

Funktionalisierungen und vernetzungsreaktionen an siliciumorganischen polymeren ¹

Wolfram Uhlig *

Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich, Switzerland

Eingegangen 27 Februar 1997; hergesehen 16 April 1997

Abstract

Novel poly(silylenealkynes), poly(silylenemethylenes), and poly(silylenephenylenes) with a regular alternating structure in the polymer backbone have been prepared by reductive coupling of special substituted silyl triflates or chlorides with potassium-graphite or by ring-opening polymerization of 1,3-disilacyclobutanes. The functionalization of these polymers with trifluoromethanesulfonic acid and following reactions with grignard reagents, amines, or lithium tetrahydridoaluminate gave novel polymeric derivatives. The protodesilylation reaction could be controlled by using different leaving groups (phenyl-, *p*-tolyl-, or *p*-anisyl-groups). In this way, the regular structure of the polymer backbone could be kept during the functionalization reactions. Novel network-polymers have been obtained by intermolecular hydrosilylation reactions of the modified polymer derivatives. The polymers were characterized by NMR spectroscopy (²⁹Si, ¹³C, ¹H).

Zusammenfassung

Neue Poly(silylenalkyne), Poly(silylenmethylene) und Poly(silylenphenylene) mit regulär alternierendem Kettenaufbau werden durch reduktive Kopplung von speziell substituierten Silyl-triflaten und -chloriden mit Kalium-Graphit oder durch Ringöffnungspolymerisation von 1,3-Disilacyclobutanen erhalten. Die Funktionalisierung der Polymere mit Trifluormethansulfonäure und Folgereaktionen mit Grignardreagenzien, Aminen oder Lithiumalanat führen zu neuen Derivaten. Dabei wird der Reaktionsort durch die Verwendung von Abgangsgruppen mit unterschiedlicher Reaktivität (Phenyl-, *p*-Tolyl- oder *p*-Anisylgruppen) gesteuert. Auf diese Weise wird die reguläre Kettenstruktur bei der Funktionalisierung weitgehend erhalten. Durch intermolekulare Hydrosilylierung der modifizierten Derivate werden neue Netzwerkpolymere zugänglich. Alle Verbindungen werden mittels NMR-Spektroskopie (²⁹Si, ¹³C, ¹H) charakterisiert. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Poly(silylenealkynes); Poly(silylenemethylenes); Poly(silylenephenylenes); Silyltri-flates

1. Einleitung

Organosiliciumpolymere, die den 'Anorganisch-Organischen Polymeren' zugeordnet werden [1], haben in den letzten Jahren wachsendes Interesse gefunden. Dieses bezieht sich sowohl auf ihre Materialeigenschaften wie Photolumineszenz [2], Photokonduktivität [3,4] und nichtlineare Suszeptibilität [5] als auch auf die Möglichkeit ihrer Anwendung als Precursoren zur Herstellung von Siliciumcarbid. Unterschiedlich substitu-

ierte Polysilane [6–8], Poly(silylen-methylene) [9–12], Poly(silylenethylene) [13], Poly(silylenvinylene) [14] und Poly(silylenalkyne) [15] wurden bezüglich ihrer Pyrolyseeigenschaften untersucht. Es zeigt sich dabei, dass lineare, alkylsubstituierte Polymere keine oder nur geringe keramische Ausbeuten ergeben. Diese Beobachtung ist nicht überraschend, wenn man die Anforderungen an ein effektives präkeramisches Polymer berücksichtigt [16–18]. Ein solches Polymer sollte entweder verzweigt sein (Netzwerk-Polymer) oder es sollte reaktive Gruppen besitzen, die während der Pyrolyse zu Verzweigungen führen, bevor die Depolymerisation einsetzt. Hierfür bieten sich entweder Si–H Funktionen oder Doppelbindungssysteme an.

* Corresponding author. Fax: +41-1-632-1149.

¹ In memoriam Edwin Hengge

Die Optimierung der Eigenschaften muß in der Regel durch Modifizierung an der fertigen Polymerkette vorgenommen werden. Wir konnten für verschiedene Organosiliciumpolymere zeigen, daß die Protodesilylierung phenylierter Verbindungen mittels Trifluormethansulfonsäure und die anschließende Substitution mit Nucleophilen zu zahlreichen modifizierten Derivaten führt [19–23]. Reduktive Kopplungen triflatsubstituierter Polymere mittels Kalium–Graphit oder deren Umsetzung mit Dinucleophilen machen Netzwerk-Polymere zugänglich [24,25]. Probleme bereitet bisher der Versuch, nur einen Teil der Siliciumatome einer Polymerkette zu substituieren. Häufig werden bei einer 2:1-Umsetzung des Polymers mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ die Triflatgruppen statistisch verteilt. Damit geht in den Produkten die regulär alternierende Kettenstruktur verloren. Unser Interesse richtete sich daher darauf, für verschiedene Organosiliciumpolymere Synthesestrategien aufzuzeigen, die auch bei Substitutionsreaktionen einen weitgehend regulären Kettenaufbau erhalten.

2. Ergebnisse und diskussion

Das oben genannte Ziel konnten wir grundsätzlich auf zwei Wegen erreichen. Im ersten Fall gingen wir von einem Polymer aus, welches unterschiedliche Abgangsgruppen an den Siliciumatomen besitzt, die gegenüber Trifluormethansulfonsäure eine stark differierende Reaktionsgeschwindigkeit zeigen [26,27]. Zum anderen untersuchten wir Polymere, die phenylsubstituierte Disilaneinheiten enthalten, für deren Protodesilylierung mittels $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ bestimmte Regeln gefunden wurden [28–31]. Beide Synthesestrategien sollen zunächst am Beispiel zweier Poly(silylenalkine) verglichen werden.

In Schema 1 ist der Aufbau des arylierten Poly(silylenalkins) **2** dargestellt. Dazu wird zunächst

