

*Journal of Organometallic Chemistry*, 433 (1992) 21–34  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22611

## Dehydrierende Polymerisation von Methylidisilanen mittels Metallocen-Katalyse zu den Oligomeren $\text{Me}_3\text{Si}[\text{Me}_2\text{Si}]_n\text{SiMe}_2\text{H}$ , $\text{HMe}_2\text{Si}[\text{Me}_2\text{Si}]_n\text{SiMe}_2\text{H}$ mit $n = 3-9$ , $\text{H}[\text{MeSiH}]_n\text{H}$ mit $n = 3-14$ und hochpolymerem Poly(methylsilan) $(\text{MeSiH}_x)_n$

E. Hengge und M. Weinberger

*Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, 8010 Graz (Österreich)*  
 (Eingegangen den 29. November 1991)

### Abstract

Dehydrogenative polymerization of pentamethylidisilane by means of  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) afforded a mixture of the oligosilanes  $\text{Me}_3\text{Si}[\text{Me}_2\text{Si}]_n\text{SiMe}_2\text{H}$ ; 1,1,2,2-tetramethylidisilane reacts to a mixture of the oligosilanes  $\text{Me}_2\text{HSi}[\text{Me}_2\text{Si}]_n\text{SiHMe}_2$ . Dehydrogenative polymerization of 1,2-dimethylidisilane by use of  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, {}^n\text{Bu}$ ) afforded the new unique cross linked polysilane polymer poly(methylsilane)  $(\text{MeSiH}_x)_n$ . The pyrolysis of  $(\text{MeSiH}_x)_n$  at  $1500^\circ\text{C}$  (argon) gives a ceramic yield (SiC) of 88%. The polymerization progress is observed and investigated by GLC, GC-MS and  $^{29}\text{Si}$ -NMR spectroscopy, and the oligomers, formed at the beginning of the polymerization, are identified.

### Zusammenfassung

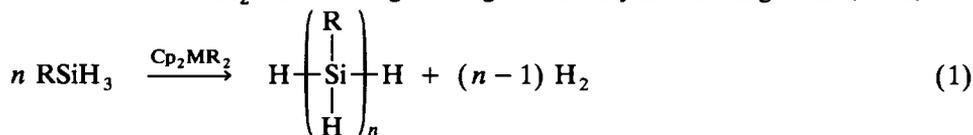
Bei der dehydrierenden Polymerisation von Pentamethylidisilan mittels  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) erhält man ein Oligomergemisch der Silane  $\text{Me}_3\text{Si}[\text{Me}_2\text{Si}]_n\text{SiMe}_2\text{H}$ ; 1,1,2,2-Tetramethylidisilan reagiert mittels  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) zu einem Oligomergemisch  $\text{HMe}_2\text{Si}[\text{Me}_2\text{Si}]_n\text{SiMe}_2\text{H}$ . Durch dehydrierende Polymerisation von 1,2-Dimethylidisilan mittels  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, {}^n\text{Bu}$ ) erhält man ein neues, hochvernetztes, hochpolymeres Poly(methylsilan)  $(\text{MeSiH}_x)_n$ . Die Pyrolyse von  $(\text{MeSiH}_x)_n$  bei  $1500^\circ\text{C}$  (Argon) ergab eine keramische Ausbeute (SiC) von 88%. Der Polymerisationsverlauf wird mittels GLC, GC-MS und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie eingehend untersucht und die dabei auftretenden Oligosilane identifiziert.

### Einführung

Die dehydrierende Polymerisation von Monosilanen entdeckte 1983 Harrod [1a,1b]. Es handelt sich dabei um eine neue Synthesemethode zur Si-Si-Bindungs-

Correspondence to: Dr. E. Hengge, Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, 8010 Graz, Österreich.

knüpfung. Wasserstoffsilane werden in Gegenwart katalytischer Mengen von Übergangsmetallkomplexen aus der Gruppe der Metallocene der  $d^2$ -Elemente Ti, Zr und Hf unter  $H_2$ -Entwicklung zu Oligo- und Polysilanen umgesetzt (Gl. 1).



(M = Ti, Zr; R = Me,  $n$ Bu)

Als besonders aktive Katalysatoren erwiesen sich Dimethyltitanocen  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  und Dimethylzirconocen  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ . Neuerdings fand man auch, daß Metallocene der Lanthaniden [7] die dehydrierende Polymerisation von Wasserstoffsilanen bewirken. Seit der Entdeckung von Harrod sind eine Vielzahl von Publikationen erschienen [1,3-7]. Allen gemeinsam ist, daß nur primäre Monosilane  $\text{RSiH}_3$  ( $\text{PhSiH}_3$ ,  $n\text{BuSiH}_3$ ,  $\text{MeSiH}_3$ , Cyclohexylsilan) und sekundäre Monosilane  $\text{R}_2\text{SiH}_2$  ( $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{PhMeSiH}_2$ ) reagieren. Tertiäre Monosilane  $\text{R}_3\text{SiH}$  reagieren nicht.

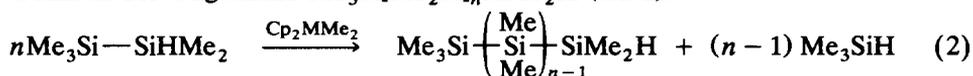
Primäre Monosilane ( $\text{RSiH}_3$ ), die bei  $20^\circ\text{C}$  flüssig vorliegen, reagieren bereits bei Raumtemperatur zu Polysilanen, sekundäre Monosilane ( $\text{R}_2\text{SiH}_2$ ), die bei  $20^\circ\text{C}$  flüssig sind, erst bei erhöhter Temperatur, sie geben nur Oligomere. Es entstehen hauptsächlich lineare Polysilane (siehe Gl 1), obwohl im Falle der primären Silane noch eine Si-H-Funktionalität im Polymer für die Bildung verzweigter Produkte zur Verfügung stehen würde. In geringem Maße bilden sich auch cyclische Anteile. Erst sehr viel später bekam Harrod [11] einen Hinweis auf Verzweigungen (tertiäre Si-Atome  $[\text{Si}(\text{Si})_3]$  bei sehr langer Reaktionszeit von  $\text{MeSiH}_3$  unter Druck in Toluol. Er beobachtete eine Gelation des Poly(methylsilans), die auf eine Verzweigung hindeutet. Allerdings fehlt ein spektroskopischer Beweis für die Verzweigung, offensichtlich war das Polymer nicht mehr löslich.

Wir beschäftigten uns erstmals mit Disilanderivaten ( $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_2\text{H}$ ,  $\text{Me}_2\text{HSi-SiHMe}_2$  und  $\text{MeH}_2\text{Si-SiH}_2\text{Me}$ ) und berichteten vor kurzem über deren dehydrierende Polymerisation mittels  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ; M = Ti, Zr; R = Me,  $n$ Bu, Ph) [2]. Dabei zeigte sich ein völlig anderes Verhalten als bei den Monosilanen. Die leicht eintretende Polymerisationsreaktion zu hochpolymeren Polysilanen der Disilane  $\text{MeH}_2\text{Si-SiH}_2\text{Me}$  und  $\text{MeH}_2\text{Si-SiHMe}_2$ , die nach Hydrierung aus den technisch verfügbaren Chlorderivaten zugänglich sind, kann von großem technologischem Interesse sein. Im folgenden wird über die dehydrierende Polymerisation der Disilane  $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_2\text{H}$ ,  $\text{Me}_2\text{HSi-SiHMe}_2$  und  $\text{MeH}_2\text{Si-SiH}_2\text{Me}$  berichtet.

