

# Bis(trifluormethylsulfonyloxy)organosilicium-Verbindungen als Synthesebausteine für neuartige Siliciumpolymere

Wolfram Uhlig

Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Eingegangen am 26. November 1993

**Key Words:** Silyl triflates / Polysiloxanes / Polycarbosilanes / Polysilylenealkynes

## Bis(trifluoromethylsulfonyloxy)organosilicon Compounds as Synthetic Materials for New Silicon Polymers

The new polycarbosilanes, polysiloxanes, and polysilylenealkynes **1c–6c** were obtained by condensation of electrophilic  $\alpha,\omega$ -bis(trifluoromethylsulfonyloxy)organosilicon compounds **1b–6b** with nucleophiles such as organolithium and organo-

magnesium compounds. The required silyl triflate derivatives **1b–6b** have been prepared by reaction of the corresponding amino-, allyl-, or phenylsilanes **1a–6a** with trifluoromethanesulfonic acid.

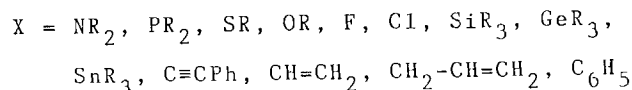
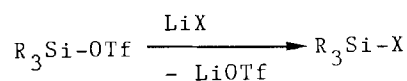
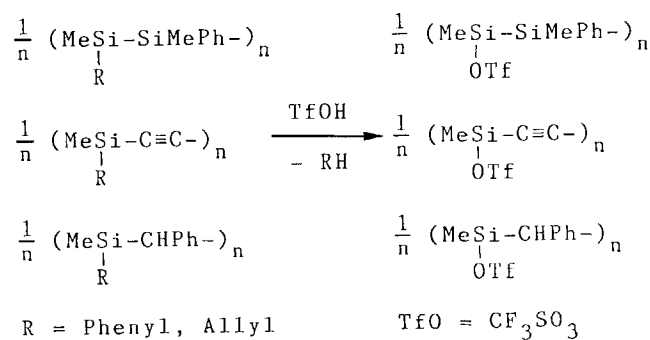
Siliciumorganische Polymere finden in den letzten Jahren ein zunehmendes wissenschaftliches Interesse<sup>[1]</sup>. Neben den seit fünf Jahrzehnten großtechnisch genutzten Siliconen<sup>[2,3]</sup> sind auch andere siliciumhaltige Polymere zu Schwerpunkten moderner Untersuchungen geworden. Ursachen hierfür sind vor allem materialwissenschaftliche Aspekte, denn sowohl Polysilane<sup>[4–6]</sup> als auch Polycarbosilane<sup>[7–11]</sup> und Polysilylenalkyne<sup>[12,13]</sup> sind Edukte, aus denen durch Pyrolyse Siliciumcarbid-Keramiken hergestellt werden können. Neben diesem Aspekt lassen sich noch spezifische Anwendungsbereiche erkennen. So sind Polysilane infolge ihrer optischen Eigenschaften als hochauflösende Photoreists<sup>[6,14]</sup>, als Photohalbleiter für die Elektrophotographie<sup>[15]</sup> und als Initiatoren für Photopolymerisationen<sup>[16]</sup> nutzbar. Polysilylenalkyne versprechen besonders aufgrund ihrer Ladungstransporteigenschaften, die durch Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronendichte entlang der Hauptkette hervorgerufen werden<sup>[17–21]</sup>, neue Einsatzbereiche. Natürlich werden die Eigenschaften der Polymere entscheidend sowohl von den Substituenten an den Siliciumatomen als auch durch die Art der Verknüpfung der Siliciumatome untereinander bestimmt. Die Variationsbreite der Substituenten ist jedoch durch die drastischen Bedingungen bei den Polymersynthesen, die meist dehalogenierende Reaktionen vom Wurtz-Typ sind<sup>[6,22–34]</sup>, stark eingeschränkt. Somit ist eine Derivatisierung meist nur am fertigen Polymer möglich<sup>[35–37]</sup>. Unsere Untersuchungen zur Chemie der Silyltriflate<sup>[38–44]</sup> führten zu der Frage, ob Trifluormethansulfonsäure zur weitgehenden Modifizierung von Organosiliciumpolymeren unter milden Bedingungen genutzt werden kann. Im Mittelpunkt unseres Interesses standen dabei Möglichkeiten zur Kombination unterschiedlicher Strukturelemente in der Polymerhauptkette.

### Ergebnisse und Diskussion

Prinzipiell sind zwei Konzepte zur Synthese neuer siliciumorganischer Polymere praktikabel – die Derivatisierung

am fertigen Polymer und der gezielte Kettenaufbau aus vorgefertigten, speziell strukturierten Siliciumbausteinen. Die Realisierbarkeit des ersten Verfahrens haben wir vorgestellt<sup>[38,45–48]</sup>. Schema 1 gibt einen Überblick über die Modifizierungsmöglichkeiten von Organosiliciumpolymeren mittels Trifluormethansulfonsäure ohne Anspruch auf Vollständigkeit. Die Wahl der Abgangsgruppe R ist durch die Stabilität des jeweiligen Polymergerüsts bestimmt und in der zitierten Literatur erläutert.

