

## 90. Phenylenbis(silandiyl-triflate) als neuartige Synthesebausteine für vielfältig strukturierte Organosilizium-Polymere

von Wolfram Uhlig

Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich,  
Universitätstrasse 6, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

(26.1.94)

---

### Phenylenebis(silandiyl triflates) – New Synthetic Building Blocks for Various Structured Organosilicon Polymers

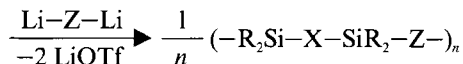
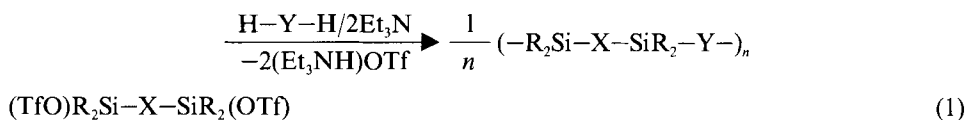
*Ortho*-, *meta*-, and *para*-substituted phenylenebis(silandiyl triflates) are prepared as new useful building blocks for the synthesis of polymers with a regular alternating arrangement of an organosilicon unit and a  $\pi$ -electron system (phenylene or ethynylene) in the backbone. Such polymers can be used as photoresists, semiconducting materials or precursors of silicon carbide. The phenylenebis(silandiyl-triflates) **5a–c** are obtained by protodesilylation of the corresponding (allylsilyl)- or [(diethylamino)silyl]benzenes **3a–c** and **4a–c**, respectively, with trifluoromethanesulfonic acid. Reactions with dinucleophiles like  $\text{Li}_2\text{C}_2$  and  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  lead to variously structured organosilicon polymers (see *Eqns. 11 and 12*), which are characterized by spectroscopic methods.

---

**Einleitung.** – Polymere, in denen Organosilizium-Einheiten mit  $\pi$ -Elektronensystemen, beispielsweise Phenylen- [1–4], Ethenylen- [5], Ethinylen- [6–10], Diethinylen- [11–13], Thienylen- [14–16], Furylen- [17] [18] oder Butinylen-Bausteinen [19] [20], in der Hauptkette regelmässig alternieren, finden in den letzten Jahren wachsendes Interesse. Dieses ist vor allem durch ihre potentielle Nutzung als Funktionsmaterialien (Photoresists, Halbleiter, Vorläufer für Siliziumcarbid) begründet. In der Regel werden diese Polymere durch eine *Wurtz*-Reaktion aus Bis(chlorosilyl)-substituierten Verbindungen erhalten. Einen zweiten Zugang stellt die Kupplungsreaktion von Dilithio-Derivaten der  $\pi$ -System-Bausteine mit organischen Dichlorosilanen oder Dichlorodisilanen dar. Verbindungen, die nach diesen Methoden hergestellt werden, enthalten jedoch immer einen geringen Prozentsatz Siloxy-Einheiten, die auf der Hydrolyse und Kondensation unumgesetzter Chlorosilyl-Einheiten im resultierenden Polymer beruhen. Siloxy-Einheiten in der Polymer-Kette bedeuten jedoch eine Unterbrechung der Elektronendelokalisation und senken daher die Photoaktivität und Leitfähigkeit der Polymere. Es hat daher nicht an der Suche nach alternativen Synthesewegen gefehlt. Genannt seien besonders Ringöffnungspolymerisationen mittels katalytischer Mengen von Alkyllithium-Verbindungen [6] [8], Polymerisationen von Diethinylsilanen mittels Pd-Katalysatoren [21] [22], von Diethinylidisilanen mit  $\text{Rh}^I$ -Katalysatoren [19] [20] oder von Phenylendisilanen mit Zirkonium-Verbindungen [23]. Auch die Umsetzung von Phenylenbis(magnesiumbromid) mit Chlorosilanen [24] bietet eine interessante Alternative.

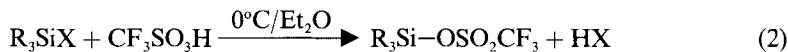
Bei unseren Untersuchungen zur Chemie der als 'Superelektrophile' bezeichneten monomeren, oligomeren und polymeren Silyl-triflate (Trifluoromethansulfonsäure-silyl-ester) [25–30] fanden wir einen weiteren effektiven Zugang zu vielseitig modifizierten

Organosilizium-Polymeren. Die Synthesen gemäss *Gl. 1* sind durch einen hohen Umsetzungsgrad gekennzeichnet, der die unerwünschte Siloxy-Gruppenbildung in den resultierenden Polymeren verhindert. Ausserdem ermöglicht die Kombinierbarkeit der Bis(silandiyl-triflate) mit zahlreichen Dinucleophilen die gezielte Synthese sehr unterschiedlich strukturierter Polymere.



X = C≡C [31], (SiMe<sub>2</sub>)<sub>n</sub> [32], CHPh [33]; Y = OSiPh<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O; Z = C≡C, C≡C-C≡C, PPh

