ppm [CH_2Cl_2], 4.12 ppm [CH_2Cl_2], 4.16 ppm [CH_2Cl_2], 4.22 ppm [CH_2Cl_2], 4.28 ppm [CH_2Cl_2], 4.32 ppm [CH_2Cl_2], 4.36 ppm [CH_2Cl_2], 4.42 ppm [CH_2Cl_2], 4.46 ppm [CH_2Cl_2], 4.52 ppm [CH_2Cl_2], 4.56 ppm [CH_2Cl_2], 4.62 ppm [CH_2Cl_2], 4.68 ppm [CH_2Cl_2], 4.72 ppm [CH_2Cl_2], 4.76 ppm [CH_2Cl_2], 4.82 ppm [CH_2Cl_2], 4.88 ppm [CH_2Cl_2], 4.92 ppm [CH_2Cl_2], 4.96 ppm [CH_2Cl_2], 5.02 ppm [CH_2Cl_2], 5.08 ppm [CH_2Cl_2], 5.12 ppm [CH_2Cl_2], 5.16 ppm [CH_2Cl_2], 5.22 ppm [CH_2Cl_2], 5.28 ppm [CH_2Cl_2], 5.32 ppm [CH_2Cl_2], 5.36 ppm [CH_2Cl_2], 5.42 ppm [CH_2Cl_2], 5.46 ppm [CH_2Cl_2], 5.52 ppm [CH_2Cl_2], 5.56 ppm [CH_2Cl_2], 5.62 ppm [CH_2Cl_2], 5.68 ppm [CH_2Cl_2], 5.72 ppm [CH_2Cl_2], 5.76 ppm [CH_2Cl_2], 5.82 ppm [CH_2Cl_2], 5.88 ppm [CH_2Cl_2], 5.92 ppm [CH_2Cl_2], 5.96 ppm [CH_2Cl_2], 6.02 ppm [CH_2Cl_2], 6.08 ppm [CH_2Cl_2], 6.12 ppm [CH_2Cl_2], 6.16 ppm [CH_2Cl_2], 6.22 ppm [CH_2Cl_2], 6.28 ppm [CH_2Cl_2], 6.32 ppm [CH_2Cl_2], 6.36 ppm [CH_2Cl_2], 6.42 ppm [CH_2Cl_2], 6.46 ppm [CH_2Cl_2], 6.52 ppm [CH_2Cl_2], 6.56 ppm [CH_2Cl_2], 6.62 ppm [CH_2Cl_2], 6.68 ppm [CH_2Cl_2], 6.72 ppm [CH_2Cl_2], 6.76 ppm [CH_2Cl_2], 6.82 ppm [CH_2Cl_2], 6.88 ppm [CH_2Cl_2], 6.92 ppm [CH_2Cl_2], 6.96 ppm [CH_2Cl_2], 7.02 ppm [CH_2Cl_2], 7.08 ppm [CH_2Cl_2], 7.12 ppm [CH_2Cl_2], 7.16 ppm [CH_2Cl_2], 7.22 ppm [CH_2Cl_2], 7.28 ppm [CH_2Cl_2], 7.32 ppm [CH_2Cl_2], 7.36 ppm [CH_2Cl_2], 7.42 ppm [CH_2Cl_2], 7.46 ppm [CH_2Cl_2], 7.52 ppm [CH_2Cl_2], 7.56 ppm [CH_2Cl_2], 7.62 ppm [CH_2Cl_2], 7.68 ppm [CH_2Cl_2], 7.72 ppm [CH_2Cl_2], 7.76 ppm [CH_2Cl_2], 7.82 ppm [CH_2Cl_2], 7.88 ppm [CH_2Cl_2], 7.92 ppm [CH_2Cl_2], 7.96 ppm [CH_2Cl_2], 8.02 ppm [CH_2Cl_2], 8.08 ppm [CH_2Cl_2], 8.12 ppm [CH_2Cl_2], 8.16 ppm [CH_2Cl_2], 8.22 ppm [CH_2Cl_2], 8.28 ppm [CH_2Cl_2], 8.32 ppm [CH_2Cl_2], 8.36 ppm [CH_2Cl_2], 8.42 ppm [CH_2Cl_2], 8.46 ppm [CH_2Cl_2], 8.52 ppm [CH_2Cl_2], 8.56 ppm [CH_2Cl_2], 8.62 ppm [CH_2Cl_2], 8.68 ppm [CH_2Cl_2], 8.72 ppm [CH_2Cl_2], 8.76 ppm [CH_2Cl_2], 8.82 ppm [CH_2Cl_2], 8.88 ppm [CH_2Cl_2], 8.92 ppm [CH_2Cl_2], 8.96 ppm [CH_2Cl_2], 9.02 ppm [CH_2Cl_2], 9.08 ppm [CH_2Cl_2], 9.12 ppm [CH_2Cl_2], 9.16 ppm [CH_2Cl_2], 9.22 ppm [CH_2Cl_2], 9.28 ppm [CH_2Cl_2], 9.32 ppm [CH_2Cl_2], 9.36 ppm [CH_2Cl_2], 9.42 ppm [CH_2Cl_2], 9.46 ppm [CH_2Cl_2], 9.52 ppm [CH_2Cl_2], 9.56 ppm [CH_2Cl_2], 9.62 ppm [CH_2Cl_2], 9.68 ppm [CH_2Cl_2], 9.72 ppm [CH_2Cl_2], 9.76 ppm [CH_2Cl_2], 9.82 ppm [CH_2Cl_2], 9.88 ppm [CH_2Cl_2], 9.92 ppm [CH_2Cl_2], 