

*Journal of Organometallic Chemistry*, 441 (1992) 397–410  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 23002

## Dehydrierende Copolymerisation zu den neuen Polysilan-Copolymeren Poly(methyl-co-phenylsilan) $\text{H}[(\text{MeSiH})_x(\text{PhSiH})_y]_n\text{H}$ und Poly(methyl-co-dimethylsilan) $\text{H}[(\text{MeSiH})_x(\text{Me}_2\text{Si})_y]_n\text{H}$

E. Hengge und M. Weinberger

*Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, 8010 Graz (Austria)*

(Eingegangen den 11. Mai 1992)

### Abstract

Dehydrogenative copolymerization of  $\text{PhSiH}_3$  with  $\text{MeH}_2\text{SiSiH}_2\text{Me}$  and of  $\text{Me}_2\text{HSiSiH}_2\text{Me}$  with  $\text{MeH}_2\text{SiSiH}_2\text{Me}$  by means of  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{M} = \text{Ti, Zr}$ ) afforded the new polysilane-copolymers poly(methyl-co-phenylsilane)  $\text{H}[(\text{MeSiH})_x(\text{PhSiH})_y]_n\text{H}$  and poly(methyl-co-dimethylsilane)  $\text{H}[(\text{MeSiH})_x(\text{Me}_2\text{Si})_y]_n\text{H}$ . The progress of copolymerization is investigated and analyzed by gas liquid chromatography (GLC) and GLC-mass spectrometry (GLC-MS). A variety of new organosilicon compounds, formed at the beginning of the copolymerization, were identified by GLC-MS analysis.

### Zusammenfassung

Durch dehydrierende Copolymerisation von  $\text{PhSiH}_3$  mit  $\text{MeH}_2\text{SiSiH}_2\text{Me}$  und von  $\text{Me}_2\text{HSiSiH}_2\text{Me}$  mit  $\text{MeH}_2\text{SiSiH}_2\text{Me}$  mittels  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{M} = \text{Ti, Zr}$ ), entstehen die neuen Polysilan-Copolymere Poly(methyl-co-phenylsilan)  $\text{H}[(\text{MeSiH})_x(\text{PhSiH})_y]_n\text{H}$  und Poly(methyl-co-dimethylsilan)  $\text{H}[(\text{MeSiH})_x(\text{Me}_2\text{Si})_y]_n\text{H}$ . Der Copolymerisationsprozeß wurde mittels GLC und GLC-MS untersucht und analysiert. Eine Vielzahl neuer Organosiliciumverbindungen, die am Beginn der Copolymerisation gebildet werden, wurden mittels GLC-MS-Analyse identifiziert.

### Einführung

Wie wir schon früher berichteten, zeigen Disilane bei der dehydrierenden Polymerisation ein völlig anderes Verhalten als Monosilane [1]. Bei den Disilanen beteiligt sich die Si–Si-Bindung ganz entscheidend am Polymerisationsprozeß. Eine große Anzahl von Disilanderivaten sind bei Raumtemperatur Flüssigkeiten und können daher in Substanz polymerisiert werden. Dies bringt einige Vorteile gegenüber der Polymerisation in Lösung mit sich [1,2].

Correspondence to: Professor E. Hengge.

Bisher wurde die Frage der Copolymerisation noch nicht untersucht, da es wenig geeignete Monosilanderivate für eine Copolymerisation gibt. Hingegen gibt es bei Disilanen eine Vielzahl von Derivaten für eine mögliche Copolymerisation. Im folgenden wird nun untersucht, inwieweit eine Copolymerisation möglich ist und welche Strukturen von Polysilanen dabei gebildet werden können.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Synthese von Poly(methyl-co-phenylsilan) $H[(MeSiH)_x(PhSiH)_y]_nH$ mit $x \sim 2$ , $y \sim 1$ mittels $Cp_2TiMe_2$

Bei der Substanzpolymerisation eines Gemisches (1:1) von  $PhSiH_3$  und  $MeH_2SiSiH_2Me$  durch  $Cp_2TiMe_2$ -Katalyse, erhält man das neue Polysilan-Copolymere Poly(methyl-co-phenylsilan)  $H[(MeSiH)_x(PhSiH)_y]_nH$  mit  $x \sim 2$  und  $y \sim 1$ . Die Reaktion verläuft langsam und führt nach etwa 2 Wochen zu einem festen Copolymer. Neben einer  $H_2$ -Entwicklung kommt es auch zu einer  $MeSiH_3$ -Entwicklung während der Polymerisation. Das Ausmaß der  $MeSiH_3$ -Entwicklung bezogen auf das Disilan, ist aber deutlich geringer als bei der Polymerisation von reinem  $MeH_2SiSiH_2Me$ . Die Gegenwart von  $PhSiH_3$  bewirkt offenbar eine Unterdrückung der Si-Si-Bindungsspaltung von  $MeH_2SiSiH_2Me$ .