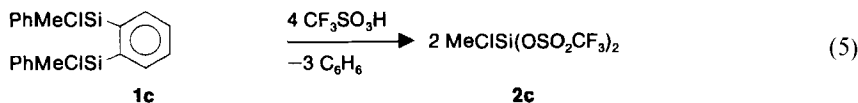
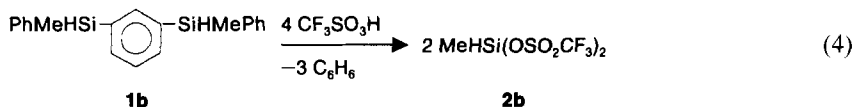
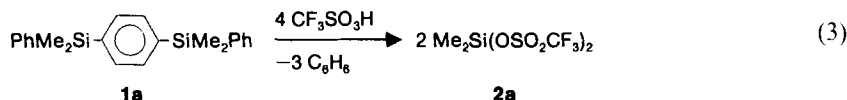
Silyl-triflate besitzen gegenüber anderen elektrophilen Reagenzien des Typs R<sub>3</sub>SiX eine Reihe wesentlicher Vorzüge [34]. Gemeinsam mit den Iodiden verfügen sie über die höchste Reaktivität aller Silylierungsreagenzien [35]. In der Anwendung sind sie diesen aufgrund ihrer Redox-Stabilität jedoch überlegen. Ausserdem werden bei der Umsetzung mit Nucleophilen keine dem Metall-Halogen-Austausch analogen Prozesse beobachtet [36]. Schliesslich besteht ein wichtiger Vorteil darin, dass speziell substituierte Silyl-triflate häufig leichter und selektiver herstellbar sind als analoge Halogen-Derivate. Diese Aussage basiert auf der Erkenntnis, dass Silizium-Element-Bindungen von Trifluoromethansulfonsäure (TfOH=CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) in selektiver Weise gemäss *Gl. 2* gespalten werden.



Die Spaltungsgeschwindigkeit der Bindung Si-X sinkt dabei in signifikanter Weise in der Reihenfolge: X = Et<sub>3</sub>N > Allyl > Naphth-1-yl > Phenyl > Cl > H, Alkyl > Alkyl [27] [37–39]. Einen Sonderfall stellt dabei die Umsetzung der Aminosilane mit CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H dar. Die Säure muss hier im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 zugesetzt werden, da das eliminierte Amin sofort zum Ammonium-trifluoromethansulfonat reagiert.

Unser Interesse richtete sich darauf, Phenylenbis(silandiyl-triflate) herzustellen und ihr Synthesepotential als Edukte für neue Silizium-haltige Oligo- und Polymere gemäss *Gl. 1* zu untersuchen. Dabei waren zum einen Polymere von Interesse, in denen die Phenylenbis(silandiyl)-Struktureinheiten mit π-Elektronensystemen alternieren. Zum anderen richteten sich unsere Untersuchungen auch auf die Synthese von Silphenylen-Siloxa-Copolymeren, einer Polymer-Klasse, die in optimaler Weise gute mechanische Eigenschaften mit hoher thermischer Stabilität verbindet [40–46].

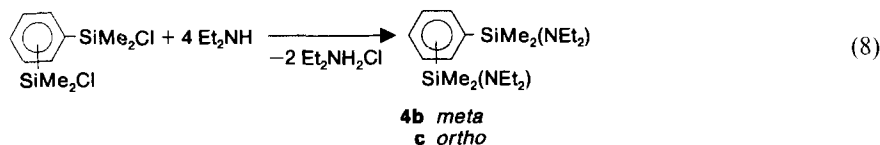
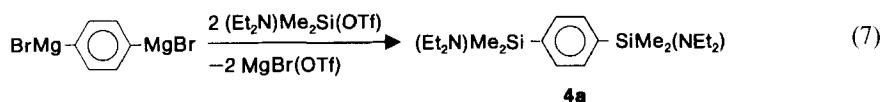
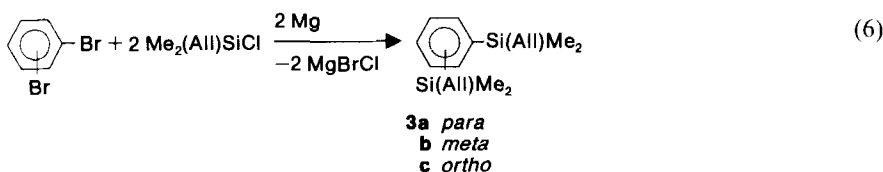
**Ergebnisse und Diskussion.** – Entsprechend der zur Spaltungsgeschwindigkeit der Bindung Si-X (*Gl. 2*) gemachten Aussagen sind Amino- oder Allylsilane ideale Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Silyl-triflaten. Da sie bezüglich ihrer Synthese jedoch einen grösseren präparativen Aufwand erfordern, setzt man sie nur dann ein, wenn die leichter zugänglichen Phenylsilane als Edukte ungeeignet sind. Dieses Problem tritt jedoch bei der Synthese von Phenylenbis(silandiyl-triflaten) auf, denn die Umsetzung der *ortho*-, *meta*- und *para*-substituierten Bis(phenylsilyl)benzole **1a-c** mit CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H



führt entsprechend der *Gl. 3–5* zur Spaltung sämtlicher Silizium-Aryl-Bindungen. Dabei ist kein signifikanter Unterschied in der Abspaltungsgeschwindigkeit der endständigen Ph-Gruppen und der verbrückenden Phenylen-Gruppe zu erkennen. Die resultierenden Silyl-triflate **2a–c** lassen sich anhand ihrer  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemischen Verschiebungen [26] leicht identifizieren.