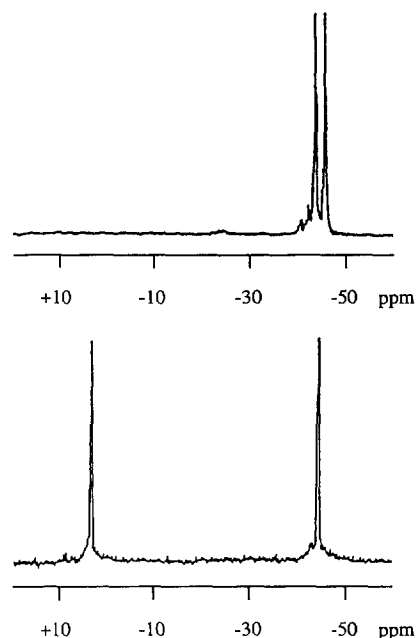
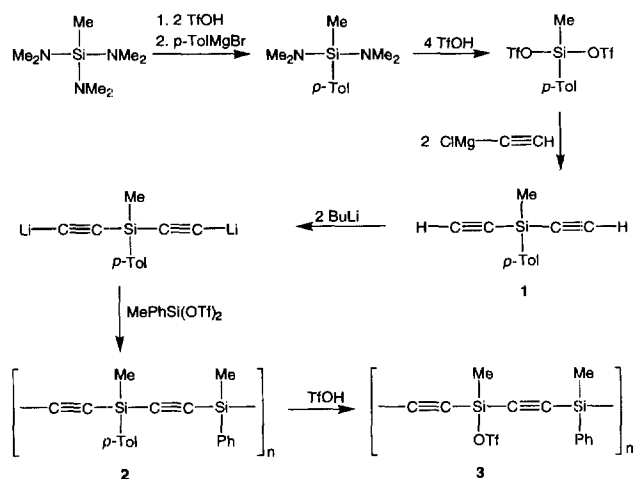
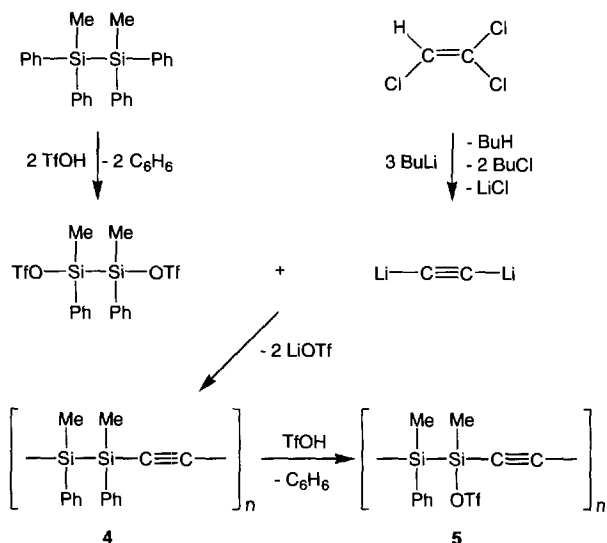


Fig. 1. ^{29}Si -NMR-spektren der poly(silylenalkine) **2** (oben) und **3** (unten) in Toluol.

Methyl-*para*-tolylsilyl-bis(triflat) mit Ethynylmagnesiumchlorid zum Diethynylsilan **1** umgesetzt. Die anschließende Metallierung mit Butyllithium und Umsetzung mit Methylphenylsilyl-bis(triflat) führt zum Polymer **2**, in dem *para*-Tolyl- und Phenylgruppen als potentielle Abgangsgruppen alternieren. Die ausschließliche Nutzung von Silyltriflats anstatt der billigeren Chlorsilane beim Polymeraufbau ist dadurch begründet, daß auf diese Weise keine dem Metall-Halogen-Austausch vergleichbaren Prozesse auftreten. Auf diesem Weg werden sehr hohe Ausbeuten erreicht und Unregelmäßigkeiten im Kettenaufbau weitgehend vermieden. Die Umsetzung von **2** mit Trifluormethansulfonsäure im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 führt zu einem Polymer **3**, in dem nur die reaktiveren *para*-Tolylgruppen ausgetauscht worden sind. Die Verlauf der Umsetzung kann anhand des ^1H -NMR-Spektrums kontrolliert werden. Die in Abb. 1 abgebildeten ^{29}Si -NMR-Spektren von **2** und **3** zeigen jeweils zwei relativ schmale Signale, die für den regelmäßigen Kettenaufbau sprechen. Endgruppensignale werden beim exakten Einhalten der Stöchiometrie nicht beobachtet, was vermutlich auf Ringbildung zurückzuführen ist.

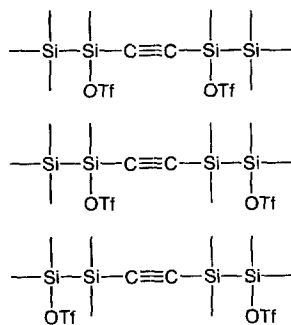
Die zweite Synthesestrategie zur alternierenden Funktionalisierung in siliciumorganischen Polymeren nutzt die Tatsache, daß die Protodesilylierung phenylierter Disilane mittels $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ stufenweise erfolgt [28,31]. Im Polymer **4**, dessen Synthese in Schema 2 dargestellt ist, alternieren Disilaneinheiten mit der Ethingruppe. Setzt man **4** mit der Säure in einem stöchiometrischen Verhältnis um, daß jede zweite Phenylsilylbindung gespalten wird, so entsteht das Poly-



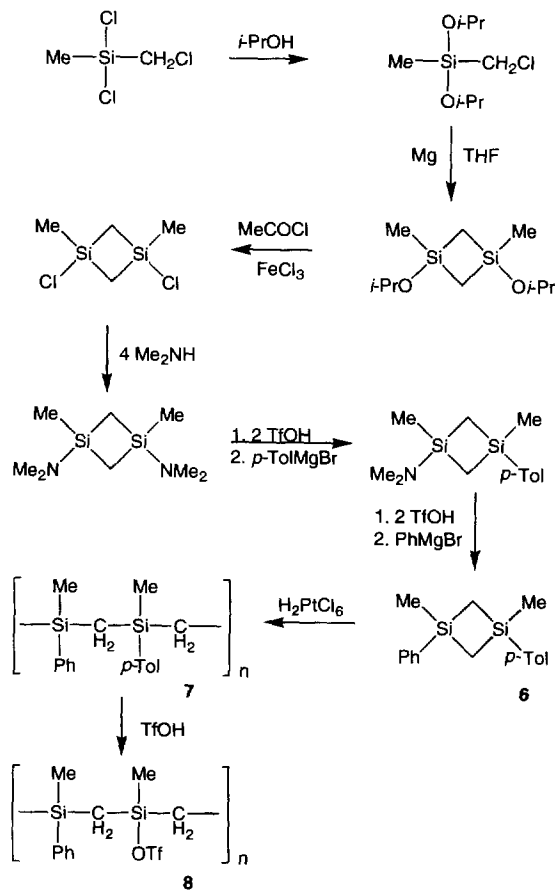
Scheme 2.

mer 5. In dieser Verbindung ist jede Disilaneinheit monofunktionalisiert. Trotzdem ist ein in strengem Sinne alternierender Kettenaufbau nicht gegeben, was durch breitere ^{29}Si -NMR-Signale der Verbindung 5 bestätigt wird. Prinzipiell kann das Polymer die drei in Schema 3 gezeigten Strukturelemente enthalten. Bei dieser Synthese wird letztlich die weniger aufwendige Polymersynthese mit einem Verlust an Regularität in der Struktur erkauft.

