

Synthese und Folgereaktionen von borhaltigen Poly(phenylcarbosilanen)Dieter Griebenow, Wolfgang Habel, Lutz Mayer, Andreas Oelschläger und
Thomas Windmann

Duisburg, Fachbereich 6 (AOC) der Gerhard-Mercator-Universität-GH

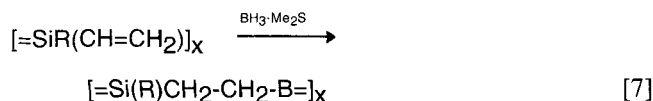
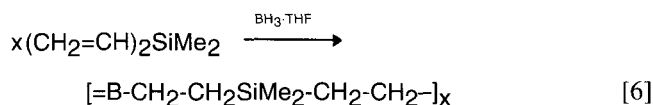
Eingegangen am 8. Mai bzw. 15. Juli 1996

*Herrn Professor Dr. Peter Sartori zum 65. Geburtstag gewidmet***Synthesis and Following Reactions of Boron-containing Poly(phenylcarbosilanes)**

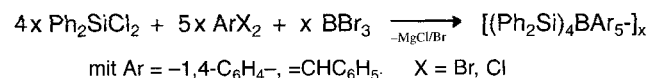
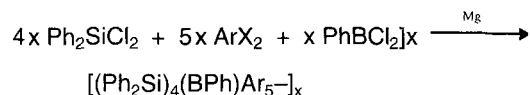
Die Synthese von borhaltigen Poly(carbosilanen) oder Poly(silanen) läßt sich auf verschiedenen, in der Literatur beschriebenen Wegen verwirklichen.

1. Der Einsatz von Poly(borodiphenylsiloxan) (Python) führt bei der Pyrolyse von Poly(silanen) zu borhaltigen Produkten, in denen Bor über B–O–Si-Bindungen in das Molekülgerüst eingebaut ist [1–5].

2. Mehrfachbindungen von monomeren und polymeren Vinyl- oder Ethinylsilanen werden in Folgereaktionen durch BH₃-Addukte in die entsprechenden borhaltigen Verbindungen mit B–C–Si-Bindungen überführt [6, 7].



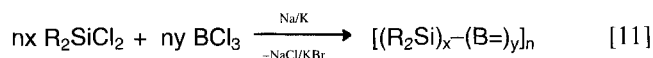
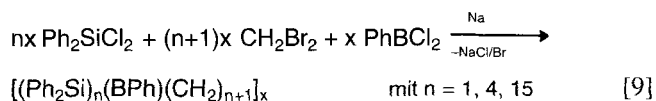
3. Bei Variation der organischen, die Carbosilanverbrückung bildenden Gruppierungen ist auch die Grignard-Reaktion für die Synthese borhaltiger Poly(carbosilane) mit B–C–Si-Bindungen geeignet. Nach:



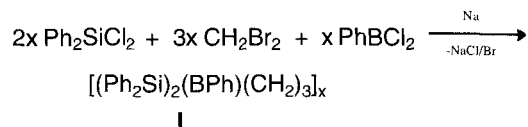
gelingt die Darstellung Benzyliden- und *para*-Phenylen-verbrückter Poly(carbosilane) [8].

4. Die Umsetzung von RBCl₂ (mit R = Me, Ph), BBr₃ oder BCl₃, Dialkyldichlorsilanen und Methylenbromid mit Natrium [9, 10] oder einer Natrium/Kalium-Legierung [11] als Re-

duktionsmittel ermöglicht, im Sinne einer Wurtz'schen-Kondensation, die Darstellung nahezu sauerstofffreier Poly(carbosilane). Auch hier ist Bor über B–C–Si-Inkreme eingebaute.



Folgereaktionen an borhaltigen Poly(carbosilanen) sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Mit der von uns bevorzugten Direktsynthese nach Punkt 4, sollte ein Poly(borophenylcarbosilan) synthetisiert, charakterisiert und in anschließenden Substitutionsreaktionen der funktionellen Phenylgruppen in modifizierte Verbindungen überführt werden.