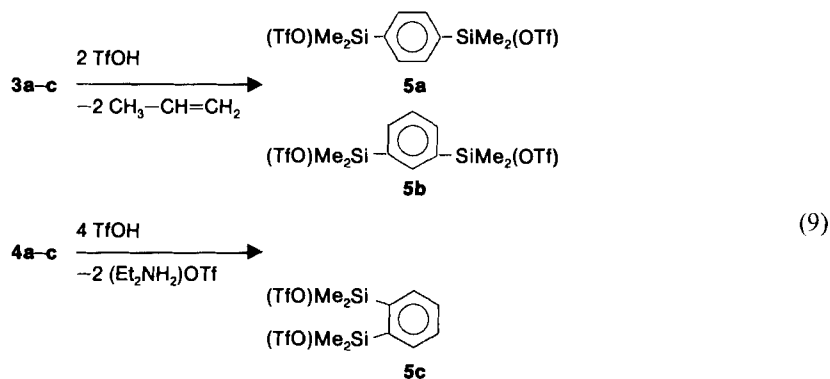
Es verbleiben als potentielle Abgangsgruppen für die selektive Protodesilylierung gemäss *Gl. 2* folglich nur die Amino- oder die Allyl-Gruppe. Die benötigten (Allylsilyl)benzole **3a–c** lassen sich in leichter Reaktion analog zu entsprechenden Synthesen von Methyl- und Phenyl-Derivaten nach der Methode von *Ishikawa et al.* [47] nach *Gl. 6* herstellen. Sie fallen in Ausbeuten von 48–60% als im Vakuum destillierbare Flüssigkeiten an. Auf eine möglichst niedrige Destillationstemperatur sollte geachtet werden, da ab einer Temperatur von 80° Zersetzungserscheinungen auftreten.

Zur Synthese der (Aminosilyl)benzole **4a–c** beschränken wir zwei alternative Synthesewege. Das 1,4-substituierte Derivat **4a** lässt sich durch Umsetzen von Phen-1,4-ylenbis(magnesiumbromid) [48] mit (Diethylamino)dimethylsilyl-triflat [44] nach *Gl. 7* erhalten.

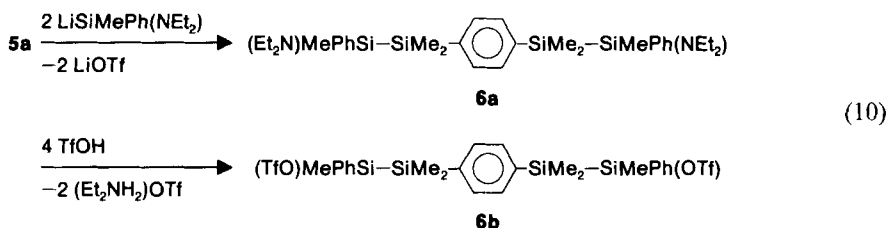


Die 1,2- und 1,3-dimetallierten Aromaten sind bedeutend weniger stabil [49–53] und analogen Reaktionen nicht zugänglich. So musste in diesen Fällen der aufwendigere Weg über die entsprechenden (Chlorosilyl)benzole [47] gemäss *Gl. 8* gewählt werden ( $\rightarrow$  **4b, c**), der natürlich auch für **4a** genutzt werden kann.

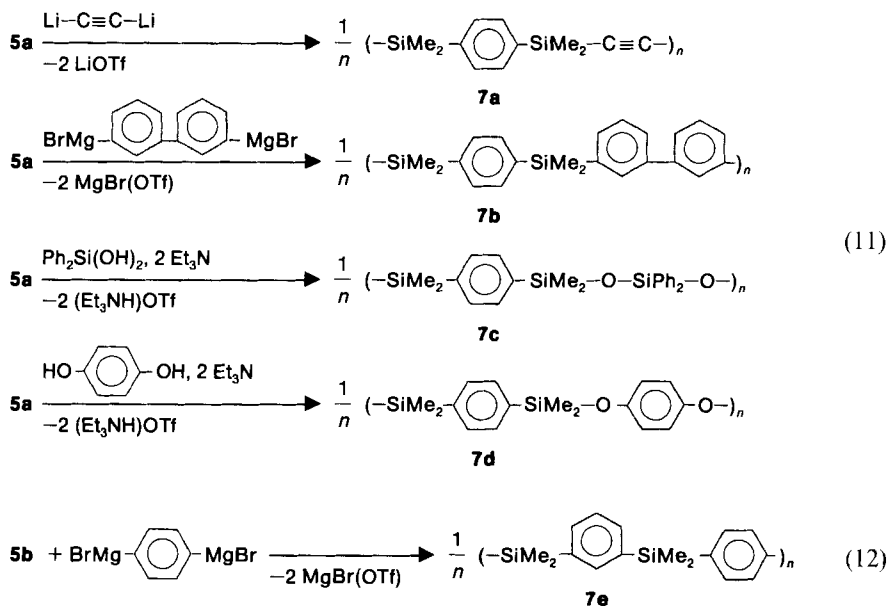
Ausgehend von den Allyl-Derivaten **3a–c** oder den Amino-Derivaten **4a–c** gelingt die Synthese der Phenylbis(silandiyl-triflate) **5a–c** bei  $0^\circ$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  oder chlorierten Kohlenwasserstoffen nach *Gl. 9*. Die Ausbeuten der Umsetzungen liegen nach Aussagen der  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren zwischen 90 und 95%. Somit empfiehlt es sich, **5a–c** für Folgumsetzungen ohne weitere Aufarbeitung einzusetzen. Eine Destillation der Verbindungen ist prinzipiell möglich, jedoch mit erheblichen Ausbeuteverlusten verbunden.



Am Beispiel von **5a** sei demonstriert, dass eine weitere Modifizierung der Bis(silandiyl-triflate) leicht möglich ist. Setzt man **5a** mit dem von *Tamao et al.* [54] [55] beschriebenen  $(\text{Et}_2\text{N})\text{MePhSiLi}$  um, so entsteht das Disilan-Derivat **6a**. Erneute Umsetzung mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  liefert nach *Gl. 10* das Bis(silandiyl-triflat) **6b**. Dieses stellt einen weiteren interessanten Synthese-Baustein für Organosilizium-Polymere dar.