## Ergebnisse und Diskussion

*Synthese von  $\text{Me}_3\text{Si}[\text{Me}_2\text{Si}]_n\text{SiMe}_2\text{H}$  durch Substanzpolymerisation von  $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_2\text{H}$  mittels  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$  (M = Ti, Zr)*

Aufgrund der Erfahrungen bei Monosilanen wäre für Pentamethyldisilan keine Reaktion mit  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$  zu erwarten (tertiäre Si-H-Gruppe!) und falls doch, nur eine Kopplung zum Decamethyltetrasilan. Tatsächlich bildete sich jedoch ein Gemisch der Oligosilane  $\text{Me}_3\text{Si}[\text{Me}_2\text{Si}]_n\text{SiMe}_2\text{H}$  (Gl. 2).



(M = Ti, Zr)

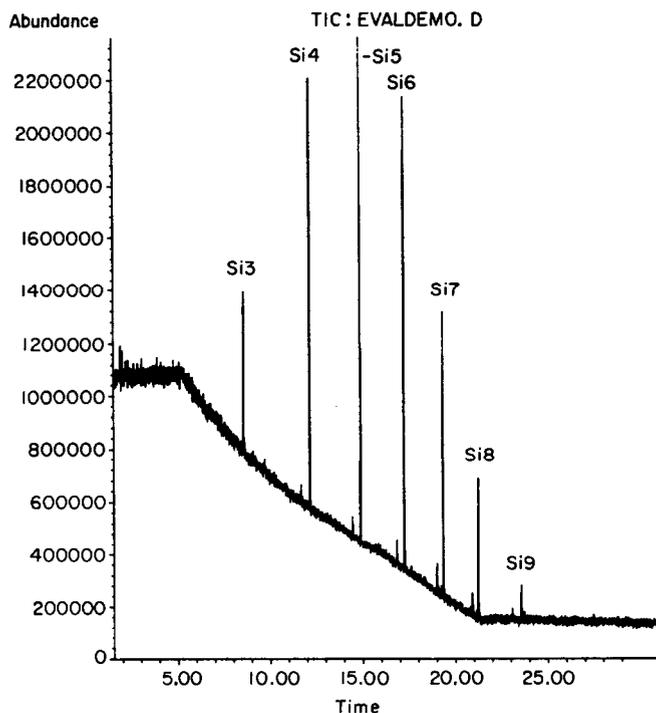


Fig. 1. Ionenchromatogramm der Polymerisation von  $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_2\text{H}$  mittels  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) nach 20 h Polymerisation.

Überraschend war weiters, daß sich auch Oligomere mit einer ungeraden Anzahl von Si-Atomen bildeten. Es muß also während der Reaktion zu einer Si-Si-Bindungsspaltung des Disilans gekommen sein.

Figur 1 zeigt das Ionenchromatogramm für die GC-MS-Analyse des Oligomergemisches nach 20 h Polymerisation ( $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$ ) bei einer Reaktionstemperatur von  $130^\circ\text{C}$ . Bei Verwendung von  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  ergibt sich ein identisches Chromatogramm. Man erkennt sehr deutlich den Aufbau der linearen Ketten um jeweils eine Dimethylsilyleinheit vom Trisilan Si3 bis zum Nonasilan Si9, höhere sind sicher vorhanden, aber im GLC nicht mehr einfach detektierbar. Aus dem Oligomergemisch konnte durch  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Messung auch das erste Homologe, das Trisilan Si3  $\text{Me}_3\text{Si}[\text{Me}_2\text{Si}]_1\text{SiMe}_2\text{H}$  eindeutig identifiziert werden.

Vor dem Hauptpeak befindet sich jeweils noch ein sehr kleiner Peak. Es handelt sich dabei um das Oligomer mit gleicher Anzahl von Si-Atomen wie beim Hauptpeak, aber an beiden Enden der Kette befindet sich eine  $\text{Me}_2\text{HSi-Gruppe}$  ( $\text{Me}_2\text{HSi}[\text{Me}_2\text{Si}]_n\text{SiHMe}_2$ ). Die Identifizierung dieser Oligomere  $\text{Me}_2\text{HSi}[\text{Me}_2\text{Si}]_n\text{SiHMe}_2$  ergibt sich aus identischen Retentionszeiten und MS-Fragmentierungsmustern mit den Verbindungen, die aus der Polymerisation von  $\text{Me}_2\text{HSi-SiHMe}_2$  erhalten werden (siehe nächstes Kapitel). Der kleine Peak entsteht aufgrund der Polymerisation von  $\text{Me}_2\text{HSi-SiHMe}_2$ , welches sich in Spuren ( $\sim 3\%$ ) im Ausgangsprodukt  $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_2\text{H}$  befand.

Bei Verwendung von  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  erfolgt noch keine Polymerisation bei  $20^\circ\text{C}$ , die Lösung bleibt unverändert gelb von gelöstem  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$ . Erst beim Erwärmen auf

~ 35°C setzt nach einer Induktionsperiode ein plötzlicher Farbwechsel (dunkelgrün) ein, und es kommt zur Polymerisation und Gasentwicklung. Die Farbe verändert sich nach etwa 3 Tagen zunehmend und wird immer heller, bis schließlich eine gelbe klare Lösung von Oligosilanen bis zu einem Pentasilan und einer inaktiven Ti-Verbindung (gelb) erhalten wird. Bei erhöhter Temperatur (etwa 130°C) verläuft die Polymerisation deutlich rascher und es bilden sich noch längere Ketten. Setzt man zur inaktiven gelben Lösung erneut  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  zu und erwärmt auf etwa 70°C, kommt es erneut zu einem Farbwechsel von gelb auf dunkelgrün, und die Polymerisation setzt erneut ein. Dabei kommt es zur Bildung noch längerer Ketten und einer höheren Konzentration mittlerer Kettenlängen. Mittels GLC gelang es, Ketten bis zu einem Dodecasilan nachzuweisen.

Die Polymerisation mittels  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  verläuft sehr ähnlich. Es kommt erst bei etwa 70°C zu einer Polymerisation (beginnende Gelbfärbung der Reaktionslösung, die immer intensiver und bei 130°C schwarz wird), und es bilden sich die gleichen Oligosilane wie bei der  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$ -Katalyse. Bei Raumtemperatur fällt nach mehreren Stunden aus der klaren Lösung von  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  in  $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_2\text{H}$  ein weißer Niederschlag aus. Nach IR-Spektren und Analyse der Hydrolyseprodukte könnte es sich dabei um  $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3]\text{Me}$  handeln.