Poly(borophenylcarbosilan) I

Wie vorstehend wurde die Ausgangsverbindung I als dunkelbrauner, gut in Ethern, Aromaten und Chloralkanen löslicher Feststoff synthetisiert. Bei dem Poly(carbosilan) I handelt es sich um eine oligomere Verbindung, deren Zahlenmittel $M_n = 755$ und Gewichtsmittel $M_w = 3790$ g/mol betragen. Die Polydispersität errechnet sich zu $M_w/M_n = 5,02$. Die Elementaranalysen lauten in Gew.% (theor. Wert): C 79,70 (80,14); Si 10,35 (11,36); H 6,21 (6,32); B 2,10 (2,18).

Die für den Boreinbau charakteristische asymmetrische B–C-Schwingungsbande erscheint im IR-Spektrum bei 1340 cm⁻¹.

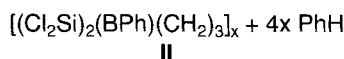
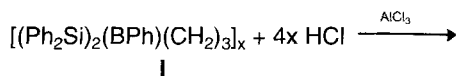
Das ¹H-NMR-Spektrum ist dem des borfreien Poly(diphenylsilylen-co-methylens) ähnlich [12]. Die Phenylgruppen der Diphenylsilylen- sind nicht von denen der Phenylborylen-Inkreme zu unterscheiden. Die Aromaten-Protonen treten

um 7,3 ppm in Resonanz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum überlagern sich die Resonanzen der Kohlenstoffatome der am Silicium und Bor gebundenen Phenylgruppen zu zwei breiten Signalen, die im Bereich von 127,7 bis 128,7 ppm (C-3,4,5) und 135,5 bis 137,4 ppm (C-1,2,6) in Erscheinung treten.

Neben den Carbosilan-Gruppen C-Si-C (0 bis -12 ppm) lassen sich Di-Si-Si-C (-15 bis -24 ppm), cyclische (um -35 ppm) sowie lineare Oligosilylen-Inkrementen Si-Si-Si (-40 bis -45 ppm) im ^{29}Si -NMR-Spektrum nachweisen [13]. CH_2 -, C_2H_4 -, C_3H_6 - und seltener C_xH_{2x} -Gruppierungen, die als Carbosilanbrücken fungieren und im Verlauf der Wurtz-Kondensation gebildet werden, weisen im ^{13}C -NMR-Spektrum chemische Verschiebungen zwischen 0 und 40 ppm und im ^1H -NMR-Spektrum in der genannten Reihenfolge Signale bei 0, 0,8 und 1,7 ppm auf.

Poly(borochlorocarbosilan) II

Durch eine modifizierte Friedel-Crafts-Reaktion mit der Lewisäure AlCl_3 als Katalysator wird Verbindung I in ein Poly(borochlorocarbosilan) II überführt.



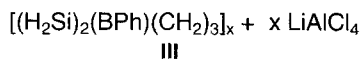
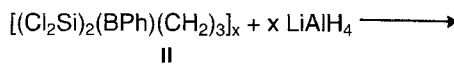
Das schwarz-braune, hochviskose und hydrolyseempfindliche Poly(carbosilan) II ist gut in Aromaten, Chloralkanen und Ethern löslich. Die mittleren Molmassen $M_n = 825$ und $M_w = 4310$ g/mol charakterisieren II als Oligomer mit einer Polydispersität von 5,22.

Im Verlauf der Umsetzung findet eine Substitution der an Silicium gebundenen Phenylgruppen statt [14]. Die Phenylborylen-Gruppe bleibt, wie das molare C/B-Verhältnis von 9,4 (theor. 9) zeigt, vollständig erhalten. Die Analyseergebnisse lauten in Gew.% (theor. Wert unter Erhalt des BPh-Inkrement): C 32,20 (32,95); Si 17,55 (17,13); Cl 42,91 (43,24); H 2,96 (3,38); B 3,09 (3,30).