Obwohl  $Cp_2TiMe_2$  mit  $PhSiH_3$  wesentlich besser (keine Induktionsperiode) und schneller zu einem Polysilan reagiert als mit  $MeH_2SiSiH_2Me$  (Induktionsperiode) und daher eigentlich nur die Bildung eines Gemisches von Poly(phenylsilan)  $H(PhSiH)_nH$  und Poly(methylsilan)  $(MeSiH_x)_n$ , also kein Copolymer zu erwarten war, kommt es, wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, zu einer Copolymerisation. Abbildung 1 zeigt das Ionenchromatogramm der GLC-MS-Analyse der Copolymerisation nach 5 h Reaktion. Schema 1 gibt einen Überblick über die gebildeten Oligomere und die Tabelle 1 listet die entsprechenden MS-Daten der Oligomere auf. Die "Copolymere" sind durch ihre im Massenspektrum gemeinsam auftretenden Fragmente  $MeSi$ ,  $m/e = 43$  und  $PhSi$ ,  $m/e = 105$  eindeutig zu identifizieren. Ein weiteres charakteristisches Fragment für ein "Copolymer" ist das Umlagerungsfragment  $MePhSi$ ,  $m/e = 120$ .

Daneben treten durch Umlagerungsreaktionen und Abspaltung von  $SiH_3$ , Umlagerungsfragmente auf ( $SiPhMeH$   $m/e = 121$ ,  $Si_2PhMe_2H_2$   $m/e = 165$ ,  $Si_2Ph_2MeH_2$   $m/e = 227$ ,  $SiPh_2Me$   $m/e = 197$ ). Die Bildung von Copolymeren ist die Hauptreaktion, daneben bildet sich noch ein geringer Oligomeranteil von Poly(phenylsilan)  $H(PhSiH)_nH$  (E, H usw.). Obwohl es bei der Copolymerisation zur Si-Si-Bindungsspaltung von  $MeH_2SiSiH_2Me$  kommt, werden keine Oligomeranteile von Poly(methylsilan) gebildet. Die bei der Spaltung von  $MeH_2SiSiH_2Me$  entstehenden hochreaktiven Methylsilylgruppen reagieren offenbar vor allem mit Phenylsilylgruppen und so gut wie nicht mit Methylsilylgruppen weiter.

Abbildung 2 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt vom Ionenchromatogramm im Bereich des Tetrasilans G mit der Sequenz  $Ph|Ph|Me|Me^*$ . Es befinden sich noch drei weitere Peaks,  $G_1$ ,  $G_2$  und  $G_3$  in diesem Bereich. Wie aus den

\* Zur besseren Übersicht werden die im Text beschriebenen Oligosilane nur durch die Sequenz ihrer Organylreste charakterisiert. Alle verbleibenden Valenzen sind durch Wasserstoff abgesättigt, z.B.  $MeH_2Si-SiHPh-SiMe_2-SiPh_2H$  hat die Sequenz  $Me|Ph|Me_2|Ph_2$ .