9.96 ppm [CH_2Cl_2], 10.02 ppm [CH_2Cl_2], 10.08 ppm [CH_2Cl_2], 10.12 ppm [CH_2Cl_2], 10.16 ppm [CH_2Cl_2], 10.22 ppm [CH_2Cl_2], 10.28 ppm [CH_2Cl_2], 10.32 ppm [CH_2Cl_2], 10.36 ppm [CH_2Cl_2], 10.42 ppm [CH_2Cl_2], 10.46 ppm [CH_2Cl_2], 10.52 ppm [CH_2Cl_2], 10.56 ppm [CH_2Cl_2], 10.62 ppm [CH_2Cl_2], 10.68 ppm [CH_2Cl_2], 10.72 ppm [CH_2Cl_2], 10.76 ppm [CH_2Cl_2], 10.82 ppm [CH_2Cl_2], 10.88 ppm [CH_2Cl_2], 10.92 ppm [CH_2Cl_2], 10.96 ppm [CH_2Cl_2], 11.02 ppm [CH_2Cl_2], 11.08 ppm [CH_2Cl_2], 11.12 ppm [CH_2Cl_2], 11.16 ppm [CH_2Cl_2], 11.22 ppm [CH_2Cl_2], 11.28 ppm [CH_2Cl_2], 11.32 ppm [CH_2Cl_2], 11.36 ppm [CH_2Cl_2], 11.42 ppm [CH_2Cl_2], 11.46 ppm [CH_2Cl_2], 11.52 ppm [CH_2Cl_2], 11.56 ppm [CH_2Cl_2], 11.62 ppm [CH_2Cl_2], 11.68 ppm [CH_2Cl_2], 11.72 ppm [CH_2Cl_2], 11.76 ppm [CH_2Cl_2], 11.82 ppm [CH_2Cl_2], 11.88 ppm [CH_2Cl_2], 11.92 ppm [CH_2Cl_2], 11.96 ppm [CH_2Cl_2], 12.02 ppm [CH_2Cl_2], 12.08 ppm [CH_2Cl_2], 12.12 ppm [CH_2Cl_2], 12.16 ppm [CH_2Cl_2], 12.22 ppm [CH_2Cl_2], 12.28 ppm [CH_2Cl_2], 12.32 ppm [CH_2Cl_2], 12.36 ppm [CH_2Cl_2], 12.42 ppm [CH_2Cl_2], 12.46 ppm [CH_2Cl_2], 12.52 ppm [CH_2Cl_2], 12.56 ppm [CH_2Cl_2], 12.62 ppm [CH_2Cl_2], 12.68 ppm [CH_2Cl_2], 12.72 ppm [CH_2Cl_2], 12.76 ppm [CH_2Cl_2], 12.82 ppm [CH_2Cl_2], 12.88 ppm [CH_2Cl_2], 12.92 ppm [CH_2Cl_2], 12.96 ppm [CH_2Cl_2], 13.02 ppm [CH_2Cl_2], 13.08 ppm [CH_2Cl_2], 13.12 ppm [CH_2Cl_2], 13.16 ppm [CH_2Cl_2], 13.22 ppm [CH_2Cl_2], 13.28 ppm [CH_2Cl_2], 13.32 ppm [CH_2Cl_2], 13.36 ppm [CH_2Cl_2], 13.42 ppm [CH_2Cl_2], 13.46 ppm [CH_2Cl_2], 13.52 ppm [CH_2Cl_2], 13.56 ppm [CH_2Cl_2], 13.62 ppm [CH_2Cl_2], 13.68 ppm [CH_2Cl_2], 13.72 ppm [CH_2Cl_2], 13.76 ppm [CH_2Cl_2], 13.82 ppm [CH_2Cl_2], 13.88 ppm [CH_2Cl_2], 13.92 ppm [CH_2Cl_2], 13.96 ppm [CH_2Cl_2], 14.02 ppm [CH_2Cl_2], 14.08 ppm [CH_2Cl_2], 14.12 ppm [CH_2Cl_2], 14.16 ppm [CH_2Cl_2], 14.22 ppm [CH_2Cl_2], 14.28 ppm [CH_2Cl_2], 14.32 ppm [CH_2Cl_2], 14.36 ppm [CH_2Cl_2], 14.42 ppm [CH_2Cl_2], 14.46 ppm [CH_2Cl_2], 14.52 ppm [CH_2Cl_2], 14.56 ppm [CH_2Cl_2], 14.62 ppm [CH_2Cl_2], 14.68 ppm [CH_2Cl_2], 14.72 ppm [CH_2Cl_2], 14.76 ppm [CH_2Cl_2], 14.82 ppm [CH_2Cl_2], 14.88 ppm [CH_2Cl_2], 14.92 ppm [CH_2Cl_2], 14.96 ppm [CH_2Cl_2], 15.02 ppm [CH_2Cl_2], 15.08 ppm [CH_2Cl_2], 15.12 ppm [CH_2Cl_2], 15.16 ppm [CH_2Cl_2], 15.22 ppm [CH_2Cl_2], 15.28 ppm [CH_2Cl_2], 15.32 ppm [CH_2Cl_2], 15.36 ppm [CH_2Cl_2], 15.42 ppm [CH_2Cl_2], 15.46 ppm [CH_2Cl_2], 15.52 ppm [CH_2Cl_2], 15.56 ppm