Mit den Verbindungen **5a–c** und **6b** stehen neue hochreaktive Bis(silandiyl-triflate) zur Verfügung, die durch Umsetzung mit Dinucleophilen eine grosse Palette neuartiger Silizium-organischer Polymere zugänglich machen. Eine repräsentative Auswahl von Synthese-Varianten ausgehend von **5a** ist in *Gl. 11* vorgestellt ( $\rightarrow$  **7a–d**). Analoge Reaktionen sind auch mit **5b**, **5c** und **6b** realisierbar. Die Umsetzung von **5b** mit Phen-1,4-ylen-



bis(magnesiumbromid) lässt nach *Gl. 12* beispielsweise ein Polymer **7e** entstehen, in dem die Silyl-Einheiten alternierend über Phen-1,3-ylen- und Phen-1,4-ylen-Brücken verknüpft sind.

Die in den *Gl. 11* und *12* vorgestellten Beispiele vermitteln lediglich einen Eindruck von der Vielfältigkeit der möglichen Polymer-Synthesen ausgehend von Phenylenbis-(silandiyl-triflaten). Die Molmassen, die sich unter den im experimentellen Teil angegebenen Reaktionsbedingungen zwischen 5000 und 10000 g/mol bewegen, sind stark von der Konzentration der Reaktionspartner in Lösung abhängig. Höhere Konzentrationen führen zu höheren Molmassen. Wendet man das Verdünnungsprinzip an, so treten Molmassen von 2000–3000 g/mol auf.

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **7a–e** zeigen die für Polymere typischen verbreiterten Resonanzsignale. Mit einer Signalbreite von 2–4 ppm sind sie jedoch bedeutend schmäler als sie bei Polysilanen oder Polycarbosilanen beobachtet werden [56–58], die mittels *Wurtz*-Synthese hergestellt wurden. Hier können Signalbreiten bis 10 ppm erwartet werden. Die deutlich schmalen Resonanzen weisen daher auf eine hohe Regelmässigkeit der Strukturelemente in der Polymer-Kette hin.

Zukünftig stellt sich besonders die Frage, ob die hohe Reaktivität und Selektivität der Umsetzungen auch mit billigeren Abgangsgruppen als der Triflat-Gruppe erreichbar ist. Hier empfehlen sich besonders Untersuchungen am Fluorosulfonat, welches ebenfalls den Superelektrophilen zugerechnet wird.

## Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt, die Lsgm. nach gebräuchlichen Methoden getrocknet. Das stark hygroskopische  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  wurde vor Gebrauch destilliert und dann unter inerten Bedingungen aufbewahrt (detaillierte Angaben zur Reinigung von  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  und Aufarbeitung der Rückstände in [41], Kap. 7); Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$  in der Säure hatten immer unerwünschte Siloxanbildung als Nebenreaktion zur Folge. Die Ausgangsverbindungen  $\text{Li}_2\text{C}_2$  [9],  $(\text{Et}_2\text{N})\text{Me}_2\text{Si}(\text{OTf})$  [44],  $(\text{Et}_2\text{N})\text{MePhSiLi}$  [54] [55],  $\text{BrMgC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$  [48], 3,3'-Bis(bromomagnesium)biphenyl [59] [60] und  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  [61] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -NMR: Multikern-Instrumente AC 80, AM 200 oder WM 300;  $\delta$  in ppm rel. zu  $\text{SiMe}_4$ ,  $J$  in Hz;  $\delta$  ( $^{29}\text{Si}$ ) triflat-substituierter Si-Atome sowie  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) benachbarter C-Atome sind mit einer Schwingungsbreite von 5 ppm konzentrationsabhängig (Angaben bzgl. ca. 1,5M Lsgm). MS: Varian CH 7A; Angabe von  $m/z$  (rel. %). Die Molmassen der Polymere wurde mittels 'size-exclusion'-Chromatographie (SEC) mit Toluol als Laufmittel bestimmt, diejenigen der Monomere mittels MS. Alle Verbindungen wurden elementaranalytisch charakterisiert.

2. *Umsetzung von 1a-c mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ .* Zu einer Lsg. von je 0,01 mol nach [47] hergestelltem Bis(phenylsilyl)benzol **1a-c** in 200 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird unter  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Kontrolle eine Lsg. von  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $0^\circ$  getropft. Nach Zusatz von 0,04 mol  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  ist ein eindeutiger Reaktionsablauf zu erkennen. Die in über 90% Ausbeute entstandenen Silyl-bis(triflate) **2a-c** können anhand ihrer bekannten  $\delta$  ( $^{29}\text{Si}$ ) im NMR [32] [33] identifiziert werden.  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 16,5 (**2a**); -6,7 ( $J(\text{Si},\text{H}) = 308$ , (**2b**)); -41,3 (**2c**).

3. *Bis(allylsilyl)benzole 3a-c.* Zu einem Gemisch von 7,3 g (0,3 mol) Mg-Spänen und 250 ml THF tropft man unter Rühren innerhalb von 3 h eine Mischung aus 35,5 g (0,15 mol) des entsprechenden Dibromobenzols, 40 g (0,3 mol) (Allyl)chlorodimethylsilan und 50 ml THF zu, wobei die Temp.  $30^\circ$  nicht überschreiten sollte. Man rührt noch 3 h und fällt die Mg-Salze durch Zusatz von 300 ml Hexan. Diese werden abfiltriert, und das Filtrat wird eingedampft. Der Rückstand wird i.V. fraktioniert, wobei der Druck so gewählt wird, dass die Destillationstemp.  $80^\circ$  nicht überschreitet (Zersetzungsgefahr): **3a-c** als farblose Flüssigkeiten.