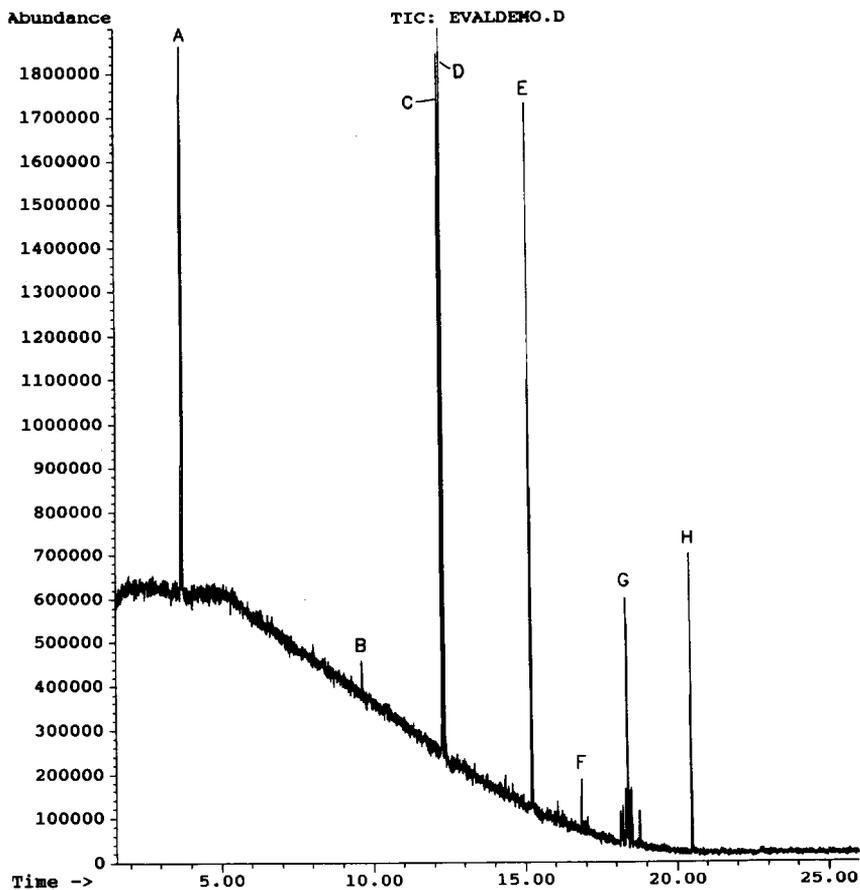
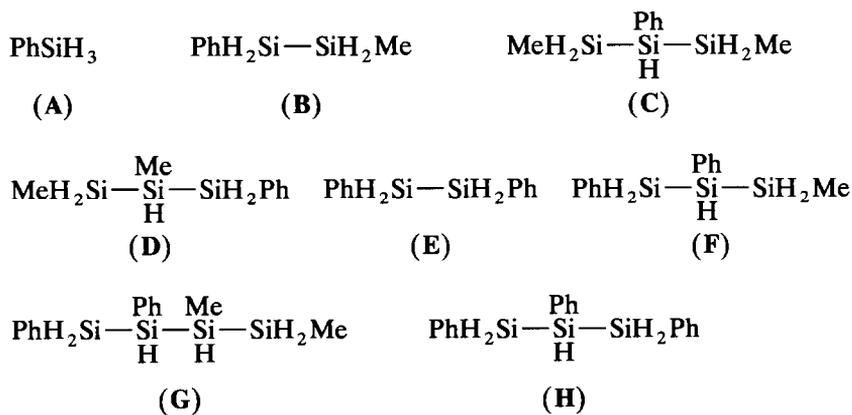


Abb. 1. Ionenchromatogramm nach 5 h Copolymerisation von  $\text{PhSiH}_3 + (\text{MeSiH}_2)_2$  (1:1) mittels  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$ .



Schema 1.

Tabelle 1

MS-Daten der Oligomere aus der Copolymerisation von  $\text{PhSiH}_3 + (\text{MeSiH}_2)_2$  mittels  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$ 