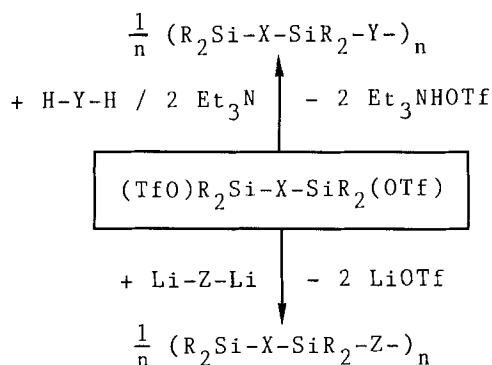
Schema 1



Das zweite Konzept setzt die gezielte Synthese von  $\alpha,\omega$ -Bis-(triflyl)silicium-Verbindungen voraus, welche mit difunktionellen Nucleophilen unter Kettenbildung kondensiert werden können. Das Reaktionsschema wird durch Schema 2 illustriert.

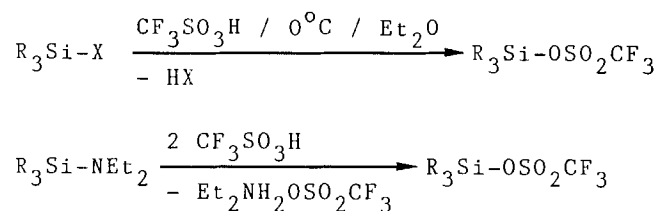
Der Einsatz von Silyltriflaten als elektrophile Partner ist gegenüber anderen Edukten, beispielsweise entsprechenden

Schema 2



Halogeniden, in mehrfacher Hinsicht vorteilhaft. Neben einer wesentlich höheren Reaktivität<sup>[49,50]</sup> und damit verbundener Vollständigkeit der Umsetzungen ist besonders die Tatsache von Bedeutung, daß keine dem Metall-Halogen-Austausch analogen Prozesse<sup>[41]</sup> zu beobachten sind. Dadurch kann eine höhere Regelmäßigkeit im Strukturaufbau erwartet werden als bei Verfahren unter Einsatz von Halogeniden, wo die Entstehung größerer Oligosilanblöcke meist unvermeidlich ist<sup>[26]</sup>. Das wesentlichste Kriterium ist jedoch die Tatsache, daß  $\alpha,\omega$ -Silyltriflate häufig leichter herstellbar sind als analoge Halogenderivate, denn Silicium-Element-Bindungen werden von Trifluormethansulfonsäure selektiv nach Schema 3 gespalten. Einen Spezialfall stellt die Umsetzung von Aminosilanen dar. Die Säure muß hier im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 zugesetzt werden, da das freigesetzte Amin mit überschüssiger Säure unter Salzbildung reagiert.

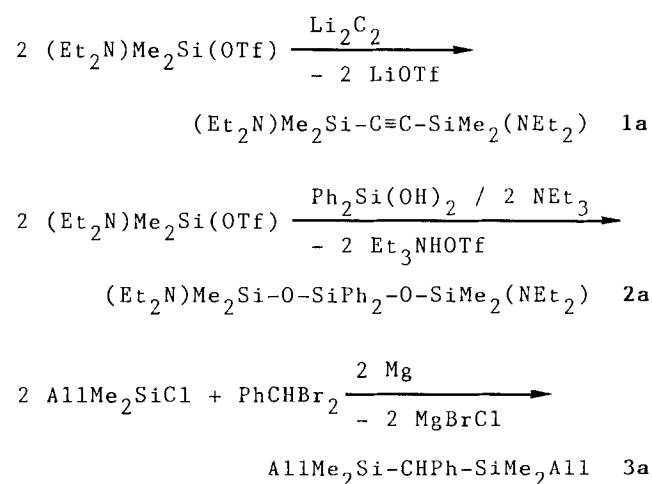
Schema 3



Die Spaltungsgeschwindigkeit der Bindung Si-X sinkt signifikant in der Reihenfolge (X =)  $NEt_2 > Allyl > 1-Naphthyl > Phenyl > Cl > H$ , Ethinyl  $\gg$  Alkyl<sup>[43,44,51,52]</sup>. Somit sind die im Sinne dieser Umsetzung besonders reaktiven Amino- und Allylsilane ideale Ausgangsverbindungen für die entsprechenden Synthesen. Da sie in ihrer Herstellung allerdings einen größeren Aufwand erfordern, verwendet man sie nur, wenn andere Derivate als Edukte ungeeignet sind. Anderenfalls kann auf die leichter zugänglichen Phenylsilane zurückgegriffen werden. Schema 4 illustriert am Beispiel des Disilylethins **1a**, des Trisiloxans **2a** und des Disilylphenylmethans **3a** die Darstellung der Ausgangsverbindungen.

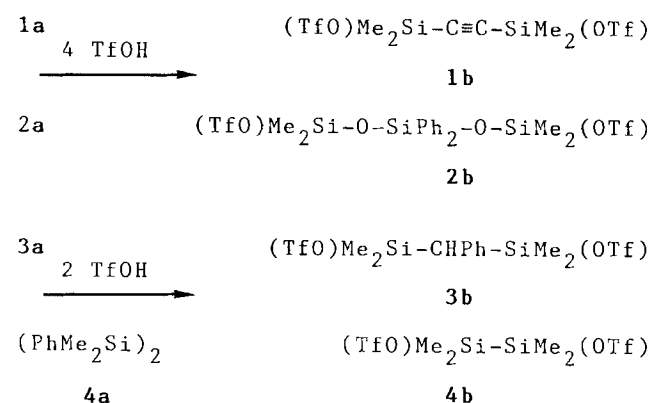
**1a–3a** sowie das Disilan **4a** reagieren mit Trifluormethansulfonsäure unter Austausch der jeweiligen Abgangsgruppe gegen das Triflat-Ion zu den Silyltriflaten **1b–4b**. Die Wahl der jeweiligen Austrittsgruppe ist strukturbe-