Beide Syntheseprozesse lassen sich auch auf die Funktionalisierung von Poly(silylenmethylenen) anwenden. Die effektivste Synthese zur Darstellung von hochmolekularen, regulären Poly(silylenmethylenen) ist die katalytische Ringöffnungspolymerisation von 1,3-Disilacyclobutanen, die besonders intensiv im Arbeitskreis von Interrante untersucht wurde [12,32–34]. Ausgehend vom 1,3-Dichlor-1,3-dimethyl-1,3-disilacyclobutan synthetisierten wir das Monomer 6, welches eine *para*-Tolylsilyl- und eine Phenylsilylbindung enthält. Der Schritt über das Aminoderivat ist notwendig, da sonst Produktgemische auftreten, die destillativ nicht trennbar sind. Die Ringöffnungspolymerisation sollte dann zu einem hochmolekularen Polymer mit al-



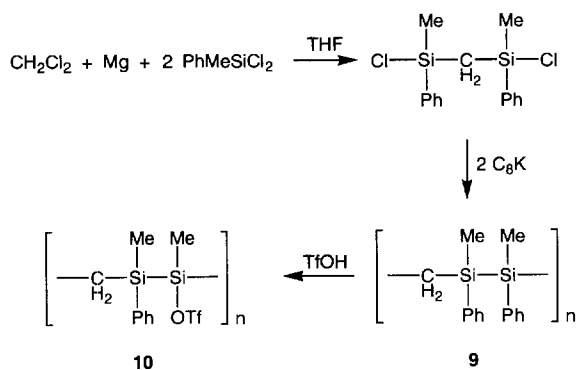
Scheme 3.



Scheme 4.

ternierenden *para*-Tolylsilyl- und Phenylsilylbindungen führen. Leicht verbreiterte ^{29}Si -NMR-Signale der Verbindung 7 weisen jedoch darauf hin, daß in der Polymerkette auch Struktureinheiten mit zwei benachbarten Tolylsilyleinheiten auftreten können. Somit muß diese Irregularität auch im Triflatderivat 8 auftreten (Schema 4). Es muß außerdem berücksichtigt werden, daß die Polymere eine ataktische Struktur besitzen. Die unterschiedliche diastereomere Sequenz in den Poly(silylenmethylenen) 7 und 8, die chirale Siliciumatome besitzen, führt daher zu komplexen Aufspaltungsmustern in den NMR-Spektren [12].

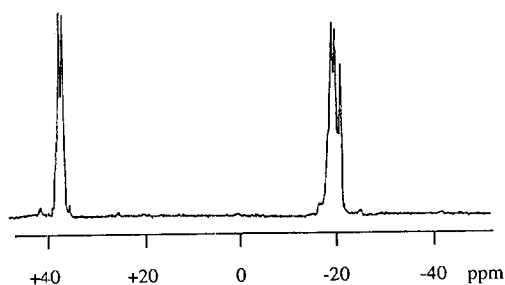
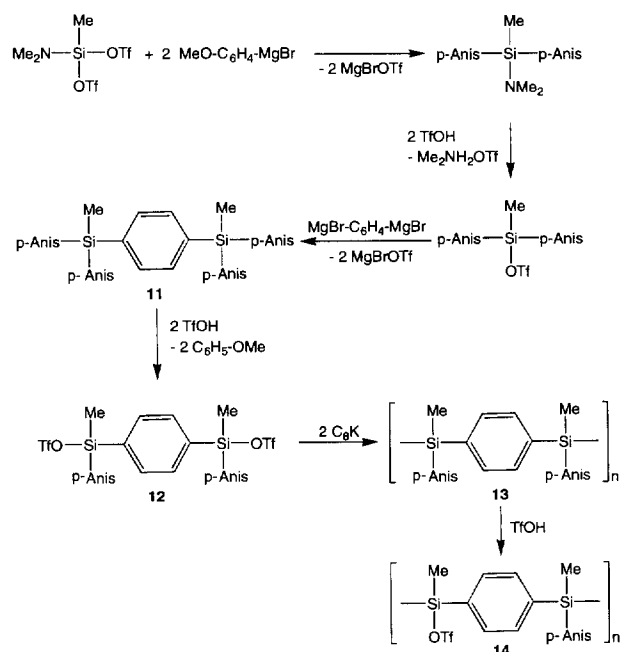
Den gezielten Einbau von Disilaneinheiten in ein Poly(silylenmethylen) realisierten wir durch reduktive Kopplung eines chlorierten Disilylmethans, welche nach der Methode von Dunogues [11] aus Methylphenyldichlorsilan, Methylenchlorid und Magnesium erhalten wurde (Schema 5). Die Reduktion wurde mit Kaliumgraphit in THF durchgeführt und resultiert in einem Polymer 9, in dem Methylengruppen und Disilaneinheiten alternieren. Um ein möglichst hohes Molekulargewicht zu erreichen, wurde die Reduktion nach dem 'Inversmodus' durchgeführt. In diesem Fall wird das Chlorsilan vorgelegt und das Reduktionsmittel portions-



Scheme 5.

weise zugesetzt. Kaliumgraphit wurde als Reduktionsmittel gewählt, da es schon bei Raumtemperatur in kurzen Reaktionszeiten eine hohe Ausbeute bewirkt [24,25]. Die hohe Effektivität dieser Methode bei der Disilanebildung wurde erstmals von Fürstner beschrieben [35]. Bei der Umsetzung von **9** mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ gemäß der in Schema 5 angegebenen Stöchiometrie wird wiederum jede Disilaneinheit monofunktionalisiert und es resultiert das Polymer **10**. Auch in diesem Fall bestätigen die verbreiterten und aufgespaltenen ^{29}Si -NMR-Signale (Abb. 2), daß die drei möglichen Struktureinheiten $\text{Si}-(\text{TfO})\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OTf})-\text{Si}$, $\text{Si}-(\text{TfO})\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{Si}(\text{OTf})$ und $(\text{TfO})\text{Si}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{Si}(\text{OTf})$ nebeneinander vorliegen.

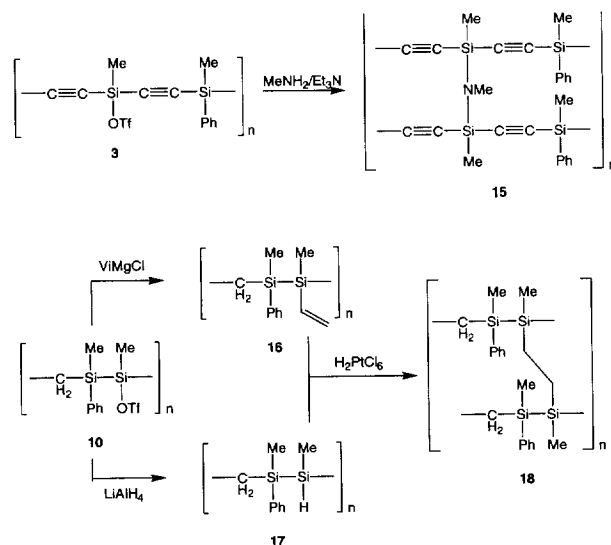
Durch Verknüpfung beider Methoden gelang es auch erstmals, Poly(silylenphenylene) zu funktionalisieren. Unsere früheren Versuche in dieser Richtung führten immer zur Kettenspaltung [36]. Gemäß Schema 6 wird zunächst ein 1,4-Disilylbenzol **11** aufgebaut. Um zu verhindern, daß dieses Strukturelement bei anschließenden Protodesilylierungsreaktionen mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ wieder gespalten wird, verwendeten wir den *para*-Anisylsubstituenten als bessere Abgangsgruppe. Diese Strategie wurde bei der Synthese des Hexasilylbenzols von Schmidbaur angewandt [37]. **11** kann mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zum 1,4-Bis(trifluormethansulfonatosilyl)-benzol **12** umgesetzt werden. Die Reduktion mit Kalium-Graphit führt schließlich zum Poly(silylenphenylen) **13**, in welchem Disilaneinheiten mittels 1,4-Phenylgruppen verknüpft sind. Da jedes Siliciumatom eine Anisyl-

Fig. 2. ^{29}Si -NMR-spektrum des poly(silylenmethylens) **10** in Toluol.