Oligomer	Fragment, $m/e$ (%)
A	$(\text{M}^+ - \text{H})$ $\text{PhSiH}_2$ , 107 (100); $\text{C}_6\text{H}_5$ , 77 (14); $\text{C}_4\text{H}_5$ , 53 (21)
B	$\text{M}^+$ $\text{Si}_2\text{PhMeH}_4$ , 152 (18); $\text{SiPhMeH}$ , 121 (100); $\text{SiPh}$ , 105 (55); $\text{SiMe}$ , 43 (12)
C	$\text{M}^+$ $\text{Si}_3\text{PhMe}_2\text{H}_5$ , 196 (13); $\text{Si}_2\text{PhMe}_2\text{H}_2$ , 165 (36); $\text{Si}_2\text{PhMeH}_2$ , 150 (94); $\text{Si}_2\text{PhH}_2$ , 135 (15); $\text{SiPhMeH}$ , 121 (72); $\text{SiPh}$ , 105 (100); $\text{SiMe}$ , 43 (14)
D	$\text{M}^+$ $\text{Si}_3\text{PhMe}_2\text{H}_5$ , 196 (9); $\text{Si}_2\text{PhMe}_2\text{H}_3$ , 166 (67); $\text{Si}_2\text{PhMeH}_2$ , 150 (83); $\text{Si}_2\text{PhH}_2$ , 135 (17); $\text{SiPhMeH}$ , 121 (47); $\text{SiPh}$ , 105 (100); $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{H}_2$ , 88 (52); $\text{SiMe}$ , 43 (17)
E	$\text{M}^+$ $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{H}_4$ , 214 (4.4); $\text{SiPh}_2\text{H}$ , 183 (100); $\text{Si}_2\text{PhH}_3$ , 136 (6); $\text{SiPh}$ , 105 (46)
F	$\text{M}^+$ $\text{Si}_3\text{Ph}_2\text{MeH}_5$ , 258 (6); $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{MeH}_2$ , 227 (21); $\text{Si}_2\text{Ph}_2$ , 210 (31); $\text{SiPh}_2\text{Me}$ , 197 (31); $\text{SiPh}_2\text{H}$ , 183 (39); $\text{Si}_2\text{PhMeH}_2$ , 150 (49); $\text{Si}_2\text{PhH}_2$ , 135 (18); $\text{SiPhMeH}$ , 121 (22); $\text{SiPh}$ , 105 (100); $\text{SiMe}$ , 43 (5)
G	$\text{M}^+$ $\text{Si}_4\text{Ph}_2\text{Me}_2\text{H}_6$ , 302 (2.2); $\text{Si}_3\text{Ph}_2\text{MeH}_3$ , 256 (26); $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{Me}$ , 225 (53); $\text{Si}_2\text{Ph}_2$ , 210 (25); $\text{Si}_3\text{PhMe}_2\text{H}_3$ , 194 (32); $\text{Si}_3\text{PhMeH}_2$ , 178 (30); $\text{Si}_2\text{PhMe}_2$ , 163 (31); $\text{Si}_2\text{PhMe}$ , 148 (57); $\text{Si}_2\text{PhH}_2$ , 135 (18); $\text{SiPhMeH}$ , 121 (22); $\text{SiPh}$ , 105 (100); $\text{SiMe}$ , 43 (43)
H	$\text{M}^+$ $\text{Si}_3\text{Ph}_3\text{H}_5$ , 320 (4); $\text{Si}_2\text{Ph}_3\text{H}_2$ , 289 (23); $\text{SiPh}_3$ , 259 (19); $\text{Si}_3\text{Ph}_2\text{H}_4$ , 242 (2); $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{H}_2$ , 212 (53); $\text{SiPh}_2\text{H}$ , 183 (46); $\text{Si}_2\text{PhH}$ , 134 (13); $\text{SiPh}$ , 105 (100)

Massenspektren zu erkennen ist, handelt es sich hier um die drei weiteren möglichen linearen Konstitutionsisomere von G (veränderte Sequenzen der organischen Reste):  $\text{G}_1$  Me|Ph|Ph|Me,  $\text{G}_2$  Ph|Me|Ph|Me und  $\text{G}_3$  Ph|Me|Me|Ph. Die Identifizierung der Isomere von G war durch eine genaue Fragmentierungsanalyse möglich. Für das Tetrasilan  $\text{G}_1$  ist das Umlagerungsfragment  $\text{Si}_2\text{PhMe}_2$  mit  $m/e = 163$  nicht möglich und fehlt auch vollkommen im Massenspektrum von

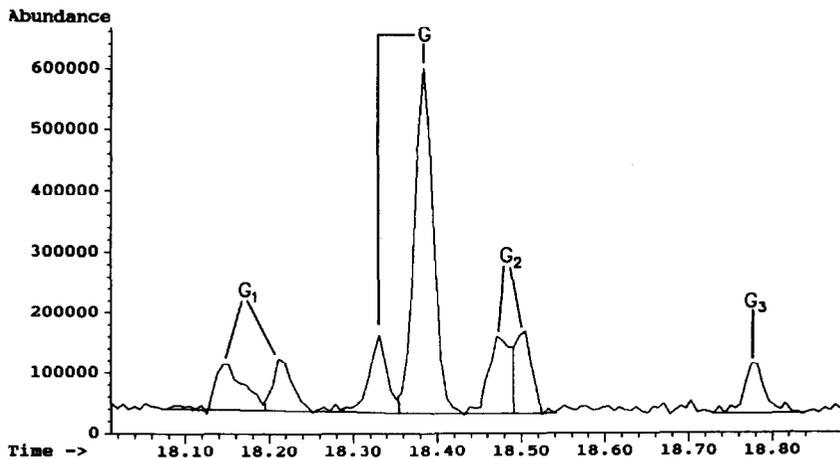


Abb. 2. Vergrößerter Ausschnitt von Abb. 1.