Schema 4



dingt. Beim Disilan **4a** mit der relativ stabilen Si-Si-Bindung genügt die Phenylgruppe, entsprechend obiger Spaltungsfolge von mittlerer Reaktivität, den Anforderungen für eine selektive Substitution. Auch beim Disilylethin wäre ein Phenylsubstituent ausreichend. Da jedoch der Unterschied in der Abspaltungsgeschwindigkeit zwischen Amino- und Ethinylgruppe besonders groß ist, erreicht man durch die Verwendung des Aminoderivates **1a** die höchstmögliche Reinheit von **1b** und erspart aufwendige Reinigungsoperationen. Die Nutzung der Allylgruppe bei **3a** ist hingegen zwingend erforderlich. Da es sich bei der Carbosilan-Einheit Si-CHPh-Si um eine Benzylsilan-Struktur handelt, kann deren Spaltung mittels Trifluormethansulfonsäure nur durch eine bessere terminale Abgangsgruppe unterdrückt werden. Beim Trisiloxan **2a** ist schließlich der Einsatz der Aminogruppe als Austrittsgruppe notwendig. Anderenfalls wird grundsätzlich eine Protonierung des Siloxansauerstoffs mit anschließender Polymerisation beobachtet. Schema 5 faßt die Darstellung der Silyltriflate **1b–4b** zusammen.

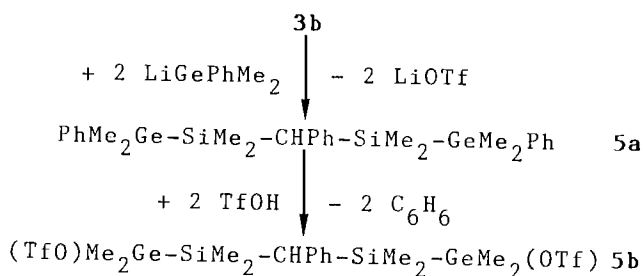
Schema 5



**1b–4b** stellen geeignete Ausgangsverbindungen für Polymersynthesen nach Schema 2 dar. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, vor der Polykondensation weitere Modifizierungsschritte an den Synthesebausteinen durchzuführen. Setzt man beispielsweise **3b** mit Dimethylphenylgermylli-

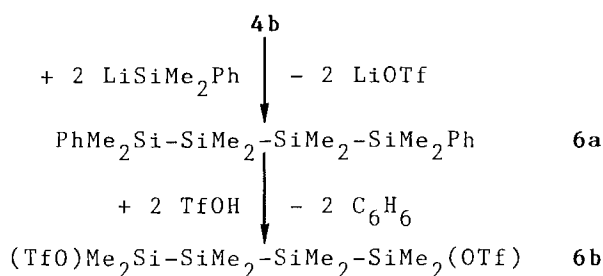
thium um, so gelangt man zur Verbindung **5a**, in der zwei Germylsilyl-Einheiten mittels eines Brückenkohlenstoffatoms verknüpft sind. Bei der Umsetzung von **5a** mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  sind zwei Reaktionswege denkbar. Es wird entweder die Phenyl-Germanium- oder die Benzyl-Silicium-Bindung durch die Säure gespalten. Das Experiment bestätigt den eindeutigen Verlauf unter Bildung des Germyltriflats **5b** nach Schema 6.

Schema 6



Auch größere Oligosilan-Einheiten sind als Strukturelemente leicht synthetisierbar. Die Umsetzung von **4b** mit Silyllithiumverbindungen gestattet eine stufenweise Kettenverlängerung, wie sie in Schema 7 für das Tetrasilan **6a** aufgezeigt wird. Die Umsetzung mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  führt zu einem neuen Silyltriflat **6b**. Durch mehrfache Anwendung dieses synthetischen Doppelschritts werden auch definierte Oligosilane größerer Kettenlänge zugänglich.

Schema 7



Nach diesem Reaktionsprinzip lassen sich vielseitig strukturierte Silyltriflate als elektrophile Edukte für neue Organosiliciumpolymere gezielt herstellen. Als nucleophile Reaktionspartner stehen organische und elementorganische Verbindungen zur Verfügung. Besonders geeignet sind Dilithiumsalze wie  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{PR}$  oder  $\text{Li}_2\text{NR}$ . Auch Digridnardverbindungen oder acide Element-Wasserstoff-Verbindungen wie Dialkohole, Dimercaptane, Silandiole oder Disiloxanole können eingesetzt werden. Die Kombination jedes Dinucleophils mit jedem Dielektrophil macht eine Vielzahl unterschiedlich strukturierter Organosiliciumpolymere zugänglich. Bereits aus **1b–6b** und den neun genannten Nucleophilen wären 54 verschiedene Polymere herstellbar. Modellhaft werden Umsetzungen von **1b–6b** mit  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  und  $1,4\text{-BrMg-C}_6\text{H}_4\text{-MgBr}$  vorge-

stellt. Schema 8 zeigt die realisierten Synthesevarianten. Es sind jedoch auch weitere Beispiele verifizierbar.

Die strukturelle Charakterisierung der Verbindungen **1c–6c** beruht vorrangig auf Multikern-NMR-Messungen, wobei die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemischen Verschiebungen besondere Aussagekraft besitzen. Erwartungsgemäß findet man die für Polymerverbindungen typischen, verbreiterten Signalgruppen. Mit einer Signalbreite von 1.5–3 ppm sind die Signale jedoch bedeutend schmaler als sie bei Siliciumpolymeren beobachtet werden, die mittels Wurtz-Reaktionen synthetisiert wurden. In diesen Fällen treten Signalbreiten bis 10 ppm auf<sup>[6,22,23]</sup>. Die schmalen Resonanzen von **1c–6c** weisen auf eine hohe Regelmäßigkeit der Strukturelemente in der Polymerkette hin. Diese These wird auch durch Aussagen von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gestützt. So sind in den Spektren von **5c** und **6c** nur isolierte Ethingruppen nachweisbar. Hingegen werden keine Dialkinbausteine  $\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-}$  beobachtet, die bei der Umsetzung von  $\text{Li}_2\text{C}_2$  mit Halogensilanen in wechselnden Ausbeuten als Nebenprodukte auftreten und auf Metall-Halogen-Austausch zurückzuführen sind.