Scheme 6.

gruppe trägt, führt die Reaktion mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ unter Erhalt der Polymerkette zur Substitution einer Anisylgruppe aus jeder Disilaneinheit und es resultiert das Polymer **14**.

Die hier vorgestellten Funktionalisierungsmethoden gestatten den Erhalt weitgehend regulärer Kettenstrukturen. Sie lassen sich folglich dazu nutzen, um auch Netzwerke mit definierter Struktur zu synthetisieren. Dieses soll an zwei ausgewählten Beispielen demonstriert werden (Schema 7). Als verknüpfende Einheit für das Poly(silylenalkin) **3** wurde ein primäres Amin verwendet [38]. Dieses vernetzt die Poly(silylenalkin)ketten



Scheme 7.

zu einem Polymer **15**, welches einen potentiellen Precursor für Si/C/N-Materialien darstellt [39]. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß die Vernetzung sowohl intramolekular als auch intermolekular erfolgen kann.

Die Vernetzung des Poly(silylenmethylens) **10** mittels einer Hydrosilylierung ist hingegen noch besser kontrollierbar. **10** wird zunächst mittels Vinylmagnesiumchlorid bzw. Lithiumalanat in die linearen Polymere **16** und **17** überführt. Die anschließende Hydrosilylierung mit dem Katalysator Hexachloroplatinsäure nach der Methode von Corriu [40] in Chlorbenzol muß nun zwangsläufig intermolekular erfolgen. Im resultierenden Polymer **18** dominiert dabei die β -Hydrosilylierung. Aus den Integralen der $^1\text{H-NMR}$ -Signale ergibt sich ein Anteil von 85% Si-CH₂-CH₂-Si-Einheiten gegenüber 15% Si-CH(CH₃)-Si-Gruppen. Im Formelbild von **18** (Schema 7) ist nur die dominierende Struktureinheit dargestellt. Aus den Integralen des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ist außerdem zu entnehmen, daß $\approx 5\%$ der Si-H-Bindungen bzw. der Vinyl-Si-Gruppen unumgesetzt bleiben.

Ein Problem dieser Polymersynthesen soll nicht unerwähnt bleiben. Mit Ausnahme der durch Ringöffnungspolymerisation erhaltenen, hochmolekularen Verbindung **8**, besitzen die Ausgangspolymere **2**, **4**, **9** und **13** und folglich auch die Triflatderivate **3**, **5**, **10** und **14** nur Molmassen M_w zwischen 6000 und 10000 g/mol. Diese Werte sind für potentiell präkeramische Polymere unbefriedigend. Andererseits muß aber darauf hingewiesen werden, daß die nachträgliche intermolekulare Vernetzung auch zu einer deutlichen Erhöhung der Molmassen führen kann. Neben den in Schema 7 gezeigten Vernetzungsvarianten untersuchen wir derzeit auch Vernetzungsreaktionen mit Dinucleophilen wie LiC \equiv CLi und LiC \equiv C-C \equiv CLi. Darüber hinaus bieten sich auch reduktive Kopplungen der Triflatderivate mittels Kalium-Graphit an.

3. Schlußfolgerungen

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß neue funktionell substituierte Organosiliciumpolymere mit einer regulär alternierender Kettenstruktur über Triflatzwischenstufen gezielt hergestellt werden können. Voraussetzung für Erhalt einer weitgehend regulären Struktur bei der Funktionalisierung sind Abgangsgruppen mit unterschiedlicher Reaktivität oder definiert eingebaute Disilaneinheiten im Ausgangspolymer. Die Verwendung der Trifluormethansäure zur Protodesilylierung gestattet es, den Reaktionsort zu kontrollieren. Außerdem werden durch die Nutzung von Silyltriflaten bei der Polykondensation Austauschprozesse und somit Irregularitäten beim Kettenaufbau vermieden. Vernetzende Folgereaktionen sollten einen interessanten Zugang zu poten-

tiellen Precursoren für SiC oder Si/C/N-Materialien bieten, da sie neben der Netzwerk-Struktur auch Polymere mit höheren Molmassen zugänglich machen.

Natürlich ist die hier vorgestellte Funktionalisierungsmethode für technische Anwendungen zu teuer. Der entscheidende Vorteil besteht jedoch darin, daß eine relativ große Zahl unterschiedlich strukturierter Poly(silylenalkine), Poly(silylenmethylene) und Poly(silylenphenylene) mit verhältnismäßig geringem Aufwand für materialwissenschaftliche Untersuchungen hergestellt werden kann.

4. Experimenteller teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Schutzgas ausgeführt. Die stark hygroskopische Trifluormethansulfonsäure sollte vor der Verwendung unter Argon destilliert werden. Einzelheiten zur Reinigung sind in [41] (Kapitel 7) dargelegt. Die Säure ist mit den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht mischbar bzw. zersetzt diese. Sie mischt sich jedoch mit Diethylether. Diese Mischung ist im Rahmen der angegebenen Reaktionszeiten hinreichend stabil. Durch Verwendung dieser Mischung wird die Säurekonzentration am Reaktionsort gegenüber dem Einsatz der reinen Säure stark vermindert. Nebenreaktionen können dadurch unterdrückt werden.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät AC-250 der Firma Bruker gemessen. Mit Ausnahme der triflat-substituierten Verbindungen wurden die $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren unter Zusatz des Relaxationsreagenzes Cr(acac)₃ aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen triflat-substituierter Siliciumatome schwanken in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen bis zu 3 ppm. Die Molmassen der hydrolysestabilen Polymere wurden in Toluol mittels GPC bestimmt (bezogen auf Polystyrenstandard). Die Polymere zeigen keine definierten Schmelzpunkte. Sie gehen innerhalb der angegebenen Temperaturintervalle unter Volumenkontraktion in hochviskose Flüssigkeiten über. Silyltriflate sollten nicht in THF gelöst werden, da sie in diesem Lösungsmittel als Polymerisationsinitiatoren wirken [42].