*Synthese von  $\text{Me}_2\text{HSi}[\text{Me}_2\text{Si}]_n\text{SiHMe}_2$  durch Substanzpolymerisation von  $\text{Me}_2\text{HSi-SiHMe}_2$  mittels  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ )*

Figur 2 zeigt das Ionenchromatogramm aus der GC-MS-Analyse des Oligomergemisches nach 20 h Polymerisation bei 130°C. Die Oligosilane sind

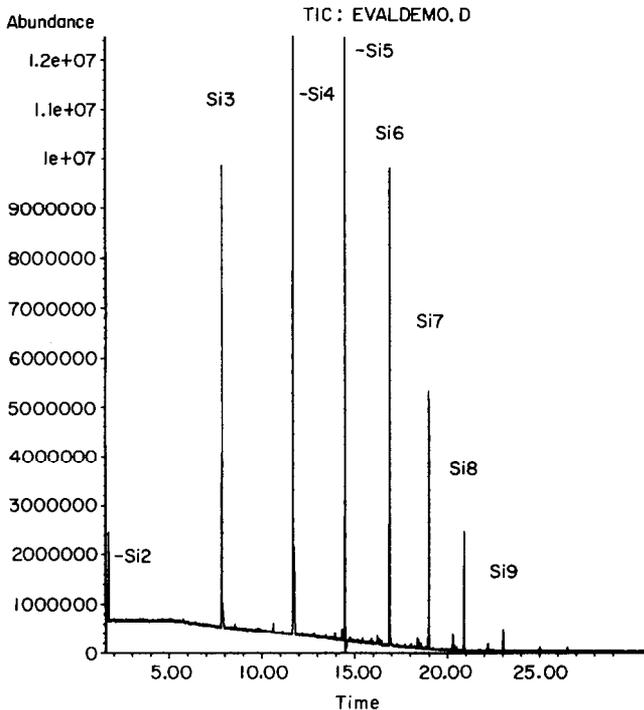
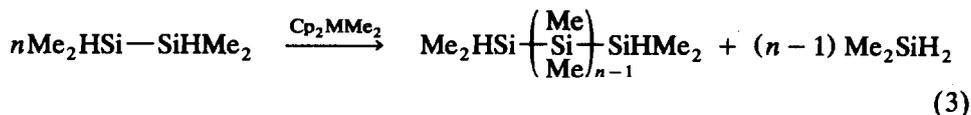


Fig. 2. Ionenchromatogramm der Polymerisation von  $\text{Me}_2\text{HSi-SiHMe}_2$  mittels  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) nach 20 h Polymerisation.

linear aufgebaut und besitzen  $\text{Me}_2\text{HSi}$ -Endgruppen (Gl. 3).



(M = Ti, Zr)

Im Falle der Katalyse durch  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  setzt die Polymerisation bereits nach einer relativ kurzen Induktionsperiode bei Raumtemperatur ein. Die ersten 3 Homologen von  $\text{Me}_2\text{HSi}[\text{Me}_2\text{Si}]_n\text{SiHMe}_2$ , das Trisilan Si3 ( $n = 1$ ), das Tetrasilan Si4 ( $n = 2$ ) und das Pentasilan Si5 ( $n = 3$ ) konnten durch eine  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messung des Reaktionsgemisches eindeutig identifiziert werden. Auch hier wird die Si-Si-Bindung von  $\text{Me}_2\text{HSi}-\text{SiHMe}_2$  während der Polymerisation gespalten, da auch Oligosilane mit einer ungeraden Anzahl von Si-Atomen gebildet werden. Ansonsten zeigt sich gleiches Verhalten wie bei der Polymerisation von  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{H}$ , nur mit dem Unterschied, daß  $\text{Me}_2\text{HSi}-\text{SiHMe}_2$  deutlich reaktiver ist und mildere Bedingungen bei der Polymerisation zu den selben Ergebnissen führen.

*Synthese von Poly(methylsilan)  $(\text{MeSiH}_x)_n$  durch Substanzpolymerisation von  $\text{MeH}_2\text{Si}-\text{SiH}_2\text{Me}$*

Völlig überraschend und unerwartet verlief hingegen die Polymerisation von  $\text{MeH}_2\text{Si}-\text{SiH}_2\text{Me}$  mittels  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  (M = Ti, Zr; R = Me,  $n\text{Bu}$ ). Es bildete sich ein hochpolymeres Polysilan bisher unbekanntem Typus, ein über Si-Atome hochvernetztes, hochmolekulares Poly(methylsilan)  $(\text{MeSiH}_x)_n$ . Für ein linear gebautes Polysilan der Zusammensetzung  $\text{H}[\text{MeSiH}]_n\text{H}$  (einfachstes Homologe der Polysilane), ist die theoretische keramische Ausbeute bei SiC-Bildung 90.9%. Dieser Wert steigt noch bei dem von uns synthetisierten vernetzten  $(\text{MeSiH}_x)_n$  mit abnehmenden H-Gehalt ( $x$ ) am Si und das von uns gefundene Polymethylsilan  $(\text{MeSiH}_{0.58})_n$  [2] besitzt einen theoretischen Wert von 91.8%. Bisher zur Verfügung stehende Polysilane erreichen diese hohen theoretischen Werte nicht, und praktisch gemessene Werte liegen bei 30–60%. Die Polymerisation verläuft mit  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  und  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  bezüglich Geschwindigkeit und Polymerisationsgrad deutlich unterschiedlich.

*Polymerisation mittels  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$*

Wie wir schon berichteten, polymerisiert  $\text{MeH}_2\text{Si}-\text{SiH}_2\text{Me}$  (Ausgangsprodukt, AP) in diesem Fall sehr langsam über mehrere Wochen [2]. Figur 3 zeigt ein Gaschromatogramm, aufgenommen nach 2 h Polymerisation.

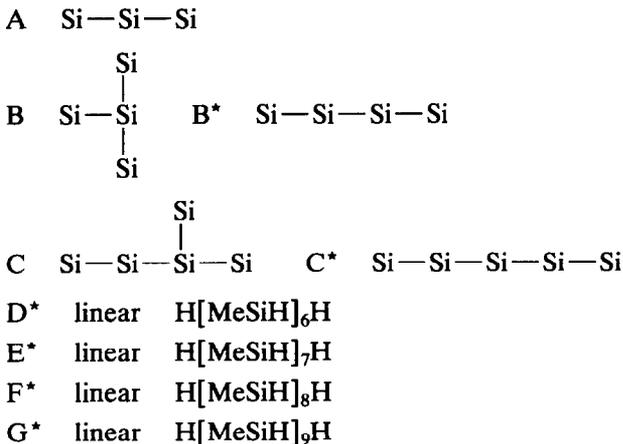
Besonders auffallend ist, daß mit Ausnahme des ersten Peaks (A) nur dublettsche Peaks auftreten (B, B\* usw.). Eine GC-MS-Analyse zeigte, daß es sich um Oligomere von  $\text{H}[\text{MeSiH}]_n\text{H}$  mit  $n = 3-9$  handelt, wobei die zwei eng aneinander liegenden Peaks zusammengehören (die Massenspektren sind identisch; A = Trisilan; B + B\* = Tetrasilan, C + C\* = Pentasilan; D + D\* = Hexasilan usw.). Es handelt sich offensichtlich um Isomere, wobei sowohl Stereoisomere (ab  $\text{Si}_4$  treten chirale Formen auf) als auch Isoverbindungen auftreten könnten. Für das Trisilan A tritt nur ein Peak auf, da hier weder Stereoisomere noch ein Iso-Form möglich sind.

Das Oligosilan mit  $n = 4$ , (B + B\*), 1,2,3,4-Tetramethyltetrasilan  $[(\text{MeSiH}_2)_2-(\text{MeSiH})_2]$  besitzt zwei chirale Si-Atome. Es gibt eine *meso*-Form und ein *d,l*-

Enantiomerenpaar, also 2 Diastereomere, die laut Beobachtung von Hilty [6] im Gaschromatogramm zwei eng aneinander liegende Peaks (dublettische Peaks) geben. Es können also Diastereomere im GLC unterschieden werden. Damit wäre das Auftreten von zwei Peaks ( $B + B^*$ ) für das Tetrasilan auch im Fall einer Stereoisomerie eines linearen Tetrasilans erklärt. Jedoch treten auch bei den höheren Peaks jeweils nur dublettische Peaks auf. Versucht man nun dies mit Hilfe der Stereokonfiguration zu erklären, ergibt sich ein eklatanter Widerspruch, da dann eine Aufspaltung in mehr als nur zwei Peaks erfolgen sollte.