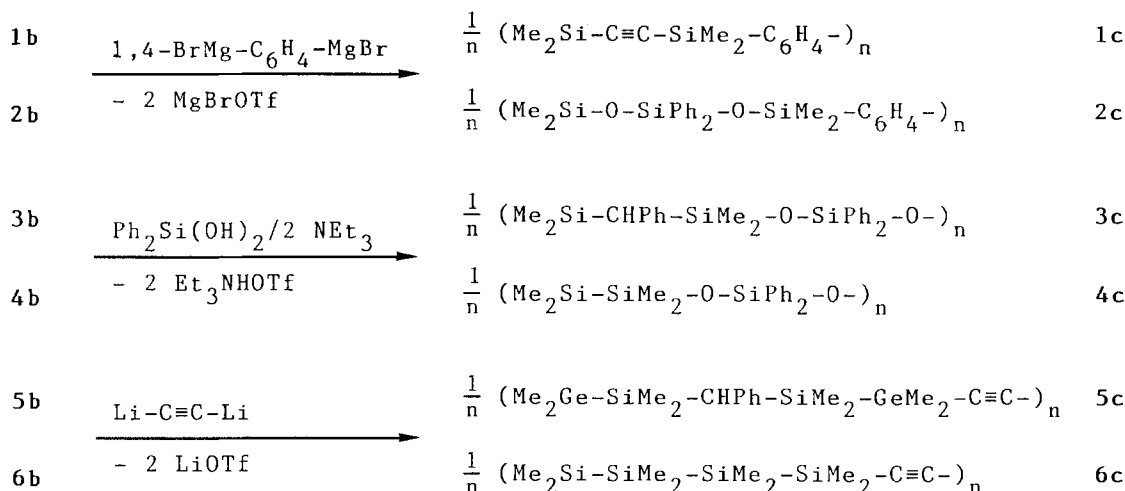
Die Molmassen von **1c–6c** werden von den Herstellungsbedingungen bestimmt und schwanken zwischen 3000 und 7000 g/mol. Das Verhältnis  $M_w/M_n$  liegt zwischen 1.5 und 2. Die höheren Molmassen werden bei relativ hohen Konzentrationen der Reaktionspartner und einer hohen Zutropfgeschwindigkeit gefunden. Andererseits kann bei Anwendung des Verdünnungsprinzips die Molmasse unter 3000 g/mol abgesenkt werden. Andere Einflußfaktoren wie unterschiedliche Lösungsmittel und Reaktionstemperatur sind Gegenstand künftiger Untersuchungen. Somit gelten die im experimentellen Teil angegebenen Molmassen nur für die jeweils genannten Bedingungen.

Die siloxygruppenhaltigen Polymere **2c–4c** fallen grundsätzlich als hochviskose Öle an, die sich bis zu einer Temperatur von 200°C nicht zersetzen und in einen dünnflüssigen Zustand übergehen. Im Falle von **1c**, **5c** und **6c** wird bei einer Molmasse über 5000 g/mol ein pulveriger Festzustand erreicht, jedoch kein definierter Schmelzpunkt beobachtet. Oberhalb von 80°C erfolgt unter Kontraktion eine Erweichung und Übergang in einen hochviskosen Zustand. Dieser Prozeß verläuft in einem Temperaturintervall von rund 60 Grad.

Aufgabe künftiger Untersuchungen wird es sein, das Pyrolyseverhalten der neuen Polymere zu untersuchen. Daneben gilt unser Interesse der Frage, ob auch das deutlich billigere Fluorsulfonat für derartige Polymersynthesen effektiv einsetzbar ist. Das vorgestellte Syntheseprinzip ist selbstverständlich für Anwendungen in großem Maßstab zu kostenintensiv. Sein wesentlicher Vorteil liegt jedoch darin, daß mit relativ geringem Aufwand eine große Anzahl unterschiedlich strukturierter Organosiliciumpolymere in kleinen Mengen für materialwissenschaftliche Untersuchungen hergestellt werden können.

Der Autor dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung und der *Wacker Chemie GmbH*, Burghausen, für Chemikalienspenden. Herrn Prof. R. Nesper sei für fördernde Unterstützung der Arbeiten gedankt.