Die sehr starke B-C-Streckschwingung erscheint, wie schon im IR-Spektrum des Produktes I, unverändert bei 1340 cm^{-1} . Die nicht substituierten Phenylgruppen rufen die Absorptionen bei 3062 , 3028 und 1598 cm^{-1} hervor. Die typischen SiCl-Schwingungen lassen sich bei 697 (SiCl-stretching), 578 und 495 cm^{-1} (SiCl_2 -stretching) beobachten. Die Aromatenprotonen der Phenylborylen-Gruppe treten im ^1H -NMR-Spektrum um 7,2 ppm in Resonanz. Die Protonen der Alkylbrücken werden durch die Bildung von SiCl_2 -Gruppen zum tiefen Feld verschoben, und ihre Peaks lassen sich um 0,9 (SiCH_2Si), 1,2 (SiCH_2C) und zwischen 1,5 und 2,0 ppm (CCH_2C) nachweisen. Die Protonen des Inkrementen B- CH_2 -B treten ebenfalls um 0,9 ppm und die der Strukturen B- CH_2 -C bzw. B- CH_2 -Si um 1,2 ppm in Resonanz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich die Resonanzen der Alkyl-Kohlenstoffatome zwischen 2 und 50 ppm als breites, wenig differenziertes Signal beobachten. Für die Peaks der aromatischen Kohlenstoffatome gilt die Zuordnung: C-4 120, C-3,5 128-129, C-2,6 131 und C-1 140 ppm. Die Grundstrukturen des Poly(carbosilans) II C-SiCl₂-C, C-SiCl₂-Si und Si-SiCl₂-Si führen im ^{29}Si -NMR-Spektrum zu den drei Resonanzbereichen von 10 bis 19 [15], 3 bis 9 sowie -6 bis 0 ppm [16].

Poly(borohydridocarbosilan) III

Durch Reaktion von Poly(carbosilan) II mit Lithiumalanat gelingt die Synthese eines Poly(hydridoborocarbosilans) III.



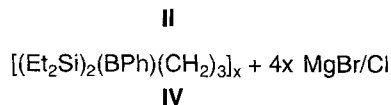
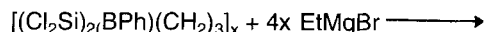
Das grünlich-gelbe, dickflüssige und wenig hydrolyseempfindliche Oligomer III mit den mittleren Molmassen $M_n = 695$ und $M_w = 3700$ g/mol und der Polydispersität von 5,32 ist in Chloralkanen und Ethern löslich. Die elementaranalytischen Werte für C 57,05 (56,83); Si 29,39 (29,53); H 7,83 (7,95); B 4,65 (5,68) belegen neben den spektroskopischen Informationen erneut den Erhalt der Phenylborylen-Gruppe.

Neben der breiten asymmetrischen B-C-Schwingung um 1330 cm^{-1} treten bei 2140 (stretching), 924 (bending) und im Bereich von 817 bis 845 cm^{-1} (bending, wagging) die typischen Absorptionsbanden der Si-H-Gruppierung auf. Während die Protonen des Inkrementen C-SiH₂-C zwischen 3,6 und 3,9 ppm Signale hervorrufen, liegen die Protonenresonanzen der C-SiH₂-Si-, Si-SiH₂-Si- und SiH₃-Endgruppen zwischen 3,0 und 3,6 ppm. Zwischen 0 und 0,6 ppm lassen sich die ^1H -NMR-Signale der Struktureinheiten Si- CH_2 -Si und Si- CH_2 -B, um 0,8 ppm die von Si- CH_2 -C und B- CH_2 -B und um 1,2 ppm die von B- CH_2 -C sowie weiter zu tieferem Feld die Peaks der Gruppierung C- CH_2 -C beobachten. Die aromatischen Protonen der Phenylborylen-Gruppe treten bei 7,2 ppm in Erscheinung.

Die ^{13}C -NMR-Daten der aromatischen Kohlenstoffatome sind mit denen der Verbindung II vergleichbar. Die Resonanzsignale der Methylen-Kohlenstoffatome der Inkrementen Si- CH_2 -Si und Si- CH_2 -C liegen zwischen -20 und 0 ppm sowie zwischen 2 und 18 ppm. Die länger-kettigen Alkyl-Verbrückungen weisen einen Resonanzbereich von 24 bis 50 ppm auf. Die Signalbereiche des ^{29}Si -NMR-Spektrums von -20 bis -40, -48 bis -70 und -90 bis -117 ppm werden durch Carbosilan- (C-SiH₂-C) [15,17], Disilylen- (C-SiH₂-Si) und endständige Siliciumatome von Oligosilylen- (C-SiH₂-Si_x) sowie Oligosilylen-Gruppen (Si-SiH₂-Si) [16] bestimmt.