1,4-Bis[(allyl)dimethylsilyl]benzol (**3a**): 21,7 g (53%). Sdp.  $65-67^\circ/0,3$  Torr.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,28 (s, 2  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 1,65 (d,  $^3J = 7$ , 2  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ); 4,81 (d,  $^3J = 10$ , 2 H, 2  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$  (cis)); 4,89 (d,  $^3J = 14$ , 2 H, 2  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$  (trans)); 5,82 (m, 2  $\text{CH}=\text{CHCH}_2$ ); 7,31 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,42 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 25,56 ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ); 116,05 ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ); 131,64 ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ); 133,56, 139,01 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -5,6. MS (70 eV): 233 (9, [ $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5$ ] $^+$ ), 41 (100, [ $\text{C}_3\text{H}_5$ ] $^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Si}_2$  (274,32): C 70,05, H 9,48; gef.: C 69,79, H 9,23.

1,3-Bis[(allyl)dimethylsilyl]benzol (**3b**): 25 g (61%). Sdp.  $60-62^\circ/0,1$  Torr.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,31 (s, 2  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 1,61 (d,  $^3J = 6,5$ , 2  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ); 4,75 (d,  $^3J = 10,5$ , 2 H, 2  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$  (cis)); 4,87 (d,  $^3J = 14$ , 2 H, 2  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$  (trans)); 5,91 (m, 2  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ); 7,03-7,64 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,65 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 27,13 ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ); 115,76 ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ); 133,09 ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ); 128,62, 133,23, 135,97, 139,98 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -6,9. MS (70 eV): 233 (4, [ $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5$ ] $^+$ ), 73 (100, [ $\text{Me}_3\text{Si}$ ] $^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Si}_2$  (274,32): C 70,05, H 9,48; gef. C 69,87, H 9,53.

1,2-Bis[(allyl)dimethylsilyl]benzol (**3c**): 19,7 g (48%). Sdp.  $56-58^\circ/0,1$  Torr.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,34 (s, 2  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 1,66 (d,  $^3J = 6$ , 2  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ); 4,87 (d,  $^3J = 11,5$ , 2 H, 2  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$  (cis)); 4,98 (d,  $^3J = 15,5$ , 2 H, 2  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$  (trans)); 5,98 (m, 2  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ); 6,95-7,54 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,34 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 27,98 ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ); 116,09 ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ); 132,65 ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ); 130,11, 136,23, 141,04 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -7,1. MS (70 eV): 233 (2, [ $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5$ ] $^+$ ), 77 (100, [ $\text{Ph}$ ] $^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Si}_2$  (274,32): C 70,05, H 9,48; gef.: C 69,54, H 9,21.

4. *1,4-Bis[(diethylanino)dimethylsilyl]benzol (4a).* Zu einer Lsg. von 5,6 g (0,02 mol)  $(\text{Et}_2\text{N})\text{Me}_2\text{Si}(\text{OTf})$  in 150 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  tropft man bei  $0^\circ$  eine Lsg. von 0,01 mol 1,4-(BrMg) $\text{C}_6\text{H}_4$ (MgBr) innerhalb von 30 min. Man rührt noch 2 h bei RT. Dann wird das Lsgm. abgedampft und durch 150 ml Toluol ersetzt. Das dabei ausgefallene Mg-Salz wird abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand i.V. fraktioniert: 2,05 g (61%). Sdp.  $107-109^\circ/0,01$  Torr.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,34 (s, 2  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 1,12 (t,  $^3J = 6,5$  Hz, 4  $\text{MeCH}_2$ ); 2,86 (q, 4  $\text{MeCH}_2$ ); 7,39 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,12 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 15,12 ( $\text{MeCH}_2$ ); 43,56 ( $\text{MeCH}_2$ ); 134,08, 140,11 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,3. MS (70 eV): 336 (5, [ $\text{M}^+$ ]), 72 (100, [ $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$ ] $^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_2$  (336,36): C 64,27, H 10,70, N 8,33; gef.: C 64,09, H 10,43, N 8,15.

5. *Bis[(diethylanino)silyl]benzole 4b,c.* Zu einer Lsg. von 26,3 g (0,1 mol) des entsprechenden Bis(chlorodimethylsilyl)benzols [47] in 500 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  tropft man bei  $0^\circ$  unter Rühren eine Lsg. von 30,6 g (0,42 mol)  $\text{Et}_2\text{NH}$  in 200 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  innerhalb von 3 h zu. Man führt noch 3 h bei RT. und filtriert dann das ausgefallene  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  ab. Das Lsgm. wird abgedampft und der Rückstand fraktioniert.

1,3-Bis[(diethylamino)dimethylsilyl]benzol (**4b**): 23,8 g (71%). Sdp. 99–103°/0,01 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,35 (s, 2 Me<sub>2</sub>Si); 1,16 (t, <sup>3</sup>J = 7, 4 MeCH<sub>2</sub>); 2,89 (q, 4 MeCH<sub>2</sub>); 7,11–7,72 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,97 (Me<sub>2</sub>Si); 16,98 (MeCH<sub>2</sub>); 44,19 (MeCH<sub>2</sub>); 127,95, 135,21, 137,43, 139,89 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,8. MS (70 eV): 336 (4, [M]<sup>+</sup>), 77 (100, [Ph]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (336,36): C 64,27, H 10,70, N 8,33; gef.: C 63,99, H 10,45, N 8,55.