$G_1$ . Genauso ist das Umlagerungsfragment  $Si_2Ph_2Me$  mit  $m/e = 225$  für  $G_3$  nicht möglich und fehlte auch im Massenspektrum. Für  $G$  und  $G_2$  sind diese Umlagerungsfragmente möglich und sie treten im Massenspektrum auch auf.

Interessant ist, daß  $G_1$ ,  $G$  und  $G_2$  in zwei Peks aufspalten (siehe Abb. 2). Alle vier Tetrasilane  $G_1$ ,  $G$ ,  $G_2$  und  $G_3$  besitzen 2 chirale Si-Atome und es gibt von jedem zwei Diastereomere. Es könnte sich also bei den dublettischen Peaks um die Diastereomere handeln, zumal auch die Massenspektren der dublettischen Peaks völlig identisch sind. Bei den Diastereomeren von Poly(methylsilan) war eine Aufspaltung in mehrere sehr eng beieinanderliegende Peaks (Diastereomere) nicht zu beobachten [2].

1.1. *Eigenschaften des mittels  $Cp_2TiMe_2$  synthetisierten Poly(methyl-co-phenylsilan)  $H[(MeSiH)_x(PhSiH)_y]_nH$ .* Das Copolymer ist dunkelgrün, nicht pyrophor und sehr gut löslich in Ether, THF, Benzol und Aceton. Die grüne Farbe stammt wahrscheinlich von der aktiven Katalysatorspezies, die aus  $Cp_2TiMe_2$  und  $MeH_2SiSiH_2Me$  (nicht aus  $PhSiH_3$ , die ist blau) entsteht. Das Copolymer zeigt im  $^{29}Si$ -NMR-Spektrum breite Signale bei  $-55$  ppm für  $PhSiH_2$ -Endgruppen und bei  $-64$  ppm für die  $MeSiH_2$ -Endgruppen, sowie ein breites Signal um  $-74$  ppm für die  $PhSiH$ - und  $MeSiH$ -Gruppen in der Kette. Das Copolymer ist damit linear aufgebaut und es gibt keine Hinweise auf cyclische Anteile.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum treten fünf breite Signale auf. Bei 7.45 ppm und 7.04 ppm für die Phenylprotonen; bei 4.61 ppm für die  $SiH$  und  $SiH_2$  Protonen mit Ph-Rest am Si, bei 3.9 ppm für die  $SiH$  und  $SiH_2$  Protonen mit Me-Rest am Si und bei 0.19 ppm für die Me-Protonen.

Erhitzt man das grüne Substanzcopolymerisat, erfolgt eine erneute langsame Polymerisation. Erst über etwa  $100^\circ C$  zersetzt sich die aktive Katalysatorspezies und die Reaktion kommt zum Stillstand.

## 2. *Synthese von Poly(methyl-co-phenylsilan) $H[(MeSiH)_x(PhSiH)_y]_nH$ mit $x \sim 2$ , $y \sim 1$ mittels $Cp_2ZrMe_2$*

Mit  $Cp_2ZrMe_2$ -Katalyse verläuft die Substanzcopolymerisation von  $PhSiH_3$  mit  $MeH_2SiSiH_2Me$  (1 : 1) sehr heftig und rasch, sodaß bereits nach einigen Minuten ein hochzähes Copolymer entsteht. Neben einer  $H_2$ -Entwicklung findet sich in der Gasphase auch  $MeSiH_3$  während des Polymerisationsvorganges. Abbildung 3 zeigt das Ionenchromatogramm nach 1 min Reaktion.