Poly(boroethylcarbosilan) IV

Durch Umsetzung von II mit einem EtMgBr wird ein Poly(boroethylcarbosilan) zugänglich.

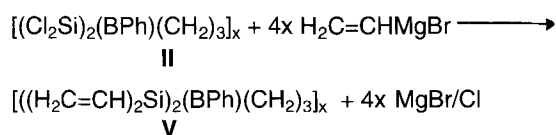


Das dunkelbraune, viskose, gut in Aromaten, Chloralkanen und Ethern lösliche Oligomer IV weist bei einer Polydispersität $d = 3,34$ die mittleren Molgewichte $M_n = 980$ und $M_w = 3270$ g/mol auf. Die elementaranalytischen Werte lauten (theoretischer, auf die Zusammensetzung der Verbindung II bezogener Wert): C 67,21 (67,35); Si 18,97 (19,29); H 9,01 (9,96); B 3,08 (3,40).

Die charakteristischen IR-Banden von Verbindung **IV** werden durch die Absorptionen der Ethylgruppen bei 2957, 2933 und 2915 cm^{-1} (C–H-stretching) sowie durch die B–C-Schwingung um 1340 cm^{-1} bewirkt. Die Protonen der Ethylgruppe weisen im ^1H -NMR-Spektrum Resonanzen bei 0,72 (CH_2) und 0,9 ppm (CH_3) und die Kohlenstoffatome der entsprechenden Gruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum Signale bei 6,6 bzw. 8,2 ppm auf. Die ^1H -NMR-Peaks der Struktureinheiten SiCH_2Si , SiCH_2C , SiCH_2B , BCH_2B , BCH_2C und CCH_2C sowie BPh besitzen wie die Verbindungen **III**, **V** und **VI** analoge chemische Verschiebungen. Dies gilt auch für die ^{13}C -NMR-Daten der im Carbosilan-Gerüst eingebauten Alkylen-Brücken sowie für die Kohlenstoffatome der aromatischen Substituenten. Die wenig differenzierten Signalbereiche des ^{29}Si -NMR-Spektrums von 18 bis 2, –3 bis –20 und –30 bis –45 ppm werden durch die Resonanzen der Carbosilan-, Disilylen- und Oligosilylen-Inkrementen bestimmt.

Poly(boroethenylcarbosilan) V

In einer weiteren Umsetzung gelingt die Synthese des Poly(boroethenylcarbosilans) **V**,



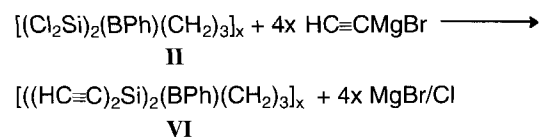
einem dunkelbraunen, viskosen Oligomers der mittleren Molmassen $M_n = 905$ und $M_w = 4505$ g/mol und der Polydispersität $d = 4,98$. Das in Ethern, Aromaten und Chloralkanen lösliche Produkt weist folgende elementaranalytische Werte auf (theoretischer, auf die Zusammensetzung der Verbindung **II** bezogener Wert): C 68,03 (69,21); Si 18,40 (19,82); H 7,53 (7,48); B 3,12 (3,49).

Die Ethenyl-Gruppe führt im IR-Spektrum zu Absorptionsbanden bei 3040 (C–H-stretching) und 1632 cm^{-1} (C=C-stretching). Die breite B–C-Schwingungsbande hat bei 1340 cm^{-1} ihre maximale Intensität.

Die Wasserstoffatome der Vinyl-Gruppen treten zwischen 5,4 und 6,5 ppm in Resonanz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum rufen die olefinischen Gruppen CH_2 und CH Signale bei 133,9 und 136,3 ppm hervor. Die Resonanzbereiche der Silylen-, Disilylen- und Oligosilylen-Inkrementen sind im Vergleich zu Verbindung **IV** nach 5 bis –17, –18 bis –34 und –47 bis –56 ppm verschoben und stehen damit im Einklang mit den chemischen Verschiebungen der borfreien ethenylierten Verbindung [18].