1,2-Bis[(diethylamino)dimethylsilyl]benzol (**4c**): 19,5 g (58%). Sdp. 94–96°/0,01 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,38 (s, 2 Me<sub>2</sub>Si); 1,15 (t, <sup>3</sup>J = 7, 4 MeCH<sub>2</sub>); 2,92 (q, 4 MeCH<sub>2</sub>); 7,16–7,75 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3,45 (Me<sub>2</sub>Si); 17,34 (MeCH<sub>2</sub>); 45,12 (MeCH<sub>2</sub>); 128,12, 134,99, 139,16 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): –1,4. MS (70 eV): 321 (11, [M – Me]<sup>+</sup>), 77 (100, [Ph]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (336,36): C 64,27, H 10,70, N 8,33; gef.: C 64,48, H 10,95, N 8,20.

6. *Phenylenbis(silandiyl-triflate) 5a–c. Methode 1.* Zu einer Lsg. von je 5,5 g (0,02 mol) Bis(allyl)dimethylsilyl]benzol **3a–c** in 150 ml Et<sub>2</sub>O tropft man bei –20° eine Lsg. von 6 g (0,04 mol) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H in 100 ml Et<sub>2</sub>O innerhalb von 30 min. Dann erwärmt man auf RT. und dampft ab. Reaktionskontrolle mittels <sup>1</sup>H- bzw. <sup>29</sup>Si-NMR: Ausbeuten 93–96% (<sup>1</sup>H-NMR-Integrale). Für Folgeumsetzungen wird die Reaktionslösung ohne Aufarbeitung eingesetzt. Eine destillative Aufarbeitung ist möglich, jedoch nur unter erheblichen Verlusten (Ausbeuten 25–45%). Zur Charakterisierung werden destillierte Verbindungen verwendet.

*Methode 2.* Zu einer Lsg. von je 3,36 g (0,01 mol) Bis[(diethylamino)dimethylsilyl]benzol **4a–c** in 150 ml Et<sub>2</sub>O tropft man bei –40° unter Rühren eine Lsg. von 6 g (0,04 mol) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H innerhalb von 15 min. Man erwärmt auf RT., filtriert das ausgefallene CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) ab, und dampft ein. Reaktionskontrolle mittels NMR: Ausbeuten 95–98%. Bzgl. destillativer Aufarbeitung, s. *Methode 1*.

[Phen-1,4-ylenbis(dimethylsilyl)]-bis(trifluoromethansulfonat) (**5a**): Sdp. 124–126°/0,005 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,51 (s, 2 Me<sub>2</sub>Si); 7,44 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3,88 (Me<sub>2</sub>Si); 118,23 (q, <sup>1</sup>J = 315, CF<sub>3</sub>); 135,27, 138,89 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 33,4. MS (70 eV): 475 (4, [M – Me]<sup>+</sup>), 77 ([Ph]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (490,34): C 29,39, H 3,26; gef.: C 28,97, H 3,05.

[Phen-1,3-ylenbis(dimethylsilyl)]-bis(trifluoromethansulfonat) (**5b**): Sdp. 121–123°/0,005 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,54 (s, 2 Me<sub>2</sub>Si); 7,07–7,69 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,76 (Me<sub>2</sub>Si); 117,93 (q, <sup>1</sup>J = 312, CF<sub>3</sub>); 127,34, 134,56, 136,99, 138,79 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 32,5. MS (70 eV): 490 (1, [M]<sup>+</sup>), 73 (100, [Me<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (490,34): C 29,39, H 3,26; gef.: C 29,58, H 3,39.

[Phen-1,2-ylenbis(dimethylsilyl)]-bis(trifluoromethansulfonat) (**5c**): Sdp. 117–120°/0,005 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,57 (s, 2 Me<sub>2</sub>Si); 7,15–7,81 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3,67 (Me<sub>2</sub>Si); 118,45 (q, <sup>1</sup>J = 310, CF<sub>3</sub>); 127,67, 134,56, 140,55 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 31,8. MS (70 eV): 341 (5, [M – CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 77 (100, [Ph]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (490,34): C 29,39, H 3,36; gef.: C 29,76, H 3,54.

7. 1,4-Bis[2-(diethylamino)-1,1,2-trimethyl-2-phenyldisilanyl]benzol (**6a**). Zu einer Lsg. von 4,9 g (0,01 mol) **5a** in 250 ml Et<sub>2</sub>O tropft man bei –20° eine frisch bereitete und gekühlte Lsg. von 0,02 mol LiSiMePh(Et<sub>2</sub>N) [54] innerhalb von 1 h. Man erwärmt auf RT. und dampft ein. Nach Zugabe von 200 ml Toluol fällt das entstandene CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li als weisser Feststoff aus und wird abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand im Feinvakuum destilliert (Zersetzung meist unvermeidbar): 2,25 g (39%) (1:1)-Gemisch von *meso*- und *rac*-**6a** (verdoppelte NMR-Signale, Intensitätsverhältnis 1:1). Sdp. 170–176°/0,001 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,27/0,29 (2s, 2 Me<sub>2</sub>Si); 0,37/0,40 (2s, 2 MeSi); 1,11/1,15 (2t, 4 MeCH<sub>2</sub>); 2,79/2,85 (2q, 4 MeCH<sub>2</sub>); 6,95–7,82 (m, 14 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): –3,45, –2,78 (Me<sub>2</sub>Si); 0,65, 1,24 (MeSi); 15,67, 16,89 (MeCH<sub>2</sub>); 42,78, 44,00 (MeCH<sub>2</sub>); 127,6–140,8 (arom. C). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): –23,9, –22,8 (Me<sub>2</sub>Si); –16,0, –15,1 (MeSi). MS (70 eV): 427 (2, [M – Ph – Et<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>), 77 (100, [Ph]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> (576,66): C 66,65, H 9,02, N 4,86; gef.: C 66,23, H 8,67, N 5,15.