Ethynylmagnesiumchlorid [43], Li₂C₂ [15], (MeCl-SiCH₂)₂ [12,44], (ClMePhSi)₂CH₂ [11], BrMg-C₆H₄-MgBr [45] und C₈K [35] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Die Spaltung von Aminosilanen mittels CF₃SO₃H erfolgte nach [46]. Die Synthese der weiterer monomerer Silyltriflate ist in [26] beschrieben.

4.1. Synthese von diethynylmethyl-para-tolylsilan **1**

Die Synthese erfolgt in Analogie zu [47,48]. 0.04 mol Ethynylmagnesiumchlorid werden in 150 ml THF vorgelegt. Eine Lösung von 8.66 g (0.02 mol) Me-

(*p*-Tol)Si(OTf)₂ in 50 ml Toluol wird in einer Geschwindigkeit zugetropft, daß die Innentemperatur 25°C nicht übersteigt. (Andernfalls bildet sich die Di-grignardverbindung!) Man rührt 3 h bei Raumtemperatur und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum. Der verbliebene feste Rückstand wird mit 300 ml Toluol versetzt. Nach Abfiltrieren des Magnesiumsalzes und Einengen des Lösungsmittels resultiert ein gelbes Öl, welches im Vakuum fraktioniert wird.

Hinweis: Die Reaktion darf nicht umgekehrt durchgeführt werden (d.h. Zugabe der Grignardverbindung zum Silyltriflat), da sonst durch den Silyltriflatüberschuß die Polymerisation des THF eingeleitet wird.

1: Kp.: 90–92°C/15 Torr. Ausbeute: 3.1 g (83%). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.53 (s, MeSi), 2.35 (s, CH₃), 2.57 (s, ≡CH), 7.31 (m, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.7 (SiCH₃), 21.6 (CH₃), 82.4 (SiC≡), 96.3 (≡CH), 129.5–141.5 (Ph). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -42.7. Anal. Gef.: C, 77.98; H, 6.74. C₁₂H₁₂Si (184.31) ber.: C, 78.20; H, 6.56%.

4.2. Darstellung der poly(silylenalkine) **2** und **3**

1.84 g (0.01 mol) **1** werden in 200 ml eines Ether/THF-Gemisches (1:1) gelöst. Bei -40°C tropft man 0.02 mol Lithiumbutyl (1.6 molar in Hexan) innerhalb von 20 min zu und rührt anschließend 2 h bei 0°C. Nach Abkühlen auf -20°C tropft man eine Lösung von 4.2 g (0.01 mol) MePhSi(OTf)₂ in 20 ml Ether innerhalb von 10 min zu. Man erwärmt auf Raumtemperatur, rührt zwei Stunden nach und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der gelbe, feste Rückstand wird in 200 ml Toluol aufgenommen und das ausgefallene Lithiumsalz abfiltriert. Die Lösung wird zur eingengt und **2** resultiert als gelbes Pulver.

Zur Darstellung von **3** werden 3 g (0.01 mol) **2** in 100 ml Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 0.75 g (0.44 ml, 0.005 mol) CF₃SO₃H in 10 ml Ether versetzt. Die Umsetzung verläuft innerhalb weniger Minuten quantitativ. Die Lösung kann ohne weitere Reinigungsoperationen für Folgereaktionen eingesetzt werden.

2: Fp.: 110–130°C. Ausbeute: 2.64 g (88%). *M_w* = 9700 g/mol (*M_w*: *M_n* = 2.3). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.49, 0.53 (MeSi), 2.39 (Me), 7.1–7.8 (Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.5, 1.0 (MeSi), 23.4 (Me), 111.8, 112.9 (SiC≡), 128.5–141.0 (Ph). ²⁹Si-NMR (Toluol-*d*₈): δ = -46.6 (*p*-TolSi), -43.2 (PhSi). IR, ν(C≡C): 2040 cm⁻¹. Anal. Gef.: C, 74.88; H, 5.87. C₁₉H₁₈Si₂ (302.52) ber.: C, 75.44; H, 6.00%.

3: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.52, 0.66 (MeSi), 7.0–7.9 (Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.2, 3.4 (MeSi), 109.9, 112.5 (SiC≡), 118.5 (CF₃), 127.5–140.0 (Ph). ²⁹Si-NMR (Toluol-*d*₈): δ = -44.0 (PhSi), 2.8 (SiOTf).

4.3. Darstellung der poly(silylenalkine) **4** und **5**

0.03 mol Lithiumbutyl (1.6 molar in Hexan) werden in 100 ml eines Ether/THF-Gemisches (1:1) vorgelegt. Bei -78°C werden 1.31 g (0.01 mol) Trichlorethylen in 20 ml Ether innerhalb von 10 min zugetropft. Man erwärmt auf Raumtemperatur und läßt 2 h nachrühren. Während dieser Zeit fällt LiCl als weißer Niederschlag aus. Die Mischung wird erneut auf -40°C gekühlt und tropfenweise mit 5.38 g (0.01 mol) [(MePhSi(OTf))₂] in 50 ml Ether versetzt. Danach wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 2 h gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Der feste Rückstand wird in 250 ml Toluol suspendiert. Man trennt die ausgefallenen Lithiumsalze ab. Nach Einengen des Filtrats im Vakuum resultiert **4** als gelbes Pulver.

Zur Darstellung von **5** werden 2.64 g (0.01 mol) **4** in 100 ml Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 1.5 g (0.88 ml, 0.01 mol) CF₃SO₃H in 20 ml Ether versetzt. Die Umsetzung verläuft innerhalb weniger Minuten quantitativ. Die Lösung kann ohne weitere Reinigungsoperationen für Folgereaktionen eingesetzt werden.

4: Fp.: 135–150°C. Ausbeute: 2.48 g (94%). *M_w* = 10500 g/mol (*M_w*: *M_n* = 2.1). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.46 (MeSi), 7.0–7.7 (Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.9 (MeSi), 112.1 (SiC%), 128.0–142.5 (Ph). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -41.0. IR, ν(C≡C): 2038 cm⁻¹. Anal. Gef.: C, 72.11; H, 5.88. C₁₆H₁₆Si₂ (264.47) ber.: C, 72.66; H, 6.10%.

5: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.50, 0.68 (br, MeSi), 7.0–7.9 (Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.3, 3.5 (br, MeSi), 111.0 (br, SiC≡), 118.0 (br, CF₃), 128.0–140.0 (Ph). ²⁹Si-NMR (Toluol-*d*₈): δ = -39.2 (br, PhSi), 14.7 (br, SiOTf).

4.4. Darstellung von 1,3-dimethyl-1-phenyl-3-para-tolyl-1,3-disilacyclobutan **6**

Die Substitutionsreaktion erfolgt in Anlehnung an die Arbeiten von Auner und Grobe [49].