Poly(boroethinylcarbosilan) VI

Eine weitere Grignard-Reaktion von Verbindung **II** führt zu einem Ethinyl-substituierten, gut in Ethern, Aromaten und Chloralkanen löslichen Poly(carbosilan).



Das viskose Produkt **VI** ist ein Oligomer mit den molaren Massen $M_n = 860$ und $M_w = 4370$ g/mol sowie der Polydi-

spersität $d = 5,08$. Die elementaranalytischen Werte lauten (theoretischer, auf die Zusammensetzung der Verbindung **II** bezogener Wert): C 70,26 (71,17); Si 19,73 (20,38); H 5,31 (5,56); B 3,27 (3,59).

Die Ethinyl-Gruppen rufen charakteristische IR-Absorptionsbanden bei 3278 (C–H-stretching) und 2041 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ -stretching) hervor. Die B–C-Schwingung liegt im Vergleich zu den anderen Verbindungen **I–V** etwas verschoben bei 1363 cm^{-1} .

Das Alkin-Proton tritt bei 2,64 ppm im ^1H -NMR-Spektrum in Resonanz und die aromatischen Wasserstoffatome unverändert um 7,2 ppm.

Die Signallagen der Ethinyl-Kohlenstoffatome bei 98,5 ($\text{CH}\equiv$) und 84,3 ppm ($\text{SiC}\equiv$) sind mit den chemischen Verschiebungen der analogen borfreien Verbindung vergleichbar [19]. Auch die Signalbereiche der C–Si–C-, C–Si–Si- und Si–Si–Si-Strukturen in den ^{29}Si -NMR-Spektren von –30 bis –45, –50 bis –67 und –78 bis –86 ppm erfahren keine merkliche Verschiebungen.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät Typ 20 DXB von Nicolet gemessen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf einem WP-80-SY von Bruker (^1H , ^{13}C) und einem WM-300 von Bruker (^{29}Si). Die Proben wurden in CDCl_3 oder C_6D_6 gelöst und gegen den Standard TMS vermessen. Die HPLC-Anlage bestand aus einer Pumpe LC 250 von Perkin Elmer mit Injektor 7125 von Rheodyne, einem UV/VIS-Detektor LC 95 von Perkin Elmer und einem Brechungsindexdetektor 7512 von ERC mit einer Säule PL-Gel mixed 5 μ von Perkin Elmer (Standard: Polystyrol). Die Halogenbestimmung erfolgte potentiometrisch mit einem Potentiograph E 436 von Metrohm.

Die Kohlenstoff- [20], Wasserstoff- [20], Bor- [21] und Silicium-Elementaranalysen [12] wurden nach literaturbekannten Methoden durchgeführt.

Poly(borophenylcarbosilan) (I)

In einem 5 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Überkopfrührer wird unter Schutzgas eine Suspension von 127,6 g (5,55 mol) Natrium in 800 ml Xylol (Isomerenmischung) vorgelegt. Das homogenisierte Reaktionsgemisch aus 211 g (0,83 mol) Dichlordiphenylsilan, 66,23 g (0,417 mol) Dichlorphenylboran und 217,3 g (1,24 mol) Methylbromid wird nach dem Erreichen der Rückflußtemperatur von 138 °C langsam zugetropft. Nach Zugabe des Gemisches und einer Nachreaktionszeit von einer Stunde wird der Feststoff aus nicht abreagiertem Natrium und Salzen abfiltriert und in Wasser aufgenommen. Das gelbliche Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeengt, getrocknet und in Chloroform gelöst. Nach einer weiteren Filtration und Einengung wird das isolierte Produkt im Hochvakuum bei 100 °C 20 Stunden getrocknet.

Ausbeute an Poly(borophenylcarbosilan) 173,4 g (84,3%).

Poly(borochlorocarbosilan) (II)

In einem 1,2 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler und Gas-einleitung werden 200 g (0,404 mol) des Poly(carbosilans) **I** in 900 ml trockenem Benzol vorgelegt und mit 2 g (0,015 mol) AlCl_3 versetzt. In die bräunlich gefärbte Reaktionslösung wird unter Rühren ein HCl -Strom mit einem Durchsatz von $0,245 \text{ mol h}^{-1}$ HCl geleitet. In Abständen von 2 Stunden wird jeweils ein Gramm AlCl_3 zugegeben. Nach Beendigung der Umsetzung (30 Stunden) wird das AlCl_3 unter Schutzgas abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt und bei 70°C im Hochvakuum 6 Stunden getrocknet.