8. {Phen-1,4-ylenbis[1,2,2-trimethyl-1-phenyldisilan-2,1-diyl]}-bis(trifluoromethansulfonat) (**6b**). Zu einer Lsg. von 1,45 g (0,0025 mol) **6a** in 100 ml Et<sub>2</sub>O tropft man bei 0° eine Lsg. von 1,5 g (0,01 mol) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H in 20 ml Et<sub>2</sub>O innerhalb von 15 min. Das ausgefallene CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Reaktionskontrolle mittels NMR: Ausbeute 93–95%. Da eine destillative Reinigung der Verbindung nicht möglich ist, wird sie für Folgereaktionen ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,35/0,38 (2s, 2 Me<sub>2</sub>Si); 0,59, 0,63 (s, 2 MeSi); 6,91–7,85 (m, 14 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): –2,98, –2,17 (Me<sub>2</sub>Si); 5,67, 6,23 (MeSiOTf); 117,45, 118,62 (2q, 2 CF<sub>3</sub>); 127,0–140,5 (arom. C). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): –23,6, –22,6 (Me<sub>2</sub>Si); 25,3, 26,8 (MeSiOTf).

9. *Polymere 7a,b,e.* Zu einer Lsg. von 4,9 g (0,01 mol) **5a** bzw. **5b** in 150 ml Et<sub>2</sub>O tropft man bei 0° unter Rühren eine frisch bereitete und titrierte Lsg. von 0,01 mol der entsprechenden Organolithium- oder Organomagnesium-Verbindung innerhalb von 10 min. Man erwärmt auf RT. und dampft ein. Nach Zusatz von 200 ml Toluol fällt CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li oder (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mg aus und wird abfiltriert. Das Lsgm. wird eingedampft und der Rückstand i. HV. 12 h

getrocknet: Polymere als gelbe Pulver. NMR (s. unten):  $\delta$ 's = Mittelwerte der für Polymere typischen breiten Signal-Gruppen;  $^{29}\text{Si}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalbreite ca. 2–4 ppm.

**Polymere 7c,d:** Zu einer Lsg. von 4,9 g (0,01 mol) **5a** in 250 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  tropft man bei  $0^\circ$  eine Mischung aus 0,01 mol der aciden Komponente und 0,022 mol  $\text{Et}_3\text{N}$  in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  innerhalb von 30 min. Das  $\text{CF}_3\text{SO}_3(\text{Et}_3\text{NH})$  fällt als hellgelbes Öl aus und wird abgetrennt. Man dampft das Lsgm. ein: Polysiloxane als hochviskose Öle.

**Poly[(dimethylsilylanyl)phen-1,4-ylen(dimethylsilylanyl)ethin-1,2-diy] (7a):** 1,95 g (90%). Schmp.  $150\text{--}170^\circ$ . IR:  $2146\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,31 (12 H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 7,31 (4 arom. H).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $-2,5$  ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 111,7 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); 134,0, 139,5 (arom. C).  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $-21,6$ .  $M_w$  6850 g/mol. Anal. ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Si}_2$  (216,28): C 66,63, H 7,40; gef.: C 66,17, H 7,68.

**Poly[(dimethylsilylanyl)(1,1'-biphenyl-3,3'-diyl)(dimethylsilylanyl)phen-1,4-ylen] (7b):** 3,0 g (88%). Schmp.  $> 210^\circ$  (Zers.).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,45 (12 H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 6,90–7,75 (12 arom. H).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $-3,5$  ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 127,0–140,5 (arom. C).  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $-10,2$ .  $M_w$  7230 g/mol. Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Si}_2$  (344,38): C 76,72, H 6,97; gef.: C 75,97, H 6,54.

**Poly[oxy(diphenylsilylanyl)oxy(dimethylsilylanyl)phen-1,4-ylen(dimethylsilylanyl)] (7c):** 3,7 g (92%).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,43 (12 H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 6,91–7,83 (14 arom. H).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $-0,6$  ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 127,0–138,5 (arom. C).  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $-42,9$  ( $\text{Ph}_2\text{Si}$ );  $-1,8$  ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ).  $M_w$  8500 g/mol. Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_3$  (406,46): C 65,01, H 6,40; gef.: C 64,39, H 6,11.

**Poly[oxy(dimethylsilylanyl)phen-1,4-ylen(dimethylsilylanyl)oxyphen-1,4-ylen] (7d):** 2,8 g (94%).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,45 (12 H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 6,85 (4 H,  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$ ); 7,30 (4 H,  $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $-1,2$  ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 121,5, 152,0 ( $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$ ); 134,1, 140,0 ( $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}$ ).  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $-1,1$ .  $M_w$  8400 g/mol. Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}_2$  (300,32): C 63,99, H 6,66; gef.: C 63,44, H 6,30.

**Poly[(dimethylsilylanyl)phen-1,3'-diyl(dimethylsilylanyl)phen-1,4-diy] (7e):** 2,3 g (85%). Schmp.  $140\text{--}160^\circ$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,61 (12 H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 7,10–7,85 (8 arom. H).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $-1,2$  ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); 127,0–140,5 (arom. C).  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $-11,3$ .  $M_w$  = 7430 g/mol. Anal. ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Si}_2$  (268,32): C 71,62, H 7,45; gef.: C 71,30, H 7,04.