Nach einigen Polymerisationsexperimenten gelang es, ein Gemisch aus dem Trisilan(A), Tetrasilanen ( $B + B^*$ ) und den Pentasilanen ( $C + C^*$ ) in ausreichender Menge zu isolieren. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum dieses Gemisches zeigte eindeutig das Vorhandensein verzweigter Silane (Isosilane) durch das Auftreten von Signalen tertiärer Si-Atome [ $\text{Si}(\text{Si})_3$ ]. Damit konnten erstmals bei der dehydrierenden Polymerisation von Wasserstoffsilanen Isosilane gefunden werden.

Das Dublett besteht daher aus einem Isosilan (Peak B) und dem linearen Silan ( $B^*$ ) (analog dazu sind C-G Isosilane und  $C^*$ -G\* lineare Silane). Es handelt sich um folgende Verbindungen (Schema 1). (Zur besseren Übersicht werden die Substituenten an den Si-Atomen weggelassen; an jedem Si-Atom befindet sich eine Me-Gruppe, alle anderen Valenzen werden durch Wasserstoff abgesättigt).



Schema 1.

Für das Pentasilan (C) gibt es theoretisch noch ein zweites verzweigtes Isosilan, nämlich das Neopentasilan [ $\text{Si}(\text{Si})_4$ ]. Dieses kann aber nicht gebildet werden, da die Methylgruppe am Si-Atom die Bildung eines quartäreren Si-Atoms verhindert (nur Si-H-Bindungen reagieren). Für das Isohexasilan (D) gibt es somit 3 verzweigte Konstitutionsisomere. Für alle anderen Isosilane (E,F,G) gibt es dann analog mit steigender Anzahl von Si-Atomen immer mehr verzweigte Konstitutionsisomere. Ob alle möglichen verzweigten Konstitutionsisomere gebildet werden, konnten wir zu diesem Zeitpunkt noch nicht feststellen, da es nicht gelang, ein Gemisch von D + D\* in ausreichender Menge zu isolieren um eine  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messung durchzuführen. Die drei Isohexasilane müßten sich durch ihre tertiären Si-Atome [ $\text{Si}(\text{Si}_3)$ ] eindeutig unterscheiden lassen.

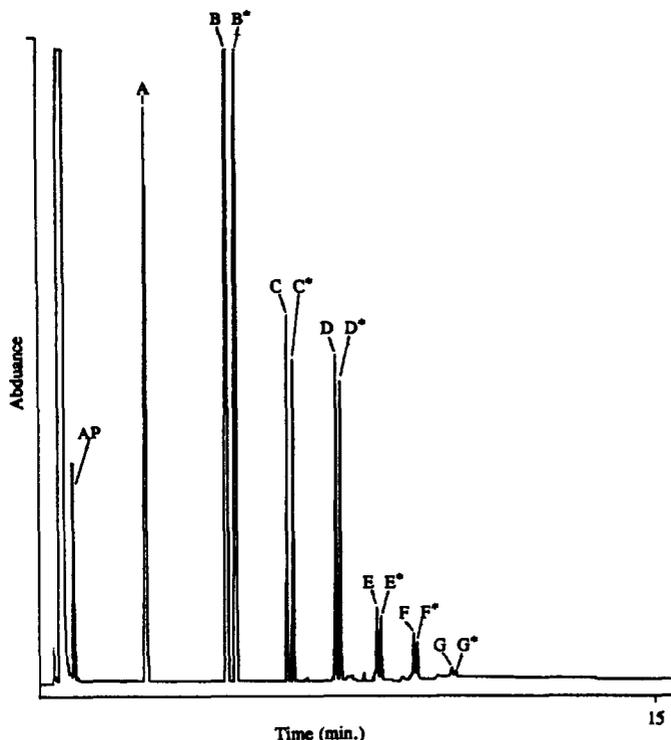


Fig. 3. Gaschromatogramm der Polymerisation von  $(\text{MeSiH}_2)_2$  mittels  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  nach 2 h Polymerisation.

Durch Verfolgung der Polymerisationsreaktion (alle 30 min ein Gaschromatogramm) ergab sich folgendes Bild über den Verlauf der Polymerisation:

(i) Am Beginn der Polymerisation werden fast ausschließlich lineare Oligosilane gebildet (30 min nach Polymerisationsbeginn beträgt die Zusammensetzung von  $\text{B}/\text{B}^*$  8/92);

(ii) Mit Fortdauer der Polymerisation kommt es zunehmend zur Bildung verzweigter Silane, die Konzentration der linearen nimmt deutlich ab (nach 3 h nach Polymerisationsbeginn beträgt die Zusammensetzung von  $\text{B}/\text{B}^*$  69/31);

(iii) Im letzten Schritt der Polymerisation, der sich zum Teil mit Schritt 2 bereits überlagert, tritt Vernetzung ein. Dies erkennt man an der zunehmenden Verbreiterung der GLC-Signale. Figur 4 zeigt ein Gaschromatogramm nach 6 h Polymerisationsreaktion. Man kann noch die einzelnen Polymerisationsgrade bis zu einem Tetradecasilan ( $\text{Si}_{14}$ ) erkennen, jedoch sind noch höhere Silane vorhanden, die im GLC nicht mehr detektierbar waren.

#### *Eigenschaften des mittels $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$ synthetisierten $(\text{MeSiH}_x)_n$*

Die Farbe des Polymeren ist wahrscheinlich durch die aktive Katalysatorspezies dunkelgrün. Das Polymer ist unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln und entzündet sich bei Luftkontakt spontan unter leichtem Knall. Der sehr pyrophore Charakter wird aber hauptsächlich durch die aktive Katalysatorspezies hervorgerufen. Die Pyrolyse zu  $\text{SiC}$  ( $1500^\circ\text{C}$ , Argon) ergab eine keramische Ausbeute

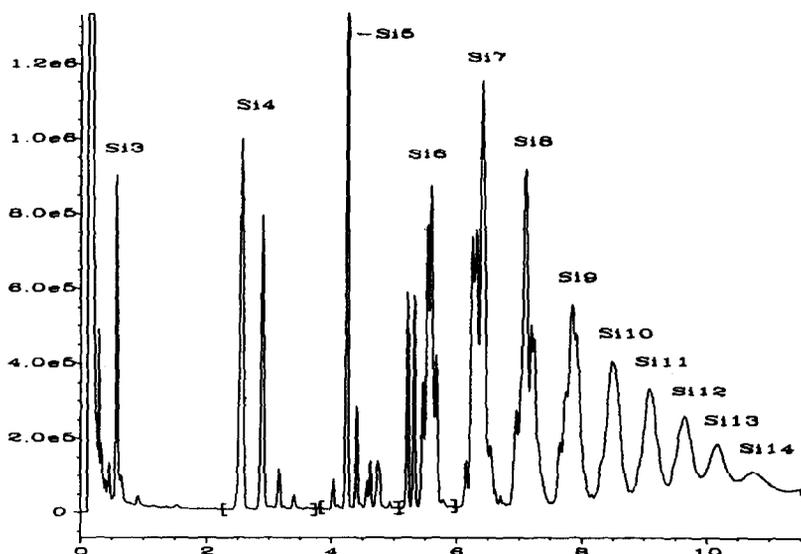


Fig. 4. Gaschromatogramm der Polymerisation von  $(\text{MeSiH}_2)_2$  mittels  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  nach 6 h Polymerisation.

von 61.9%. Es bildete sich zum Teil eine Schmelze und an den kühleren Stellen des Quarzrohres ein flüssiges, farbloses, öliges Kondensat. Eine GLC-Analyse des Kondensates zeigte, daß das Kondensat aus Polysilanen mit  $n > 14$  besteht.