Ausbeute an Poly(borochlorocarbosilan) 125,25 g (94,0%).

Poly(borohydridocarbosilan) (III)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wird eine Suspension von 1,93 g (0,051 mol) LiAlH_4 in 100 ml absolutem Diethylether vorgelegt. 10 g (0,03 mol) von Verbindung **II** werden in 50 ml abs. Diethylether gelöst und bei 0°C zur Suspension getropft. Die Farbe der Lösung ändert sich im Verlauf der Umsetzung von braun nach gelb. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stdn. gerührt. Anschließend werden die entstandenen Salze und unter Schutzgas nicht umgesetztes LiAlH_4 abfiltriert und das Filtrat auf eine 2 mol Schwefelsäure bei 0°C gegeben. Der Filtrerrückstand wird mehrfach mit einem 1:1 Gemisch aus 2 mol Schwefelsäure und Diethylether gewaschen. Die vereinigten Phasengemische werden im Scheidetrichter getrennt und die etherische Phase über Molsieb (Typ 400 pm) getrocknet. Die erhaltene klare, gelbe Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und das isolierte Produkt bei maximal 30°C im Hochvakuum 10 Stdn. getrocknet.

Ausbeute an Poly(borohydridocarbosilan) 3,04 g (52,4%).

Poly(boroethylcarbosilan) (IV)

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer werden unter Schutzgas 5,97 g (0,245 mol) Magnesium in 150 ml trockenem Diethylether vorgelegt. 29,4 g (0,27 mol) Ethylbromid, gelöst in 50 ml Diethylether, werden vorsichtig zugetropft, und nach beendeter Zugabe verbleibt die Reaktionslösung zur vollständigen Reaktion 18 Stdn. bei Raumtemperatur. 10 g (0,03 mol) des Poly(borochlorocarbosilans) **II** werden in 50 ml Diethylether gelöst und langsam zur Grignard-Lösung getropft. Nach 3 Stdn. bei Raumtemperatur erfolgt die Zugabe einer Mischung aus 100 ml Diethylether und 100 ml THF. Nach einer weiteren Stunde wird die Reaktionsmischung unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird auf 700 ml eisgekühlter NH_4Cl -Lösung gegeben, die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das isolierte Produkt wird nochmals in Pentan oder Hexan aufgenommen, und auskristallisierende Restsalze werden durch Filtration abgetrennt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und das verbleibende Produkt bei 80°C im Hochvakuum 20 Stdn. getrocknet.

Ausbeute an Poly(boroethylcarbosilan) 6,83 g (74,2%).

Poly(boroethenylcarbosilan) (V)

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler und zwei

Tropftrichtern werden unter Schutzgas 50 ml abs. Diethylether vorgelegt. Der erste Tropftrichter enthält 180 ml einer 1 mol Vinylmagnesiumbromid-THF-Lösung, und der zweite wird mit einer Lösung von 10 g (0,03 mol) der Verbindung **II** in 50 ml abs. Diethylether beschickt. Die beiden Lösungen werden gleichzeitig unter Eisbadkühlung langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung mit weiteren 200 ml abs. Diethylether versetzt und bei 40°C 4 Stunden umgesetzt. Anschließend wird die abgekühlte Reaktionslösung auf 700 ml einer wäßrigen, eisgekühlten HCl -Lösung gegeben, die unlöslichen Anteile werden abfiltriert, die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, erneut filtriert, am Rotationsverdampfer eingeeengt und bei 50°C im Vakuum 6 Stdn. getrocknet.

Ausbeute an Poly(boroethenylcarbosilan) 8,45 g (94,2%).

Poly(boroethinylcarbosilan) (VI)

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer werden unter Schutzgas (Argon) 30 ml abs. THF und 6 g (247 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt. Eine Lösung aus 28,3 g (260 mmol) Ethylbromid in 150 ml abs. THF wird unter Eiskühlung und starkem Rühren zugetropft. Nach Beendigung des Rückflusses wird die Reaktionslösung noch 5 Stunden unter Rühren belassen.