Der Autor dankt der *Wacker Chemie GmbH*, Burghausen, für Chemikalienspenden. Herrn Prof. *R. Nesper* sei für fördernde Unterstützung der Arbeiten gedankt.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Ishikawa, H. Ni, K. Matsuzaki, K. Nate, H. Yokono, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1984**, *22*, 669.
- [2] K. Nate, M. Ishikawa, H. Ni, H. Watanabe, Y. Saheki, *Organometallics* **1987**, *6*, 1673.
- [3] M. Ishikawa, K. Nate, in 'Inorganic and Organometallic Polymers', ACS Symp. Ser., Washington, DC, 1988, Vol. 360, S. 209.
- [4] K. Shiina, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, C 57.
- [5] J. Ohshita, D. Kanya, M. Ishikawa, T. Yamanaka, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, C 18.
- [6] M. Ishikawa, Y. Hasegawa, A. Kunai, T. Yamanaka, *Organometallics* **1989**, *8*, 2741.
- [7] T. Iwahara, S. Hayase, R. West, *Macromolecules* **1990**, *23*, 1298.
- [8] M. Ishikawa, T. Hatano, Y. Hasegawa, T. Horio, A. Kunai, Y. Miyai, T. Ishida, T. Tsukihara, T. Yamanaka, T. Koike, J. Shioya, *Organometallics* **1992**, *11*, 1604.
- [9] S. Ijadi-Magshoody, Y. Pang, T. J. Barton, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 955.
- [10] E. Hengge, A. Baumegger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, C 39.
- [11] M. Ishikawa, Y. Hasegawa, A. Kunai, T. Yamanaka, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, C 57.
- [12] S. Ijadi-Magshoody, T. J. Barton, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4485.
- [13] J. L. Bredfort, R. Corriu, Ph. Gerbier, C. Guerin, B. Henner, A. Jean, T. Kuhlmann, F. Garnier, A. Yasser, *Organometallics* **1992**, *11*, 2500.
- [14] S. Hu, W. P. Weber, *Polym. Bull.* **1989**, *21*, 133.
- [15] J. Ohshita, D. Kanaya, M. Ishikawa, T. Koike, T. Yamanaka, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2106.
- [16] P. Chicart, R. Corriu, J. Moreau, F. Garnier, A. Yasser, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 8.
- [17] H. H. Hong, W. P. Weber, *Polymer. Bull.* **1989**, *22*, 363.
- [18] J. Ohshita, D. Kanaya, M. Ishikawa, T. Yamanaka, *Chem. Express* **1990**, *5*, 489.
- [19] J. Ohshita, K. Furumori, M. Ishikawa, T. Yamanaka, *Organometallics* **1989**, *8*, 2084.
- [20] J. Ohshita, A. Matsuguchi, K. Furumori, R. Hong, M. Ishikawa, T. Yamanaka, T. Koike, J. Shioya, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2134.



- [21] R. Corriu, W. E. Douglas, Z. Yang, Y. Karakus, G. H. Gross, D. Bloor, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 455, 69.
- [22] R. Corriu, W. E. Douglas, Z. Yang, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1990**, 28, 431.
- [23] T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1487.
- [24] J. Ohshita, D. Kanaya, M. Ishikawa, *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, 7, 269.
- [25] W. Uhlig, Habilitationsschrift, Universität Halle, 1991.
- [26] W. Uhlig, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 47.
- [27] W. Uhlig, in 'Organosilicon Chemistry', Eds. N. Auncr und J. Weis, VCH, Weinheim, 1993, S. 21–26.
- [28] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452, 29.
- [29] W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1479.
- [30] W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 601, 125.
- [31] C. Tretner, B. Zobel, R. Hummeltenberg, W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 468, 63.
- [32] W. Uhlig, *Chem. Ber.* **1994**, im Druck.
- [33] W. Uhlig, *Z. Naturforsch.* **1994**, im Druck.
- [34] 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.
- [35] H. H. Hergott, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1718.
- [36] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 189.
- [37] W. Uhlig, C. Tretner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 467, 31.
- [38] A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 271, C 1.
- [39] W. Uhlig, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, C 1.
- [40] R. Corriu, D. Laclerq, P. H. Mutin, H. Samson, A. Vioux, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, 32, 187.
- [41] R. E. Burks, E. R. Covington, M. V. Jackson, J. E. Curry, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1973**, 11, 319.
- [42] P. R. Dvornic, R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1982**, 20, 951.
- [43] Y. C. Lai, P. R. Dvornic, R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1982**, 20, 2277.
- [44] E. A. Williams, J. H. Wengovius, V. M. van Valkenburgh, J. F. Smith, *Macromolecules* **1991**, 24, 1445.
- [45] K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6700.
- [46] S. A. Nye, S. A. Swint, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, 32, 131.
- [47] M. Ishikawa, H. Sakamoto, M. Ishii, J. Ohshita, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 3281.
- [48] R. D. Rieke, S. E. Bales, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 879.
- [49] J. L. Wardell, in 'The Chemistry of the Metal-Carbon Bond', Ed. F. R. Hartley, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1987, Vol. 4, S. 1–159.
- [50] C. L. Raston, G. Salem, in 'The Chemistry of the Metal-Carbon Bond', Ed. F. R. Hartley, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1987, Vol. 4, S. 159–306.
- [51] B. J. Wakefield, 'The Chemistry of Organolithium Compounds', Pergamon Press, Oxford, 1974, S. 66.
- [52] G. Wittig, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 883.
- [53] R. A. Baldwin, M. T. Cheng, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 1572.
- [54] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3989.
- [55] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *Organometallics* **1993**, 12, 580.
- [56] R. West, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 327.
- [57] J. Heinicke, W. Uhlig, A. Tzschach, G. Reinhold, *Acta Polym.* **1990**, 41, 538.
- [58] B. van Aefferden, W. Habel, P. Sartori, *Chem.-Ztg.* **1990**, 114, 367.
- [59] H. Staab, F. Binnig, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 293.
- [60] K. Mukai, M. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 2695.
- [61] P. D. George, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1585.