Nicht zu sehen ist der Peak bei 3.31 min für 1.2.3-Trimethyltrisilan und bei 3.81 min für  $PhSiH_3$ . Zum Unterschied der mit  $Cp_2TiMe_2$  katalysierten Copolymerisation (siehe Abb. 1, Oligomere **B–H**) wurden folgende neue Oligomere zusätzlich gebildet (Schema 2). Auch das zweite Isomere von **F**, nämlich **F<sub>1</sub>** mit der Sequenz  $Ph|Me|Ph$  wurde hierbei nun gebildet. Zusätzlich werden nun auch lineare und verzweigte Oligomeranteile von Poly(methylsilan), wie  $H[(MeSiH)_3]_nH$ , **I**  $H[(MeSiH)_4]_nH$ , **J**  $i-Si_5Me_5H_7$  und **J<sub>1</sub>**  $H[(MeSiH)_5]_nH$  usw. gebildet.

Auffallend ist im Vergleich zur  $Cp_2TiMe_2$ -katalysierten Copolymerisation, daß das Trisilan **C**  $Me|Ph|Me$  nur mehr in Spuren gebildet wird (vergleiche Abbn. 1 und 3) und das zweite Isomere **D**  $Me|Me|Ph$  als Hauptprodukt gebildet wird (Zusammensetzung **C** : **D** bei Abb. 1 51 : 49 und bei Abb. 3 9 : 91). Bevor also die Si–Si-Bindung von  $MeH_2SiSiH_2Me$  gespalten werden konnte, kam es überwiegend zur Kopplung des Disilans mit dem  $PhSiH_3$ .

In der Tabelle 2 befinden sich die MS-Daten der nun neu hinzugekommenen

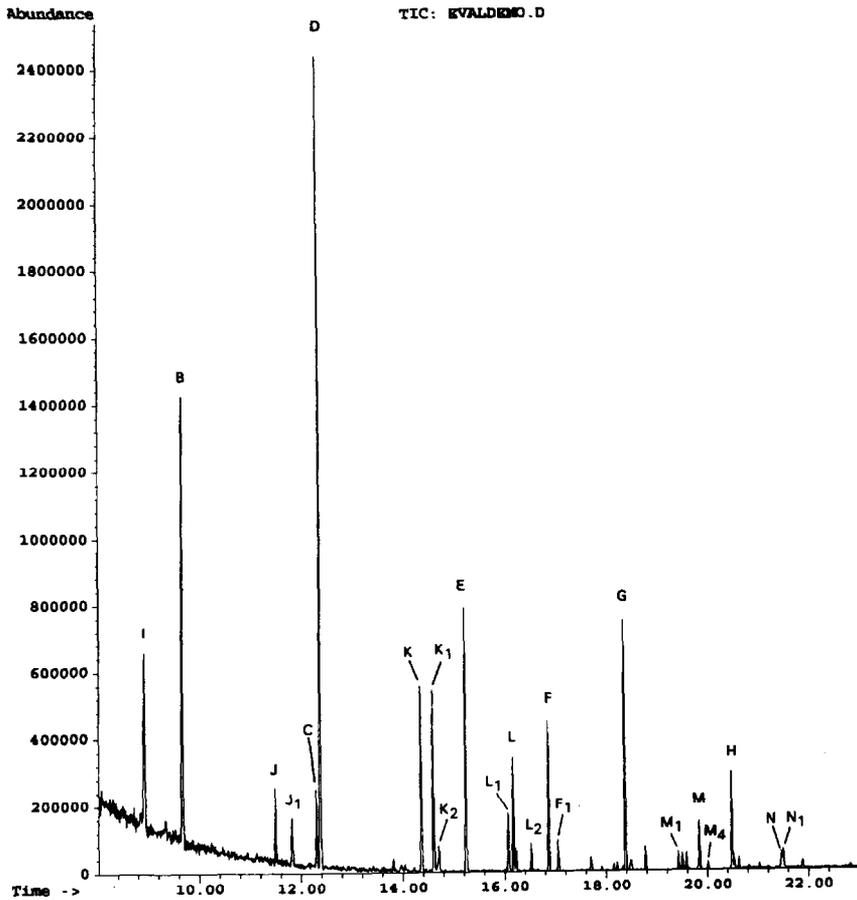
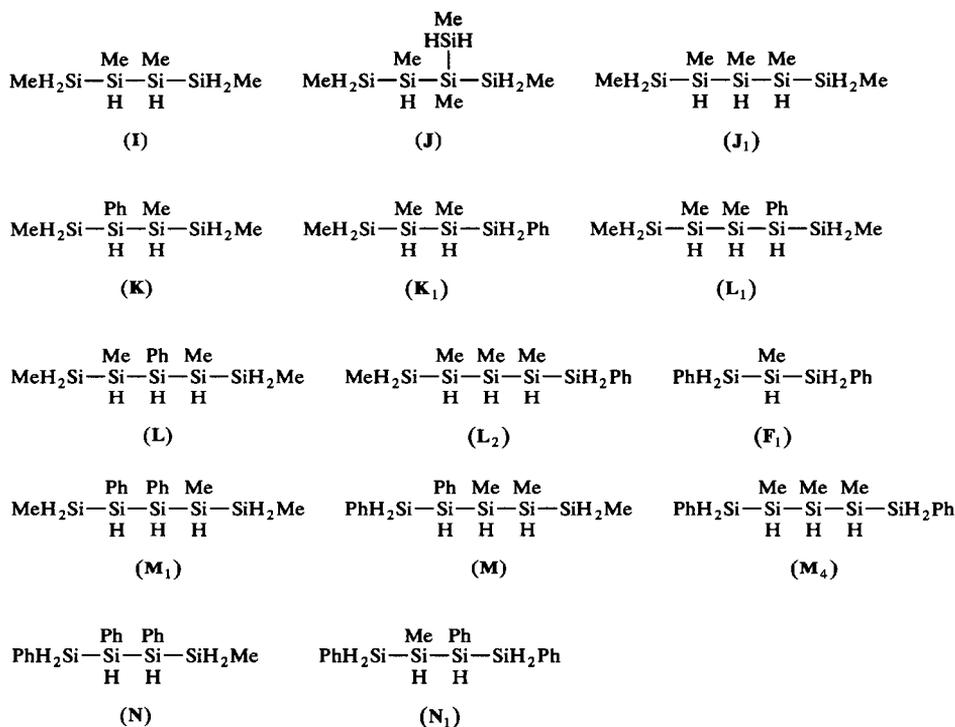