Schema 8



### Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt, die Lösungsmittel nach gebräuchlichen Methoden getrocknet. Die stark hygroskopische Trifluormethansulfonsäure muß vor Gebrauch destilliert und anschließend unter inerten Bedingungen aufbewahrt werden. Detaillierte Angaben zur Reinigung und Aufarbeitung der Rückstände sind in Lit.<sup>[50]</sup> enthalten. Die Ausgangsverbindungen  $\text{Li}_2\text{C}_2$ <sup>[19]</sup>,  $\text{LiSiPhMe}_2$ <sup>[53]</sup>,  $\text{LiGePhMe}_2$ <sup>[54]</sup>,  $\text{Ph}_2\text{Si(OH)}_2$ <sup>[55]</sup>, **4a**, **4b**, **6a**, **6b**<sup>[56]</sup>,  $1,4\text{-BrMgC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ <sup>[57]</sup> und  $(\text{Et}_2\text{N})\text{Me}_2\text{Si(OTf)}$ <sup>[44]</sup> werden nach Literaturvorschriften hergestellt. – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si-NMR: Multikerninstrumente AC 80, AM 200, WM 300. Die chemischen Verschiebungen sind gegen den internen Standard TMS angegeben. Die <sup>29</sup>Si-NMR-chemischen Verschiebungen triflatsubstituierter Siliciumatome sowie die <sup>13</sup>C-NMR-chemischen Verschiebungen benachbarter Kohlenstoffatome sind in einer Schwankungsbreite von 5 ppm konzentrationsabhängig. Die angegebenen Werte beziehen sich auf rund 1.5 M Lösungen. Die Zusammensetzungen aller Verbindungen wurden elementaranalytisch überprüft, die Molmassen der Monomere anhand des M<sup>+</sup>-Peaks massenspektrometrisch (Varian CH 7 A) ermittelt. Die Molmassen der Polymere wurden durch Size-Exclusion-Chromatographie (SEC) mit Toluol als Laufmittel auf einem Knauer-HPLC-Gerät (25°C, 1 ml/min, Shodex 80M/S-Säule, Eichung mit Polystyren-Standard) ermittelt.

*Bis[(diethylamino)dimethylsilyl]ethin (1a)*: 10 mmol einer frisch hergestellten Suspension von  $\text{Li}_2\text{C}_2$  in 150 ml Diethylether werden auf 0°C gekühlt. Unter Rühren tropft man in 10 min eine Lösung von 5.58 g (20 mol)  $(\text{Et}_2\text{N})\text{Me}_2\text{Si(OTf)}$  in 100 ml Diethylether zu. Man rührt 30 min bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und fügt 150 ml Toluol zu. Dabei fällt Lithiumtriflat aus und wird abgetrennt. Nach Abkondensieren des Toluols i. Vak. wird der Rückstand fraktionierend destilliert. Sdp. 58–60°C/0.1 Torr, Ausb. 2.21 g **1a** (78%). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.13$  (s, 12H, MeSi), 1.11 (t, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 12H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2.83 (q, 8H, NCH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.65$  (MeSi), 15.33 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 43.62 (NCH<sub>2</sub>), 112.40 (C≡C). – <sup>29</sup>Si-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -12.4$ . – MS (70 eV), *m/z* (%): 284 (7) [M<sup>+</sup>], 72 (100) [ $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}^+$ ]. –  $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Si}_2$  (284.3): ber. C 59.14, H 11.26, N 9.85; gef. C 58.81, H 11.08, N 10.03.

*1,5-Bis[(diethylamino)-1,1,5,5-tetramethyl-3,3-diphenyltrisiloxan (2a)*: 2.16 g (0.01 mol)  $\text{Ph}_2\text{Si(OH)}_2$  und 2.22 g (22 mmol)  $\text{NEt}_2$  werden in 200 ml Diethylether vorgelegt. Unter Rühren tropft man

bei 0°C eine Lösung von 5.58 g (20 mmol)  $(\text{Et}_2\text{N})\text{Me}_2\text{Si(OTf)}$  in 100 ml Diethylether zu. Bei Raumtemp. wird 2 h gerührt. Anschließend trennt man das als gelbes Öl anfallende Triethylammoniumtriflat ab. Die Reaktionslösung wird auf 50 ml eingengt, und ausgefallene Reste des Salzes werden nochmals entfernt. Anschließend kondensiert man das verbleibende Lösungsmittel ab und destilliert im Feinvakuum. Sdp. 152–155°C/0.001 Torr, Ausb. 2.70 g **2a** (57%). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.15$  (s, 12H, MeSi), 1.11 (t, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 12H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2.78 (q, 8H, NCH<sub>2</sub>), 6.95–7.54 (m, 10H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.26$  (MeSi), 15.87 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 44.87 (NCH<sub>2</sub>), 127.65, 131.03, 133.97, 136.61 (Ph). – <sup>29</sup>Si-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -11.3$  (M<sup>NEt<sub>2</sub></sup>),  $-43.8$  (D<sup>Ph<sub>2</sub></sup>). – MS (70 eV), *m/z* (%): 474 (2) [M<sup>+</sup>], 72 (100) [ $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}^+$ ]. –  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_3$  (474.5): ber. C 60.75, H 8.85, N 5.90; gef. C 60.41, H 9.03, N 5.67.

*Bis(allyldimethylsilyl)phenylmethan (3a)*: 2.43 g (100 mmol) Magnesiumspäne werden in einer Mischung aus 50 ml Diethylether und 20 ml THF vorgelegt und mit 2.50 g (10 mmol) (Dibrommethyl)benzol versetzt. Nach Anspringen der Reaktion tropft man eine Mischung aus 12.10 g (90 mmol) Allylchloridimethylsilan und 8.75 g (35 mmol) (Dibrommethyl)benzol in 100 ml Diethylether zu, wobei die Reaktionstemperatur 30°C nicht überschreiten sollte. Man rührt 12 h und hydrolysiert mit wäßriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktionierend destilliert. Sdp. 63–65°C/0.1 Torr, Ausb. 7.38 g **3a** (57%). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.03$  (s, 12H, MeSi), 1.62 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 4H, SiCH<sub>2</sub>), 2.31 (s, 1H, CHPh), 4.79 (d, <sup>3</sup>J = 10.5 Hz, 2H,  $\text{CH}_2=\text{cis}$ ), 4.85 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 2H,  $\text{CH}_2=\text{trans}$ ), 5.82 (m, 2H,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 7.02–7.65 (m, 5H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.26$  (MeSi), 26.53 (SiCH<sub>2</sub>), 29.15 (SiCHPh), 115.13 ( $\text{CH}_2=\text{}$ ), 132.57 ( $-\text{CH}=\text{}$ ), 124.67, 128.30, 129.52, 136.94 (Ph). – <sup>29</sup>Si-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.2$ . – MS (70 eV), *m/z* (%): 247 (6) [M<sup>+</sup> +  $\text{C}_3\text{H}_5$ ], 41 (100) [ $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ]. –  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Si}_2$  (288.3): ber. C 70.81, H 9.71; gef. C 70.66, H 9.55.