In einer zweiten Apparatur gleichen Aufbaus werden unter Schutzgas 400 ml abs. THF vorgelegt und die dargestellte Ethylmagnesiumbromid-Lösung in den Tropftrichter überführt. Unter Vorschaltung einer mit Trockeneis/Ethanol gekühlten Falle wird unter starkem Rühren Acetylen eingeleitet. Nach 15 Minuten wird die Ethylmagnesiumbromid-Lösung innerhalb von 60 Minuten unter Argon zugetropft. Durch die Einleitung des Schutzgases wird ein Kontakt der Grignard-Lösung mit dem Acetylen vermieden. Nach Beendigung der Ethylmagnesiumbromid-Zugabe wird noch weitere 15 Minuten Acetylen durch die Reaktionslösung geleitet und der Tropftrichter durch einen mit 10 g (0,03 mol) der Verbindung **II**, gelöst in 150 ml abs. Diethylether, ersetzt. Die Zutropfzeit der Poly(carbosilan)-Lösung beträgt 60 Minuten und die anschließende Nachreaktionszeit 2 Tage bei Raumtemperatur.

Die Reaktionslösung wird auf 700 ml einer wäßrigen, eisgekühlten HCl -Lösung gegeben, die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, erneut filtriert, am Rotationsverdampfer eingeeengt und bei 40°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute an Poly(boroethinylcarbosilan) 7,16 g (82,1%).

Literatur

- [1] Y. Hasegawa, K. Okamura, J. Mater. Sci. **18** (1983) 3633
- [2] S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, T. Matsuzawa, Nature **273** (1978) 525
- [3] S. Yajima, Ceram. Bull. **62** (1983) 893
- [4] H. Ichikawa, F. Machino, S. Mitsuno, T. Ishikawa, K. Okamura, Y. Hasegawa, J. Mater. Sci. **21** (1986) 4352
- [5] W. Habel, C. Nover, P. Sartori, Chemiker-Ztg. **114** (1990) 305

- [6] S. R. Riccitiello, M. T. S. Hsu, T. S. Chen, U. S. Pat. 4,987,201 (1991); (Chem. Abstr. **114**, 212704e)
- [7] R. Riedel, A. Kienzle, V. Szabó, J. Mayer, J. Mater. Sci. **28** (1993) 3931
- [8] P. Gutenberger, W. Habel, P. Sartori, J. Prakt. Chem. **337** (1995) 468
- [9] P. Sartori, W. Habel, P. Gutenberger, C. Nover, J. Organomet. Chem. **453** (1993) 1
- [10] M. T. S. Hsu, T. S. Chen, S. R. Riccitiello, Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. **27** (1986) 261
- [11] M. T. S. Hsu, S. R. Riccitiello, T. S. Chen, R. Salvatore, J. Appl. Polym. Sci. **42** (1991) 851
- [12] B. van Aefferden, W. Habel, P. Sartori, Chemiker-Ztg. **114** (1990) 367
- [13] P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, NMR 14, Basic Principles and Progress, Springer Verlag 1978
- [14] W. Habel, L. Mayer, P. Sartori, Chemiker-Ztg. **115** (1991) 301
- [15] H-J. Wu, V. Interrante, Macromolecules **25** (1992) 1840
- [16] P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, NMR 17, Basic Principles and Progress, Springer Verlag 1981
- [17] R. Corriu, B. Boury, L. Carpenter, Angew. Chem. **102** (1990) 818
- [18] W. Habel, A. Oelschläger, P. Sartori, J. Organomet. Chem. **486** (1995) 267
- [19] W. Habel, A. Oelschläger, P. Sartori, J. Organomet. Chem. **494** (1995) 157
- [20] F. Ehrenberger, Quantitative organische Elementaranalyse, VCH, Weinheim 1991
- [21] R. Bock, Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie, VCH, Weinheim 1972

Korrespondenzanschrift:

Dr. W. Habel
Gerhard-Mercator-Universität-GH Duisburg
Fachbereich Chemie-Geographie
Postfach 101 503
D-47048 Duisburg