#### *Polymerisation mittels $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$*

Die Polymerisation von  $\text{MeH}_2\text{Si}-\text{SiH}_2\text{Me}$  mittels  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  verläuft ungewöhnlich heftig und so rasch, wie es bisher bei der dehydrierenden Polymerisation von Wasserstoffsilanen noch nicht beobachtet wurde. Um den Polymerisationsverlauf mittels GLC und GC-MS verfolgen zu können, mußte ein Weg gefunden werden, die Polymerisation zu steuern bzw. abstoppen zu können. Zur Abstopfung sind prinzipiell Nucleophile befähigt, die den Katalysator unwirksam machen. Ein einfaches Nucleophil ist Ammoniak.

Leitet man zur heftig reagierenden Lösung  $\text{NH}_3$  ein, kommt die Polymerisation zum Stillstand, und es bildet sich kurz darauf ein weißer Niederschlag. Doch nach einigen Stunden entstehen über dem Niederschlag wieder  $\text{H}_2$ -Gasblasen, und die Polymerisation setzt wieder ein und verläuft nun sehr langsam. Nach etwa 2 Tagen ist das Polymer hochviskos und wird nach etwa 4 Tagen fest. Dieses gelborange Polymer ist unlöslich und nicht mehr pyrophor. Bei Versuch der alkalischen Hydrolyse ( $\text{KOH}$  in *i*-Propanol) des Polymers (Nachweis von Si-H-Bindungen durch  $\text{H}_2$ -Entwicklung) setzt erst nach einigen Minuten eine schwache  $\text{H}_2$ -Entwicklung ein. Hingegen reagiert nicht gestopptes  $(\text{MeSiH}_x)_n$  fast sofort unter deutlicher  $\text{H}_2$ -Entwicklung. Offenbar ist zur weiteren Polymerisation noch eine Reaktion mit dem  $\text{NH}_3$  und der Si-H-Bindung eingetreten.

Um die Nebenreaktion mit  $\text{NH}_3$  zu vermeiden, stoppten wir die Polymerisation mit einem tertiären Amin. Besonders wirksam erwies sich der chelatbildende Komplexligand *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA). Sofort nach

Zugabe von TMEDA kommt die Polymerisation zum Stillstand, und es bildet sich ein weißer voluminöser Niederschlag. Doch nach etwa einem Tag machte sich wieder ein schwache  $H_2$ -Entwicklung aus dem Niederschlag bemerkbar, und nach ca. 2 Wochen entstand ein festes, transparentes (Niederschlag löste sich vollständig auf), gelbes, unlösliches, nicht pyrophores Polymer. Die alkalische Hydrolyse zeigte deutliche  $H_2$ -Entwicklung, also sind noch zahlreiche Si-H-Bindungen im Polymer enthalten. Das Polymer zerbröseln leicht bei mechanischer Einwirkung.

Die Polymerisation kommt zwar, wie gerade beschrieben, bei der Zugabe der Abstoppsreagenzien  $NH_3$  oder TMEDA zum Stillstand, beginnt aber nach einiger Zeit wieder. Die aktive Katalysatorspezies wird also nicht vollständig deaktiviert. Der Niederschlag muß offenbar abgetrennt werden. Als Abstoppsreagens eignet sich auch Aceton. Bei der Zugabe von wenig absolutem Aceton zur Reaktionslösung verlangsamt sich die Polymerisation kontinuierlich und die Farbe der Lösung wechselt von orange auf gelb. Nach etwa 10 min ist die  $H_2$ -Entwicklung bereits so schwach, daß keine Gasblasen mehr erkennbar sind. Beim anschließenden Versuch, die flüchtigen Oligomere abzukondensieren, begann dann, nachdem etwa 2/3 der Lösung abkondensiert waren, der verbleibende Sumpf plötzlich wieder zu polymerisieren. Die Lösung wird wieder orange und nach einigen Minuten entstand Poly(methylsilan). Es zeigte sich, daß, je länger nach dem Abstoppen mit Aceton gewartet wird, sich die aktive Katalysatorspezies um so mehr deaktiviert. Nach dem Abkondensieren kommt es erst zur Polymerisation des verbleibenden Sumpfes, wenn er erhitzt wird.

Wird die Substanzpolymerisation durch Verdünnen mit einem Überschuß Aceton gestoppt, tritt nach einiger Zeit Acetonolyse ein. Dabei kommt es zur Reaktion der Si-H-Bindungen und der Si-Si-Bindungen des Polymers mit dem Aceton unter Bildung von Si-O- $CH(CH_3)_2$ - und Si-O-Si-Gruppen. Zumindest ist es nun möglich, mittels Aceton bei Raumtemperatur die Polymerisation völlig zum Stillstand zu bringen.

Eine weitere Steuerungsmöglichkeit der Polymerisation ist durch die Reaktionstemperatur gegeben. Bereits das Anwärmen des Reaktionsgefäßes ( $20^\circ C$ ) mit der Hand führt zu einer wesentlichen Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit (Zunahme der  $H_2$ -Entwicklung). Das Einkühlen auf  $0^\circ C$  führt zu einer starken Verlangsamung der Polymerisationsgeschwindigkeit am Anfang der Polymerisation. Kühlt man auf  $-78^\circ C$  ab, kommt die Polymerisation zum Stillstand. Entfernt man kurz darauf das Kältebad, setzt die Polymerisation wieder ein (bereits bei  $\sim -40^\circ C$ ) und nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Dieser Prozess des Einkühlens und Auftauens läßt sich beliebig oft wiederholen (lebendes Polymer). Kühlt man längere Zeit auf  $-78^\circ C$  ein, fällt aus der orangefarbenen Lösung ein weißer Niederschlag aus und es dauert nun beim Auftauen länger, bis die Polymerisation wieder einsetzt. Der Niederschlag löst sich wieder auf. Beim Versuch den Niederschlag zu isolieren, zersetzte er sich.

Mit Hilfe von Temperaturänderungen war es nun möglich, die Polymerisation von  $MeH_2Si-SiH_2Me$  mittels  $Cp_2ZrMe_2$  so zu steuern, daß mit GLC- und GC-MS-Untersuchungen der Polymerisationsverlauf analysierbar wurde.

Figur 5 zeigt ein Gaschromatogramm 3 min nach Polymerisationsbeginn (Lösung eingekühlt auf  $0^\circ C$ ). Man erkennt sehr schön den Aufbau der Oligomeren. Bereits kurz nach Polymerisationsstart ( $\sim 30$  s) sind Oligomere bis zu einem Undecasilan ( $I + I^*$ ) zu erkennen. Die gebildeten Oligomeren sind die selben wie bei der

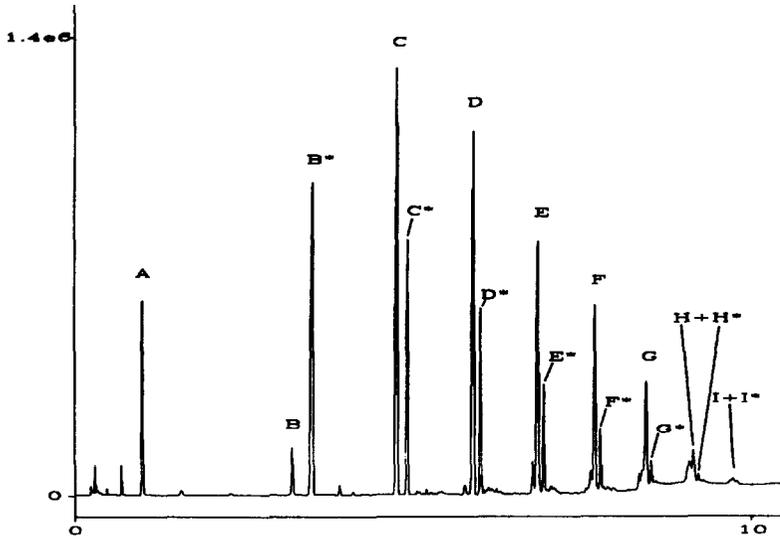


Fig. 5. Gaschromatogramm der Polymerisation von  $(\text{MeSiH}_2)_2$  mittels  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  nach 3 min Polymerisation.