*Darstellung von 1b, 2b*: 10 mmol **1a** bzw. **2a** werden in 150 ml Diethylether vorgelegt. Bei  $-20^\circ\text{C}$  tropft man unter Rühren eine Lösung von 3.00 g (20 mmol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  in 100 ml Diethylether innerhalb von 1 h zu. Im Verlauf der exothermen Reaktion fällt das Ammoniumsalz als weißer Feststoff aus und wird abgetrennt. Anschließend werden nochmals 2.85 g (19 mmol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  zugeetzt, und das Ammoniumsalz wird wiederum abgetrennt. Danach

entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. Die Vollständigkeit der Umsetzung wird NMR-spektroskopisch ( $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) überprüft. Eine Destillation der Verbindungen verbietet sich wegen ihrer Temperaturempfindlichkeit. Aus den Integralen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ist jedoch auf eine Reinheit von über 90% zu schließen, so daß **1b** und **2b** für Folgereaktionen ohne Aufarbeitung eingesetzt werden können. Eine sorgfältige Trocknung der Lösungsmittel sowie die Wasserfreiheit der Säure sind vor allem bei der Synthese von **2b** grundlegende Voraussetzung für das Gelingen der Reaktion. Anderenfalls wird durch Hydrolyse aus **2b** wieder Säure freigesetzt, die die Polymerisation der Verbindung auslöst.

**1,2-Bis(dimethyl(trifluormethylsulfonyloxy)silyl)ethin (1b)**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.38$  (s, MeSi). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.26$  (MeSi), 111.84 (C≡C), 118.59 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 314$  Hz,  $\text{CF}_3$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.1$ . – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 289 (11) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3$ ], 73 (100) [ $\text{Me}_3\text{Si}^+$ ]. –  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2$  (438.3): ber. C 21.92, H 2.74; gef. C 21.55, H 2.54.

**1,1,5,5-Tetramethyl-3,3-diphenyl-1,5-bis(trifluormethylsulfonyloxy)trisiloxan (2b)**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.34$  (s, 12H, MeSi), 6.93–7.49 (m, 10H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.34$  (MeSi), 117.47 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 315$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 127.92, 131.65, 134.04, 137.87 (Ph). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.8$  ( $\text{M}^{\text{OTf}}$ ),  $-41.8$  ( $\text{D}^{\text{Ph}_2}$ ). –  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Si}_3$  (628.5): ber. C 34.40, H 3.50; gef. C 33.97, H 3.31.

**Bis(dimethyl(trifluormethylsulfonyloxy)silyl)phenylmethan (3b)**: 2.88 g (10 mmol) **3a** werden in 250 ml Diethylether vorgelegt. Bei  $-20^\circ\text{C}$  tropft man eine Lösung von 2.90 g (19.5 mmol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  in 100 ml Diethylether in 30 min zu. Man rührt 2 h und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Die Vollständigkeit der Umsetzung wird NMR-spektroskopisch kontrolliert. Für Folgereaktionen wird die Reaktionslösung ohne Aufarbeitung eingesetzt. Die Destillation der Verbindung ist möglich, jedoch mit erheblichen Ausbeuteverlusten durch Zersetzungserscheinungen verbunden. Sdp.  $151\text{--}155^\circ\text{C}/0.005$  Torr, Ausb. (nach Destillation) 1.71 g **3b** (34%). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.27$  (s, 12H, MeSi), 3.84 (s, 1H, CHPh), 6.92–7.51 (m, 5H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.61$  (MeSi), 39.24 (CHPh), 118.27 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 312$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 124.13, 128.70, 129.84, 137.01 (Ph). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 36.7$ . – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 355 (6) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3$ ], 77 (100) [ $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ]. –  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2$  (504.4): ber. C 30.96, H 3.57; gef. C 31.27, H 3.68.

**Bis(dimethylphenylgermyl)dimethylsilylphenylmethan (5a)**: Eine Lösung von 5.05 g (10 mmol) **3b** in 100 ml Diethylether wird mit 20 mmol einer frisch bereiteten und titrierten Lösung von  $\text{Li-GeMePh}_2$  versetzt. Man rührt 2 h, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und fügt 200 ml Toluol zu. Das ausgefallene Lithiumtriflat wird abgetrennt, das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt durch fraktionierende Destillation isoliert. Sdp.  $162\text{--}166^\circ\text{C}/0.001$  Torr, Ausb. 2.38 g **5a** (42%). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.08$  (s, 12H, MeSi), 0.28 (s, 12H, MeGe), 2.35 (s, 1H, CHPh), 6.94–7.58 (m, 15H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -3.42$  (MeSi),  $-1.61$  (MeGe), 27.03 (SiCH), 124.35–137.89 (8 Linien, Ph). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -21.5$ . –  $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{Ge}_2\text{Si}_2$  (565.6): ber. C 57.33, H 7.07; gef. C 57.06, H 6.88.