3.7 g (0.02 mol) (MeClSiCH₂)₂ werden in 150 ml Ether vorgelegt. Bei 0°C tropft man eine etherische Lösung von Me₂NH (0.08 mol) innerhalb von 20 min zu. Man erwärmt 2 h am Rückfluß und trennt anschließend das Ammoniumsalz ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand fraktioniert (Kp.: 75–77°C/5 · 10⁻² Torr, 90%).

4 g (0.02 mol) des diamino-substituierte 1,3-Di-silacyclobutan werden in 250 ml Toluol gelöst und bei -20°C unter Rühren mit einer Lösung von 6 g (3.5 ml, 0.04 mol) CF₃SO₃H in 50 ml Ether versetzt. Man filtriert den Niederschlag ab und fügt bei 0°C eine etherische Lösung von *p*-TolMgBr (0.02 mol) zu. Man rührt 3 h bei Raumtemperatur, trennt den Niederschlag

ab und wiederholt die Prozedur mit dem Nucleophil PhMgBr. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert. **6** resultiert als *cis/trans*-Gemisch, da auch die Ausgangsverbindung (MeClSiCH₂)₂ als solches eingesetzt wurde.

6: Kp.: 110–113°C/5 · 10⁻² Torr. Ausbeute: 3.45 g (61%). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.30–0.70 (m, SiCH₃, SiCH₂), 2.37, 2.39 (CH₃), 7.0–8.0 (Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.2–2.2 (6 Signale, SiCH₃, SiCH₂), 22.4, 23.1 (CH₃), 127.0–140.5 (Ph). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -0.7, 0.5, 1.1, 1.8. Anal. Gef.: C, 71.97; H, 8.04. C₁₇H₂₂Si₂ (282.53) ber.: C, 72.27; H, 7.85%.

4.5. Synthese der poly(silylenmethylene) **7** und **8**

Zu einer Lösung von 2.8 g (0.01 mol) **6** in 100 ml Toluol gibt man 0.1 mmol H₂PtCl₆ und erhitzt die Mischung auf 110°C. Bei dieser Temperatur wird 24 h gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **7** verbleibt als gelber Feststoff.

Zur Darstellung des Triflatderivates **8** werden 2.8 g (0.01 mol) **7** in 150 ml Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 1.5 g (0.88 ml, 0.01 mol) CF₃SO₃H in 20 ml Ether versetzt. Die Umsetzung ist nach wenigen Minuten quantitativ erfolgt. Die Lösung kann für Folgereaktionen ohne weitere Reinigungsoperationen eingesetzt werden.

7: Fp.: 150–165°C. Ausbeute: 2.5 g (89%). M_w = 91000 g/mol (M_w: M_n = 2.6). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.3 (br, SiCH₂), 0.5–0.7 (br, SiCH₃), 2.4 (CH₃), 6.9–8.0 (Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.5–(+1.2) (br, SiCH₃), 4.0–5.5 (br, SiCH₂), 22.8 (CH₃), 127.5–140.5 (Ph). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -5.2 (br). Anal. Gef.: C, 72.70; H, 8.20. C₁₇H₂₂Si₂ (282.53) ber.: C, 72.27; H, 7.85%.

8: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.45 (br, SiCH₂), 0.6–0.9 (br, SiCH₃), 7.0–7.8 (Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.3, 7.5 (br, SiCH₃), 6.5 (br, SiCH₂), 117.9 (CF₃), 128.0–141.0 (Ph). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -3.8 (br, SiPh), 38.6 (SiOTf).

4.6. Darstellung der poly(silylenmethylene) **9** und **10**

6.5 g (0.02 mol) (ClMePhSi)₂CH₂ werden in 200 ml THF vorgelegt. Innerhalb von 30 min werden bei R.T. unter Rühren 5.4 g (0.04 mol) Kaliumgraphit portionsweise zugesetzt. Die Reaktion verläuft exotherm und die Suspension verfärbt sich von goldbronze nach schwarz. Nach 6 h wird vom verbliebenen Graphit und Kaliumchlorid abfiltriert. Zur THF-Lösung tropft man eine Phenylgrignard- oder eine Triorganosilyllithium-Lösung bis eine hydrolysierte Probe der Reaktionslösung neutral reagiert. In der Regel sind dazu 1% der eingesetzten Stoffmenge des Chlorsilans notwendig. (Verlängert man die Reaktionszeit auf 24 h, so werden in der Regel

keine hydrolysierbaren Silicium-Chlor-Bindungen mehr nachgewiesen.) Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der ölige Rückstand wird in Toluol gelöst. Ein eventuell auftretender Niederschlag ist auf Reste von Lithium- oder Magnesiumsalzen zurückzuführen und wird abfiltriert. Anschließend versetzt man die Lösung tropfenweise und unter Rühren mit 150 ml Isopropanol. **9** fällt als gelber Niederschlag aus, wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Zur Darstellung von **10** werden 2.5 g (0.01 mol) **9** in 150 ml Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 1.5 g (0.88 ml, 0.01 mol) CF₃SO₃H in 20 ml Ether versetzt. Die Umsetzung ist nach wenigen Minuten quantitativ erfolgt. Die Lösung kann für Folgereaktionen ohne weitere Reinigungsoperationen eingesetzt werden.

9: Fp.: 130–150°C. Ausbeute: 3.8 g (75%). M_w = 6100 g/mol (M_w: M_n = 2.4). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.26 (br, SiCH₂), 0.56 (br, SiCH₃), 7.0–7.8 (Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.6 (SiCH₃), 4.7 (SiCH₂), 128.0–141.0 (Ph). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -21.5. Anal. Gef.: C, 71.26; H, 7.31. C₁₅H₁₈Si₂ (254.48) ber.: C, 70.80; H, 7.13%.

10: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.37 (br, SiCH₂), 0.69 (br, SiCH₃), 6.9–7.9 (Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.5, 7.1 (br, SiCH₃), 5.9 (br, SiCH₂), 118.6 (CF₃), 128.0–140.0 (Ph). ²⁹Si-NMR (Toluol-*d*₈): δ = -19.1 (br, SiPh), 37.5 (SiOTf).

4.7. Darstellung der 1,4-disilylbenzole **11** und **12**

Zu einer Lösung von 0.01 mol BrMg–C₆H₄–MgBr [45] in THF tropft man unter Rühren bei 0°C eine Lösung von 8.1 g (0.02 mol) Dianisylmethylsilyltriflat in 100 ml Ether. Man rührt noch eine Stunde bei Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und fügt 200 ml Toluol zu. Das ausgefallene Magnesiumsalz wird abfiltriert. Die Umsetzung verläuft mit sehr hoher Ausbeute, so daß nach ²⁹Si-NMR-spektroskopischer Kontrolle der Lösung auf zusätzliche Reinigungsoperationen von **11** verzichtet wird. (Entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, so werden 5.5 g **11** als hellgelber Feststoff erhalten.) Zu der Toluollösung tropft man bei -40°C 3 g (1.75 ml, 0.02 mol) CF₃SO₃H in 50 ml Ether. Die Umsetzung wird NMR-spektroskopisch verfolgt und läuft innerhalb weniger Minuten quantitativ ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und **12** resultiert als hellgelbes, extrem hydrolyseempfindliches Öl, das nicht unzersetzt destilliert werden kann.