Polymerisation mittels  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  (Isosilane B–I und lineare Silane B\*–I\*, siehe Fig. 3).

Zwei Unterschiede treten im Vergleich zur  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  katalysierten Polymerisation deutlich hervor, wobei ersterer sehr überraschend ist:

- (i) Das Isotetrasilan B tritt nur in Spuren auf (vergleiche Fig. 3 und 5) und ist am Anfang der Polymerisation nicht vorhanden;
- (ii) Als Hauptreaktion tritt sofort die Bildung verzweigter Oligomere auf;
- (iii) Im letzten Schritt der Polymerisation, der sich mit Schritt 2 zum Teil überlagert, kommt es zur Vernetzungsreaktion.

#### *Eigenschaften des mittels $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ synthetisierten $(\text{MeSiH}_x)_n$*

Die Farbe des Polymers ist orange und stammt wahrscheinlich von der aktiven Katalysatorspezies. Das Polymer ist unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln und ist nur gering pyrophor (Selbstentzündung bei Luftkontakt nicht immer bzw. erst nach mehreren Minuten). Die Pyrolyse des von uns bereits beschriebenen  $(\text{MeSiH}_x)_n$  mit  $x = 0.58$  bei  $1500^\circ\text{C}$  (Ar) ergab eine keramische Ausbeute (SiC) von 88%. Das ist der bisher höchste jemals erhaltene Wert bei der Pyrolyse eines Polysilans zu SiC. Zu keinem Zeitpunkt der Pyrolyse kam es zur Bildung einer Schmelze oder eines Kondensates an den kühleren Stellen des Quarzrohres. Die Morphologie des eingesetzten Poly(methylsilans) blieb im fertigen SiC völlig erhalten. Der Vernetzungsgrad bzw. polymere Charakter ist also deutlich höher als beim  $(\text{MeSiH}_x)_n$ , das mittels  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$ -Katalyse entsteht.

Mittels der Polymerisation des Reaktionssystems  $\text{MeH}_2\text{Si}-\text{SiH}_2\text{Me}/\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  gelang es, eine Reihe von Oligomeren zu isolieren und damit NMR-Spektroskopische Messungen durchzuführen, wobei sich wieder einige interessante Aspekte ergaben. Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die erhaltenen Daten (zur besseren Übersicht werden die Substituenten an den Si-Atomen weggelassen; chirale Si-Atome sind mit + gekennzeichnet).

Tabelle 1

NMR-Daten (ppm) und physikalische Daten der Oligomere aus der Polymerisation von  $(\text{MeSiH}_2)_2$  mittels  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$   $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$

	$^{29}\text{Si}$ -NMR	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR
A $\overset{1}{\text{Si}}-\overset{2}{\text{Si}}-\text{Si}$ Kp. 119°C	1: -64.83 2: -75.82 $^1J(\text{Si}-\text{H})$ 185.6 Hz	$\text{SiH}_2$ : 3.76 (m) $\text{SiH}$ : 3.58 (m) MeSi: 0.11 (m)	
B $\overset{1}{\text{Si}}-\overset{2}{\text{Si}}-\overset{3}{\text{Si}}$   Si	1: -91.50 2: -62.64 $^1J(\text{Si}-\text{H})$ 184.0 Hz		
B* $\overset{1}{\text{Si}}-\overset{2}{\text{Si}}-\overset{3}{\text{Si}}-\overset{4}{\text{Si}}$ Kp. 88°C (40 Torr)	1: -64.67 / -64.76 <sup>a</sup> 2: -72.59 / -73.02 <sup>a</sup> $^1J(\text{Si}-\text{H})$ 183.5 Hz	$\text{SiH}_2$ : 3.68 (m) $\text{SiH}$ : 3.57 (m) 1 MeSi: 0.14 (m) 2 MeSi: 0.19 (m)	MeSiH: -10.47 / -10.49 <sup>a</sup> MeSiH <sub>2</sub> : -10.24
C $\overset{1}{\text{Si}}-\overset{2}{\text{Si}}-\overset{3}{\text{Si}}-\overset{4}{\text{Si}}$   Si	1: -87.77 2: -62.31 3: -71.37 4: -64.88		
D <sub>1</sub> $\overset{1}{\text{Si}}-\overset{2}{\text{Si}}-\overset{3}{\text{Si}}-\overset{4}{\text{Si}}-\overset{5}{\text{Si}}$   Si	1: -87.09 2: -62.04 3: -64.36		
D <sub>2</sub> $\overset{1}{\text{Si}}-\overset{2}{\text{Si}}-\overset{3}{\text{Si}}-\overset{4}{\text{Si}}-\overset{5}{\text{Si}}$   Si	1: -84.46		
D <sub>3</sub> $\overset{1}{\text{Si}}-\overset{2}{\text{Si}}-\overset{3}{\text{Si}}$   Si-Si-Si	1: -83.66 2: -61.70		

<sup>a</sup> Diastereomere.

Besonderes Interesse hatten wir an dem Tetrasilan B\*, 1,2,3,4-Tetramethyltetrasilan, das wir aus dem Reaktionssystem  $\text{MeH}_2\text{Si}-\text{SiH}_2\text{Me}/\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  rein isolieren konnten. Es besitzt 2 chirale Si-Atome. Da dieses Molekül symmetrisch ist, treten nicht  $2^n = 4$  sondern nur 3 Stereoisomere auf; eine *meso*-Form und ein *d,l*-Enantiomerenpaar (2 Diastereomere). Es müssen somit 4 Signale im  $^{29}\text{Si}$ -NMR auftreten, was auch der Fall ist (siehe Tabelle 1). Überraschenderweise ist der Einfluß der chiralen Si-Atome auf die achiralen Si-Atome ( $\text{MeH}_2\text{Si}$ -Endgruppen) noch so groß, daß die Auflösung des NMR-Gerätes ausreichte, um eine Aufspaltung in 2 Signale zu sehen. Der Unterschied zwischen den beiden Signalen beträgt nur 0.09 ppm.  $\text{MeSiH}_2$ -Gruppen die an Verzweigungsstellen sitzen, geben Werte um -62 ppm, hingegen geben  $\text{MeSiH}_2$ -Gruppen am Ende einer linearen Kette Werte um -64 ppm. Die tertiären Si-Atome  $[\text{Si}(\text{Si})_3]$  geben Werte von -80 bis -91 ppm, und die sekundären Si-Atome  $[\text{Si}(\text{Si})_2]$  geben Werte von -68 bis -75 ppm.