**Bis(dimethyl(trifluormethylsulfonyloxy)germyl)dimethylsilylphenylmethan (5b)**: 5.65 g (10 mmol) **5a** werden in 150 ml Diethylether gelöst und bei  $-10^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 3.00 g (20 mmol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  in 150 ml Diethylether versetzt. Man rührt 2 h bei Raumtemp. und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Die Vollständigkeit der Reaktion wird NMR-spektroskopisch kontrolliert. Eine destillative Aufarbeitung ist nicht möglich. Das nahezu quantitativ anfallende Rohprodukt besitzt eine Reinheit von über 90%. Ausb. 6.66 g **5b** (94%). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.13$  (s, 12H, MeSi), 0.35 (s, 12H, MeGe), 2.67 (s, 1H, CHPh), 7.05–7.48 (m,

5H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.06$  (MeSi), 4.65 (MeGe), 33.46 (CHPh), 118.05 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 315$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 125.55, 128.08, 130.76, 138.03 (Ph). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -19.5$ . –  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{Ge}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2$  (709.6): ber. C 28.77, H 4.23; gef. C 29.31, H 4.45.

**Darstellung der Polymere 1c–6c**: 10 mmol der metallorganischen Verbindung bzw.  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2/2 \text{NEt}_3$  werden in 50 ml Diethylether gelöst oder suspendiert. Bei  $0^\circ\text{C}$  tropft man 10 mmol **1b–6b**, gelöst in 50 ml Diethylether, in 5 min zu. Lithiumtriflat fällt als weißer Feststoff, Ammoniumtriflat als hellgelbes Öl aus. Man trennt die Salze ab, entfernt das Lösungsmittel und entsetzt es durch 150 ml Toluol. Dabei fällt die restliche Salzmenge aus und wird abgetrennt. Man entfernt das Toluol i. Vak. und trocknet den Rückstand im Hochvakuum. Während **1c**, **5c** und **6c** einen pulvrigen Festzustand annehmen, bleiben **2c–4c** als hochviskose Öle zurück. Alle in der Folge angegebenen NMR-chemischen Verschiebungen sind Mittelwerte der verbreiterten Signale. Deren Halbwertsbreite beträgt in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren  $\delta = 0.10\text{--}0.25$ , in den  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren  $\delta = 1.5\text{--}3.0$ .

**Siloxan-Nomenklatur**:  $\text{M}^{\text{X}} = -\text{O}-\text{SiMe}_2\text{X}$ ;  $\text{D}^{\text{X}} = -\text{O}-\text{Si-MeX}-\text{O}-$ .

**1c**: Ausb. 2.03 g (94%). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.32$  (12H, MeSi), 7.29 (4H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -2.5$  (MeSi), 112.1 (C≡C), 133.0 (*o*-Ph), 137.6 (*i*-Ph). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -23.7$ . – IR:  $\tilde{\nu} = 2142 \text{ cm}^{-1}$  (C≡C). –  $M_w = 5140 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 1.78$ . –  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Si}_2$  (216.3): ber. C 66.64, H 7.40; gef. C 65.96, H 7.68.

**2c**: Ausb. 3.49 g (86%). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.25$  (12H, MeSi), 6.95–7.49 (14H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.7$  (MeSi), 127.5–138.2 (Ph). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -2.7$  ( $\text{M}^{\text{Ph}}$ ),  $-44.1$  ( $\text{D}^{\text{Ph}_2}$ ). –  $M_w = 4350 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 1.67$ . –  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_3$  (406.5): ber. C 65.01, H 6.40; gef. C 64.35, H 6.18.

**3c**: Ausb. 3.82 g (91%). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.15$  (12H, MeSi), 2.29 (1H, CHPh), 6.95–7.52 (15H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.7$  (MeSi), 29.5 (CHPh), 124.8–138.0 (Ph). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.3$  (MeSi),  $-43.0$  ( $\text{D}^{\text{Ph}_2}$ ). –  $M_w = 3120 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 1.83$ . –  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}_2$  (420.5): ber. C 65.70, H 6.66; gef. C 65.23, H 6.92.

**4c**: Ausb. 3.14 g (95%). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.09$  (12H, MeSi), 6.97–7.55 (10H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.5$  (MeSi), 127.9–137.1 (Ph). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -12.9$  (MeSi),  $-43.5$  ( $\text{D}^{\text{Ph}_2}$ ). –  $M_w = 3590 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 1.67$ . –  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}_3$  (330.4): ber. C 58.16, H 6.66; gef. C 58.65, H 6.92.

**5c**: Ausb. 3.87 g (89%). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.06$  (12H, MeSi), 0.18 (12H, MeGe), 2.38 (1H, CHPh), 6.91–7.54 (5H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -3.1$  (MeGe), 0.8 (MeSi), 29.9 (CHPh), 113.6 (C≡C), 124.0–136.1 (Ph). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -23.6$ . –  $M_w = 5180 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 1.90$ . –  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{Ge}_2\text{Si}_2$  (435.5): ber. C 46.84, H 6.89; gef. C 46.45, H 6.58.

**6c**: Ausb. 2.36 g (92%). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.06$ , 0.12 (MeSi). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -4.7$ ,  $-0.1$  (MeSi), 113.5 (C≡C). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -38.0$  (Si–Si–C≡),  $-42.0$  (Si–Si–Si). – IR:  $\tilde{\nu} = 2144 \text{ cm}^{-1}$  (C≡C). –  $M_w = 6620 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 2.02$ . –  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Si}_4$  (256.4): ber. C 46.84, H 9.36; gef. C 46.35, H 9.08.

[1] N. Auner, H.-H. Karsch, J. Weis, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 15–21.

[2] W. J. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, New York, **1968**.

[3] T. C. Kendrick, B. Parbhoo, J. M. White in *The Chemistry of Organosilicon Compounds* (Ed.: S. Patai, Z. Rappoport) J. Wiley & Sons Ltd., New York, **1989**, S. 1289–1361.