11: Ausb.: 5.5 g (94%). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.66 (SiCH₃), 3.49 (OCH₃), 6.7–7.7 (Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 2.2 (SiCH₃), 54.9 (OCH₃), 115.7, 122.3, 134.0, 136.9, 139.9, 162.8 (Ph). ²⁹Si-NMR (Toluol-*d*₈): δ = -11.9.

12: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.73 (SiCH₃), 3.57 (OCH₃), 6.8–7.9 (Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 5.6

(SiCH₃), 55.5 (OCH₃), 118.9 (CF₃), 116.6, 124.3, 135.6, 136.7, 138.5, 163.7 (Ph). ²⁹Si-NMR (Toluol-*d*₆): δ = 30.7.

4.8. Darstellung der poly(silylenphenylene) **13** und **14**

6.74 g (0.01 mol) **12** werden in 200 ml Ether vorgelegt. Innerhalb von 30 min werden bei R.T. unter Rühren 2.7 g (0.02 mol) Kaliumgraphit portionsweise zugesetzt. Die Reaktion verläuft exotherm und die Suspension verfärbt sich von goldbronze nach schwarz. Nach 12 h wird vom verbliebenen Graphit und Kaliumtriflat abfiltriert. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und fügt 200 ml Toluol zu. Eventuell nochmals ausgefallene Reste von KOTf werden nochmals abgetrennt. Nach dem Einengen der Lösung resultiert **13** als hellgelber Feststoff.

Hinweise: Die Stöchiometrie muß exakt eingehalten werden, da überschüssiges C₈K Phenyl-silylbindungen angreift und dadurch Kettenspaltungen hervorrufen kann. Dadurch können das Molgewicht und der Schmelzpunkt stark verändert werden. Außerdem kann ein Überschuß an C₈K auch die Triflatgruppe reaktiv angreifen. Die 'inverse' Reaktionführung (Zugabe von C₈K zum Silyltriflat, nicht umgekehrt) ist daher unbedingt einzuhalten.

Zur Darstellung von **14** werden 3.76 g (0.01 mol) **13** in 200 ml Toluol gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 1.5 g (0.88 ml, 0.01 mol) CF₃SO₃H in 20 ml Ether versetzt. Die Umsetzung ist nach wenigen Minuten quantitativ erfolgt. Die Lösung kann für Folgereaktionen ohne weitere Reinigungsoperationen eingesetzt werden.

13: Fp.: 150–170°C. Ausbeute: 2.9 g (77%). *M_w* = 8400 g/mol (*M_w*:*M_n* = 2.7). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.62 (SiCH₃), 3.55 (OCH₃), 6.7–7.9 (Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.6 (SiCH₃), 53.9 (OCH₃), 114.0, 121.0–140.5, 160.7 (Ph). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -24.6. Anal. Gef.: C, 69.76; H, 6.19. C₂₂H₂₄O₂Si₂ (376.60) ber.: C, 70.16; H, 6.42%.

14: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.62, 0.71 (SiCH₃), 3.52 (OCH₃), 6.9–8.0 (Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.2 (SiCH₃), 5.4 (CH₃SiOTf), 54.7 (OCH₃), 118.2 (CF₃), 114.0, 123.0–141.5, 161.5 (Ph). ²⁹Si-NMR (Toluol-*d*₆): δ = -20.9 (*p*-Anis-Si), 34.1 (SiOTf).

4.9. Darstellung des vernetzten poly(silylenalkins) **15**

6 g (0.02 mol) **2** werden in 100 ml Toluol gelöst und entsprechend der weiter oben angegebenen Vorschrift zu **3** umgesetzt. Bei 0°C tropft man zu dieser Lösung unter Rühren innerhalb von 30 min eine gekühlte Lösung von 0.011 mol Methylamin und 0.022 mol Triethylamin in 100 ml Ether. Danach läßt man 2 h bei Raumtemperatur nachrühren. Triethylammoniumtriflat scheidet sich als hellgelbes Öl ab und wird abgetrennt. Man engt das

Lösungsmittel ein und trocknet den Rückstand im Vakuum. **15** resultiert als gelbes hydrolyseempfindliches Pulver.

15: Ausbeute: 4.1 g (91%). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.25 (MeSiN), 0.50 (MeSiPh), 2.35 (NMe), 6.9–7.7 (Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.3, 2.3 (MeSi), 42.8 (NMe), 113.0 (C≡C), 127.0–140.0 (Ph). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -42.5 (SiPh), -36.3 (SiNMe). IR, ν(C≡C): 2040 cm⁻¹. Anal. Gef.: C, 65.99; H, 5.27; N, 3.37. C₂₅H₂₅NSi₄ (451.82) ber.: C, 66.46; H, 5.58; N, 3.10%.

4.10. Darstellung der poly(silylenmethylene) **16** und **17**

5 g (0.02 mol) **9** werden in 250 ml Toluol gelöst und entsprechen der weiter oben angegebenen Vorschrift zu **10** umgesetzt. Unter Rühren tropft man bei 0°C eine etherische Lösung von 0.02 mol Vinylmagnesiumchlorid innerhalb von 10 min zu. Danach läßt man 2 h bei Raumtemperatur nachrühren und trennt das ausgefallene Magnesiumsalz ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes im Vakuum resultiert **16** als gelber Feststoff.

5 g (0.02 mol) **9** werden in 250 ml Toluol gelöst und entsprechen der weiter oben angegebenen Vorschrift zu **10** umgesetzt. Die Lösung wird auf 100 ml eingeeengt und mit 250 ml Ether versetzt. Bei 0°C fügt man 0.25 g Lithiumalanat zu und läßt 5 h nachrühren. Die Mischung wird anschließend mit Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird abgetrennt. Man trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Nach Trocknen im Vakuum resultiert **17** als gelber Feststoff.

16: Fp.: 120–140°C. Ausbeute: 3.2 g (78%). *M_w* = 4800 g/mol (*M_w*:*M_n* = 2.6). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.1 (br, SiCH₂), 0.3–0.5 (br, SiCH₃), 5.98 (CH₂=CH), 6.9–7.7 (Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1–1 (br, SiCH₃), 2.5 (br, SiCH₂), 125.4 (-CH=), 133.0 (CH₂=), 127.5–140.0 (Ph). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -22.8 (MePhSi), -20.9 (MeViSi). Anal. Gef.: C, 64.30; H, 7.77. C₁₁H₁₆Si₂ (204.42) ber.: C, 64.63; H, 7.89%.