Für das Isohexasilan D fanden wir alle 3 möglichen verzweigten Konstitutionsisomere (siehe Tabelle 1: D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>). Wie zu erwarten, reichte die Auflösung im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die Methylgruppen an den achiralen Si-Atomen des 1,2,3,4-Tetramethyltetrasilans (B\*) nicht aus, um eine Aufspaltung in 2 Signale zu bekommen bzw. ist der Einfluß der chiralen Si-Atome zu gering. Selbst der

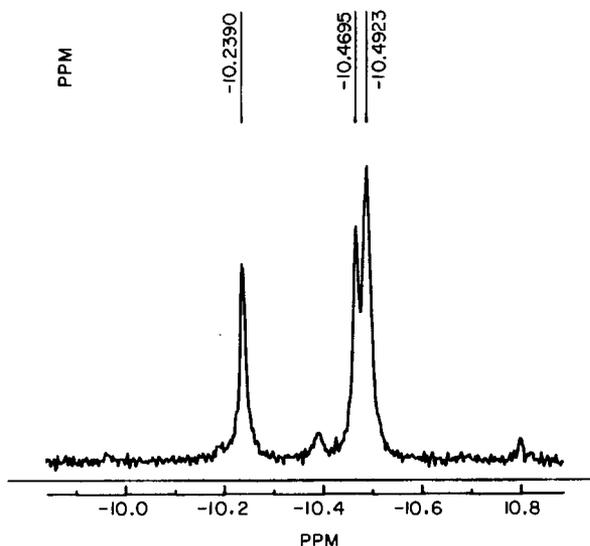


Fig. 6. Hochaufgelöstes  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von  $[(\text{MeSiH}_2)_2(\text{MeSiH})_2]$ .

Unterschied der Methylgruppe an dem chiralen Si-Atom beträgt nur 0.02 ppm (siehe Fig. 6).

*Massenspektroskopische Daten von A, B, B\*, C, C\*, D, D\*, E, E\**

Die MS-Daten (Tabelle 2) wurden aus routinemäßigen MS-Aufnahmen gewonnen. Wir fanden keine Unterscheidungsmerkmale zwischen linearen und verzweigten Oligosilanen. Ob tatsächlich eine Unterscheidung mittels MS möglich ist oder nicht, müßte durch verfeinerte Aufnahmetechniken erst festgestellt werden. Durch Umlagerungsreaktionen und Abspaltung von  $\text{SiH}_3$ -Fragmenten entstehen auch Umlagerungsfragmente (z.B.  $\text{Si}_2\text{Me}_3$ ,  $m/e = 101$  und  $\text{Si}_3\text{Me}_4$ ,  $m/e = 144$  usw.).

Tabelle 2

MS-Daten der Oligomere  $\text{H}[\text{MeSiH}]_n\text{H}$  mit  $n = 3-7$

Oligosilan	Fragment, $m/e$ (% Intensität)
A	$M^+$ $\text{Si}_3\text{Me}_3\text{H}_5$ , 134 (6.7); $\text{Si}_3\text{Me}_2\text{H}_4$ , 118 (6.7); $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{H}_2$ , 88 (100); $\text{SiMe}_2\text{H}$ , 59 (13); $\text{SiMeH}_2$ , 45 (9.4); $\text{SiMe}$ , 43 (27)
B + B*	$M^+$ $\text{Si}_4\text{Me}_4\text{H}_6$ , 178 (4.5); $\text{Si}_4\text{Me}_3\text{H}_5$ , 162 (3.3); $\text{Si}_3\text{Me}_3\text{H}_3$ , 132 (100); $\text{Si}_3\text{Me}_2\text{H}$ , 115 (8.4); $\text{Si}_2\text{Me}_3$ , 101 (18); $\text{Si}_2\text{Me}_2$ , 86 (34); $\text{SiMe}_3$ , 73 (19); $\text{SiMe}_2$ , 58 (15); $\text{SiMe}$ , 43 (19)
C + C*	$M^+$ $\text{Si}_5\text{Me}_5\text{H}_7$ , 222 (3.3); $\text{Si}_4\text{Me}_4\text{H}_4$ , 176 (100); $\text{Si}_4\text{Me}_3\text{H}_4$ , 161 (12); $\text{Si}_3\text{Me}_4$ , 144 (13) $\text{Si}_3\text{Me}_3\text{H}$ , 130 (68); $\text{Si}_3\text{Me}_2\text{H}_2$ , 116 (22); $\text{Si}_2\text{Me}_2$ , 86 (17); $\text{SiMe}_3$ , 73 (23)
D + D*	$M^+$ $\text{Si}_6\text{Me}_6\text{H}_8$ , 266 (8.7); $\text{Si}_5\text{Me}_5\text{H}_5$ , 220 (51); $\text{Si}_5\text{Me}_4\text{H}_5$ , 205 (16); $\text{Si}_4\text{Me}_4\text{H}_4$ , 176 (100); $\text{Si}_4\text{Me}_3\text{H}_3$ , 160 (84); $\text{Si}_3\text{Me}_4$ , 144 (31); $\text{Si}_3\text{Me}_3\text{H}$ , 130 (71); $\text{Si}_3\text{Me}_2$ , 114 (39); $\text{Si}_2\text{Me}_2$ , 86 (29); $\text{SiMe}_3$ , 73 (62); $\text{SiMe}_2$ , 58 (48); $\text{SiMe}$ , 43 (35)
E + E*	$M^+$ $\text{Si}_7\text{Me}_7\text{H}_9$ , 310 (7.2); $\text{Si}_6\text{Me}_6\text{H}_7$ , 265 (16); $\text{Si}_6\text{Me}_5\text{H}_6$ , 249 (6); $\text{Si}_5\text{Me}_5\text{H}_5$ , 220 (80); $\text{Si}_5\text{Me}_4\text{H}_5$ , 205 (50); $\text{Si}_4\text{Me}_4\text{H}_2$ , 174 (97); $\text{Si}_4\text{Me}_3\text{H}_3$ , 160 (79); $\text{Si}_3\text{Me}_4$ , 144 (43); $\text{Si}_3\text{Me}_3\text{H}$ , 130 (59); $\text{Si}_3\text{Me}_2$ , 114 (36); $\text{SiMe}_3$ , 73 (100); $\text{SiMe}_2$ , 58 (72); $\text{SiMe}$ , 43 (46)

### *Polymerisation in Lösung*

Die Polymerisation der Monosilane durch Harrod und andere wurde bisher fast ausschließlich in inerten Lösungsmitteln durchgeführt [1,3–7] (Kohlenwasserstoffe, Aromaten; bevorzugt Toluol). Die in dieser Arbeit bisher beschriebenen Versuche wurden alle ohne Lösungsmittel direkt in der flüssigen Ausgangssubstanz durchgeführt ("polymerization in bulk"). Wir beobachten, daß die dehydrierende Polymerisation von  $\text{PhSiH}_3$  und  $\text{H}[\text{MeSiH}]_n\text{H}$  mit  $n = 2,3,4$  auch in Diethylether und sogar in THF möglich ist (Raumtemperatur), ohne daß es zu Nebenreaktionen kommt (Lösungsmittelspaltung, Bildung von Alkoxysilanen oder Siloxanen). Der Polymerisationsgrad bei der Polymerisation in Lösung ist deutlich geringer als bei Substanzpolymerisation. Bei der Polymerisation von  $\text{MeH}_2\text{Si}-\text{SiH}_2\text{Me}$  mittels  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  in THF zeigte sich dies besonders deutlich. Gegen Ende der Polymerisation ändert sich die Farbe der Lösung von orange nach gelb und die Polymerisation kommt nach einigen Stunden zum Stillstand, es bildete sich aber kein Niederschlag von unlöslichem Poly(methylsilan). Es ist somit noch kaum vernetzt, niedermolekular und damit löslich. Erst als das THF abkondensiert wurde, polymerisierte das hochviskose Poly(methylsilan) sehr langsam über mehrere Tage weiter und wurde fest und unlöslich (Vernetzung).