[4] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hajashi, M. Ijmura, *J. Mater. Sci.* **1978**, *13*, 2569–2576.

[5] S. Yajima, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1983**, *62*, 893–899.

- [6] R. West, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 327-346.
- [7] S. Yajima, K. Okamura, J. Hajashi, M. Omori, *J. Am. Ceram. Soc.* **1976**, *59*, 324-327.
- [8] S. Yajima, M. Omori, K. Okamura, J. Hajashi, C. Liaw, T. Matzuzawa, *Chem. Lett.* **1976**, 551-554.
- [9] Y. Hasegawa, M. Ijmura, S. Yajima, *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 720-728.
- [10] Y. Hasegawa, K. Okamura, *J. Mater. Sci.* **1983**, *18*, 3633-3648.
- [11] D. Seyferth, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* **1988**, *360*, 21-42.
- [12] R. Corriu, C. Guerin, B. Henner, A. Jean, B. Mutin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, C35-C39.
- [13] R. Corriu, Ph. Gerbier, C. Guerin, B. Henner, A. Jean, H. Mutin, *Organometallics* **1992**, *11*, 2507-2513.
- [14] J. M. Zeigler, L. A. Harrah, A. W. Johnson, *Adv. Resist Tech. Proc.* **1985**, *539*, 166-177.
- [15] R. G. Kepler, J. M. Zeigler, L. A. Harrah, S. R. Kurts, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1983**, *28*, 362-364.
- [16] R. West, A. R. Wolff, US-Pat. 4,569,953 (C 08 F2/50), 11.2.1986; *Chem. Abstr.* **1986**, *104*, P207878d.
- [17] B. Boury, D. Leclercq, P. H. Mutin, J. M. Planeix, A. Vioux, *Organometallics* **1991**, *10*, 1457-1461.
- [18] D. Seyferth, G. H. Wiseman, Y. F. Yu, T. S. Targos, C. A. Sobon, G. E. Koppetsh, *Proc. VIIIth Int. Symp. Organosilicon Chemistry St. Louis* (Ed.: E. R. Corey, J. Y. Corey, P. P. Gaspar), J. Wiley & Sons Ltd., New York, **1989**, S. 415-421.
- [19] S. Ijadi-Magshoody, X. Zhang, T. Barton, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 955-965.
- [20] T. J. Barton, S. Ijadi-Magshoody, Y. Pang, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1257-1260.
- [21] R. Corriu, Ph. Gerbier, C. Guerin, B. Henner, R. Fourcade, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 111-118.
- [22] J. Heinicke, W. Uhlig, A. Tzschach, G. Reinhold, *Acta Polymerica* **1990**, *41*, 538-543.
- [23] B. van Aefferden, W. Habel, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **1990**, *114*, 367-369.
- [24] B. van Aefferden, W. Habel, P. Sartori, DE-Pat. 3,841,348 (C 08 G 77/60), 13.6.1990; *Chem. Abstr.* **1991**, *114*, P63022b.
- [25] B. van Aefferden, W. Habel, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **1990**, *114*, 259-265.
- [26] W. Habel, H.-P. Judenau, P. Sartori, *J. Prakt. Chem.* **1993**, *335*, 61-68.
- [27] W. Habel, H.-P. Judenau, P. Sartori, *J. Prakt. Chem.* **1993**, *335*, 561-562.
- [28] A. Kimura, *Kobunshi Kagaku* **1972**, *29*, 665-667.
- [29] R. Corriu, C. Guerin, B. Henner, A. Jean, Th. Kuhlmann, FR-Pat. 2,646,162 (C 08 G 77/60), 26.10.1990; *Chem. Abstr.* **1991**, *114*, P248030w.
- [30] R. Corriu, C. Guerin, B. Henner, A. Jean, F. Garnier, A. Yasser, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 351-352.
- [31] J. L. Bredford, R. Corriu, Ph. Gerbier, C. Guerin, B. Henner, A. Jean, Th. Kuhlmann, F. Garnier, A. Yasser, *Organometallics* **1992**, *11*, 2500-2506.
- [32] S. Ijadi-Magshoody, T. J. Barton, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4485-4486.
- [33] E. Hengge, A. Baumegeger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, C39-C42.
- [34] E. Hengge, A. Baumegeger, M. Eibl, E. Hohenester, C. Kratky, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 722-724; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 641.
- [35] E. Hengge, *Nova Acta Leopoldina* **1986**, *264*, 367-382.
- [36] W. Habel, L. Mayer, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **1991**, *115*, 301-305.
- [37] W. Habel, L. Mayer, P. Sartori, *J. Prakt. Chem.* **1992**, *334*, 327-332.
- [38] W. Uhlig, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 47-53.
- [39] W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *601*, 125-132.
- [40] W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *603*, 109-117.
- [41] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 189-197.
- [42] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 377-383.
- [43] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 29-32.
- [44] W. Uhlig, C. Tretner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 31-35.
- [45] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, C45-C49.
- [46] C. Tretner, B. Zobel, R. Hummeltenberg, W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [47] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, C1-C3.
- [48] W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [49] H. H. Hergott, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, *1718*-1721.
- [50] H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hoffmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, *Synthesis* **1982**, 1-26.
- [51] A. Bassindale, T. Stout, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, C1-C3.
- [52] W. Uhlig, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, C1-C5.
- [53] H. Gilman, T. C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4031-4033.
- [54] H. Gilman, C. W. Gerow, *J. Amer. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4675-4676.
- [55] P. D. George, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1585-1588.
- [56] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, C6-C8.
- [57] R. D. Rieke, S. E. Bales, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 879-880.

[381/93]