17: Fp.: 110–125°C. Ausbeute: 2.1 g (63%). *M_w* = 3900 g/mol (*M_w*:*M_n* = 2.9). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.1 (br, SiCH₂), 0.2–0.3 (br, SiCH₃), 4.30 (SiH), 6.8–7.9 (Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -2–2 (br, SiCH₃), 3.0 (br, SiCH₂), 126.5–140.5 (Ph). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -39.6, (SiH), -21.8 (SiPh). Anal. Gef.: C, 60.69; H, 8.25. C₉H₁₄Si₂ (178.38) ber.: C, 60.60; H, 7.91%.

4.11. Darstellung des vernetzten poly(silylenmethylen)s **18**

Die Hydrosilylierung erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von Corriu [40]. 2.05 g (0.01 mol) **16** und

1.78 g (0.01 mol) **17** werden in 100 ml Chlorbenzol gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung von 0.1 mmol H_2PtCl_6 in 10 ml Chlorbenzol langsam zugetropft. Nach einer stark exothermen Periode sinkt die Temperatur allmählich und wird für 24 h bei 40°C gehalten. Man bricht die Reaktion ab, wenn die Si–H- und die Si–Vi-Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kaum mehr zu beobachten sind. Das Chlorbenzol wird im Vakuum entfernt. Man löst den Rückstand in Toluol und filtriert, um den Katalysator zu entfernen. **18** wird als hellgelber Feststoff aus der Toluollösung durch Fällung mit Isoopropanol isoliert.

Ausb.: 2.4 g (63%); $M_w = 11000$; $M_w : M_n = 4.6$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.1$ (br, SiCH_2Si), 0.25 (br, CH_3Si), 0.42 (SiCHCH_3), 0.86 (SiCH_2C), 1.21 (CH_3C), 7.0–7.8 (Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = (-1) - 2$ (br, SiCH_2Si , CH_3Si , SiCH), 4.1 (SiCH_2C), 12.5 (CH_3C), 126.5–141.5 (Ph). $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -22.5$ (MePhSi), -19.9 ($\text{Me}(\text{CH}_2)\text{Si}$). Anal. Gef.: C, 62.31; H, 8.23. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Si}_4$ (382.80) ber.: C, 62.75; H, 7.90%.

Dank

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

Literaturverzeichnis

- [1] H.R. Allcock, *Adv. Mater.* 6 (1994) 106.
- [2] T. Kagawa, M. Fujino, K. Takeda, N. Matsumoto, *Solid State Commun.* 5 (1986) 635.
- [3] R.G. Kepler, J.M. Zeigler, L.A. Harrah, S.R. Kultz, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 2818.
- [4] M. Fujino, *Chem. Phys. Lett.* 136 (1987) 451.
- [5] F. Kajzar, J. Messier, C. Rosilio, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 3040.
- [6] R. West, in: L.L. Hench, D.R. Ulrich (Eds.), *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Vol. 1, Wiley, 1984, S235.
- [7] R.A. Sinclair, in: L.L. Hench, D.R. Ulrich (Eds.), *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Vol. 1, Wiley, 1984, S256.
- [8] W.P. Weber, *Trends Polym. Sci.* 1 (1993) 356.
- [9] P. Sartori, W. Habel, B. Van Aefferden, L. Mayer, *Chem. Ind.* 113 (1990) 54.
- [10] S. Yajima, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 62 (1983) 893.
- [11] E. Bacque, M. Birot, J.-P. Pillot, P. Lapouyade, P. Gerval, C. Biran, J. Dunogues, *J. Organomet. Chem.* 521 (1996) 99.
- [12] L.V. Interrante, Q. Liu, I. Rushkin, Q. Shen, *J. Organomet. Chem.* 521 (1996) 1.
- [13] R.J.P. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, J.-M. Planeix, A. Vioux, *Organometallics* 12 (1993) 454.
- [14] Y. Pang, S. Ijadi-Maghsoodi, T.J. Barton, *Macromolecules* 26 (1993) 5671.
- [15] S. Ijadi-Maghsoodi, Y. Pang, T.J. Barton, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 28 (1990) 955.
- [16] M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunogues, *Chem. Rev.* 95 (1995) 1443.
- [17] K.J. Wynne, R.W. Rice, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 14 (1984) 297.
- [18] D. Seyferth, in: M. Zeldin, K.J. Wynne, H.R. Allcock (Eds.), *Inorganic and Organic Polymers*, ACS Symposium Series 360, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1988, p. 21.
- [19] W. Uhlig, *Chem. Ber.* 129 (1996) 733.
- [20] W. Uhlig, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 33 (1995) 239.
- [21] W. Uhlig, *Z. Naturforsch.* 52b (1997) 577.
- [22] W. Uhlig, *Trends Organomet. Chem.* 2 (1997) 1.
- [23] W. Uhlig, *Polym. Adv. Techn.* (im Druck).
- [24] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* 516 (1996) 147.
- [25] W. Uhlig, *Z. Naturforsch.* 50b (1995) 1677.
- [26] W. Uhlig, *Chem. Ber.* 125 (1992) 47.
- [27] A.R. Bassindale, T. Stout, *J. Organomet. Chem.* 271 (1984) C1.
- [28] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* 409 (1991) 377.
- [29] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* 421 (1991) 189.
- [30] K. Matyjaszewski, Y.L. Chen, *J. Organomet. Chem.* 340 (1988) 7.
- [31] K.E. Ruehl, K. Matyjaszewski, *J. Organomet. Chem.* 410 (1991) 1.
- [32] H.J. Wu, L.V. Interrante, *Chem. Mater.* 1 (1989) 564.
- [33] T. Ogawa, M. Tachikawa, N. Kushibiki, M. Murakami, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 33 (1995) 2821.
- [34] F. Koopmann, H. Frey, *Macromolecules* 29 (1996) 3701.
- [35] A. Fürstner, H. Weidmann, *J. Organomet. Chem.* 354 (1988) 15.
- [36] W. Uhlig, *Helv. Chim. Acta* 77 (1994) 972.
- [37] C. Rüdinger, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 125 (1992) 1401.
- [38] A.-F. De Mahieu, S. Demoustier-Champagne, J. Devaux, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 34 (1996) 3047.
- [39] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *Nature* 382 (1996) 796.
- [40] B. Boury, R.J.P. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, J.-M. Planeix, A. Vioux, *Organometallics* 10 (1991) 1457.
- [41] H. Ernde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H.H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, *Synthesis* (1982) 1.
- [42] J.S. Hrkach, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 33 (1995) 285.
- [43] A.B. Holmes, C.N. Sporkou, *Org. Synth.* 65 (1987) 61.
- [44] W.A. Kriner, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 1601.
- [45] R.D. Rieke, S.E. Bales, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1973) 879.
- [46] W. Uhlig, C. Tretner, *J. Organomet. Chem.* 467 (1994) 31.
- [47] U. Krüerke, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) 83.
- [48] G. Maier, H. Pad, H.P. Reisenauer, A. Meudt, R. Janoschek, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 12713.
- [49] N. Auner, J. Grobe, *J. Organomet. Chem.* 188 (1980) 151.