Wird die Polymerisation in Substanz gestartet und kurz darauf mit Ether oder THF verdünnt, kommt die Polymerisation zunächst zum Stillstand und beginnt nach etwa 1 min erneut, wobei die Reaktion wesentlich langsamer verläuft als bei der Substanzpolymerisation. Die Polymerisation von  $\text{PhSiH}_3$  und  $\text{H}[\text{MeSiH}]_n\text{H}$  mit  $n = 2,3,4$  beginnt in Ether bereits von selbst bei  $20^\circ\text{C}$  nach einer kurzen Induktionsperiode und in THF bei etwa  $50^\circ\text{C}$ .

Über den Reaktionsmechanismus der Polymerisationsreaktion können noch keine signifikanten Aussagen gemacht werden. Inzwischen gelang es uns, durch dehydrierende Copolymerisation neuartige Polysilan-Copolymere zu synthetisieren. Bei der Polymerisation von  $\text{H}[\text{MeSiH}]_n\text{H}$  mit  $n = 3,4$  ergaben sich Hinweise, daß zwei Polymerisationsmechanismen auftreten. Über die dehydrierende Copolymerisation und die Polymerisationsmechanismen berichten wir zu einem späteren Zeitpunkt.

### **Experimenteller Teil**

Alle Umsetzungen wurden unter Argon-Schutzgas mittels der Schlenk-Technik durchgeführt. Diethylether und THF wurden durch Kochen über einer flüssigen Na/K-Legierung (Gewichtsverhältnis 1/3) getrocknet und unter Argon destilliert. Für die GLC- und GC-MS-Untersuchungen diente eine GC-MS-Station von Hewlett-Packard; Gaschromatograph HP 5890 Serie 2 (Säule HP1 12.5 m  $\times$  0.25 mm) mit massenselektivem Detektor HP Serie 5971 ( $IE = 70$  eV) (Kapillarsäule HP Ultra1 25 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.52  $\mu\text{m}$  Filmdicke). Die  $^{29}\text{Si}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker MSL 300 aufgenommen. Die folgenden Ausgangsprodukte wurden nach Literaturmethoden synthetisiert:  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  [8],  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  [9],  $\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{Me}$  [10],  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  und  $\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{SiClMe}_2$  [11]. Die entsprechenden Wasserstoffderivate der Silane wurden durch Hydrierung mittels  $\text{LiAlH}_4$  in Di-n-butylether dargestellt.

Die Polymerisationsexperimente wurden immer nach dem selben Schema durchgeführt. Zum reinen Silan werden unter Argon-Schutzgas 1 mol% Metallo-

cen (bezogen auf das Silan) zugesetzt. Ist die Polymerisation gestartet, wird sie durch Einkühlen auf 0°C und darunter gesteuert. Die Proben für die GLC- und GC-MS-Untersuchungen wurden der Reaktionslösung direkt entnommen und in Ether verdünnt.

Bei der Polymerisation von MeH<sub>2</sub>Si-SiH<sub>2</sub>Me mittels Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> kann es zu Schwierigkeiten kommen. Es zeigte sich, daß mehrere Monate altes Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> nicht so aktiv wie frisch synthetisiertes Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> ist und die Polymerisation oft erst nach stundelangen Kochen unter Rückfluß plötzlich einsetzt. Über die Langzeitstabilität von Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> gibt es gegensätzliche Aussagen in der Literatur. Wir fanden, daß es bei Raumtemperatur völlig stabil ist. Es zeigten sich keine Veränderungen, auch die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten sind für ein frisch vorbereitetes Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> und ein 9 Monate bei 20°C gelagertes Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> völlig identisch. Mit einem Trick kann aber die Polymerisation sogar ohne Induktionsperiode in Gang gebracht werden. Man legt das Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> vor und befeuchtet es mit PhSiH<sub>3</sub>, wobei sofort eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) einsetzt und sich eine rostbraune Masse (hochaktive Katalysatorspezies) bildet. Setzt man nun MeH<sub>2</sub>Si-SiH<sub>2</sub>Me zu, beginnt die Polymerisation sofort ohne Induktionsperiode und verläuft sehr heftig wie gewohnt.

## Dank

Die Autoren danken dem Fonds der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für apparative Unterstützung und der Fa. Wacker Chemie GmbH für die Überlassung von Silanen.

## Literatur

- 1 (a) J.F. Harrod und E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1859; (b) C.T. Aitken und J.F. Harrod, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) C11; (c) C.T. Aitken, J.F. Harrod und E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4059; (d) C.T. Aitken, J.F. Harrod und E. Samuel, *Can. J. Chem.*, 64 (1986) 1677; (e) C.T. Aitken, J.F. Harrod und U.S. Gill, *Can. J. Chem.*, 65 (1987) 1804; (f) J.F. Harrod und S.S. Yun, *Organometallics*, 6 (1987) 1381; (g) J.F. Harrod, NATO ASI Ser. Ser. E, 141 (1988) 103; (h) C.T. Aitken, J.P. Barry, F. Gauvin, J.F. Harrod, A. Malek und D. Rousseau, *Organometallics*, 8 (1989) 1732; (i) J.F. Harrod, T. Ziegler und V. Tschinke, *Organometallics*, 9 (1990) 897; (j) J.F. Harrod, *Polym. Prepr.*, 28 (1987) 403; (k) F. Gauvin und J.F. Harrod, *Can. J. Chem.*, 68 (1990) 1638; (l) J.F. Harrod, Y. Mu und B. Cote, *Polym. Prepr.*, 31 (1990) 226; (m) J.F. Harrod, *ACS Sym. Ser.*, 360 (1988) 89; (n) F. Gauvin und J.F. Harrod *Polym. Prepr.*, 32 (1991) 439.
- 2 E. Hengge, M. Weinberger und Ch. Jammegg, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) C1.
- 3 (a) T.D. Tilley und H.G. Woo, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3757; (b) T.D. Tilley und H.G. Woo, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 8043; (c) T.D. Tilley, J.F. Walzer und H.G. Woo, *Polym. Prepr.*, 32 (1991) 441; (d) T.D. Tilley und H.G. Woo, *Polym. Prepr.*, 31 (1990) 228; (e) T.D. Tilley, *Comm. Inorg. Chem.*, 10 (1990) 37.
- 4 J.Y. Corey und L.S. Chang, *Organometallics*, 8 (1989) 1885; (b) J.Y. Corey, T.C. Bedard, L.D. Lange und X.H. Zhu, *Organometallics*, 10 (1991) 924.
- 5 Y. Nagai, H. Nakamura und T. Nakaone, *Chem. Lett.*, 86 (1989) 83.
- 6 T.K. Hilty, W.H. Campbell und L. Yurga, *Organometallics*, 8 (1989) 2615.
- 7 T.J. Marks, C.M. Forsyth und S.P. Nolan, *Organometallics*, 10 (1991) 2543.
- 8 K. Claus und K. Bestian, *Ann. Chem.*, 654 (1962) 8.
- 9 E. Samuel und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6263.
- 10 W. Watanabe, M. Kobayashi, Y. Koike, G. Nagashima, M. Matsumoto und Y. Nagay, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 173.
- 11 M. Ishikawa, M. Kumada und H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 63.