Abb. 3. Ionenchromatogramm nach 1 min Copolymerisation von  $\text{PhSiH}_3 + (\text{MeSiH}_2)_2$  (1:1) mittels  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ .

Oligomeren. Für die drei Peaks L,  $L_1$  und  $L_2$  ergab sich aufgrund der geringen Intensität kein  $M^+$  mehr. Es handelt sich aber um Pentasilane mit 4 Methylsilyl- und 1 Phenylsilylgruppe ( $M^+ \text{Si}_5\text{Me}_4\text{PhH}_7$ ,  $m/e = 284$ ), da daß erste Fragment  $\text{Si}_4\text{Me}_3\text{PhH}_4$  mit  $m/e = 238$  im Massenspektrum (Verlust einer  $\text{MeSiH}_2$ -Gruppe + H) auftritt. Von diesem Pentasilan gibt es drei lineare Konstitutionsisomere und daher drei Peaks im Ionenchromatogramm (Abb. 3 und Schema 2). Als einziges Pentasilan zeigte nur  $L_2$  ein Fragment  $\text{Si}_4\text{Me}_4\text{H}_4$   $m/e = 176$  welches nur für das Isomere  $\text{Ph}|\text{Me}|\text{Me}|\text{Me}|\text{Me}$  möglich ist und es somit eindeutig als dieses identifiziert.

$\text{L Me}|\text{Me}|\text{Ph}|\text{Me}|\text{Me}$  besitzt die größte Wahrscheinlichkeit der Bildung, da es direkt aus den Ausgangsprodukten  $\text{PhSiH}_3$  und  $\text{MeH}_2\text{SiSiH}_2\text{Me}$  zugänglich ist, durch zweimalige Kopplung von  $\text{MeH}_2\text{SiSiH}_2\text{Me}$  an  $\text{PhSiH}_3$ . Es ist daher auch das Hauptprodukt dieser drei isomeren Pentasilane.

Bei den fünf Peaks M,  $M_1$ , ( $M_2 + M_3$ , zwischen  $M_1$  und M, siehe Abb. 3) und  $M_4$  handelt es sich ebenfalls um Pentasilane, bestehend aus 2 Phenylsilyl- und 3 Methylsilylgruppen mit dem  $M^+ \text{Si}_5\text{Me}_3\text{Ph}_2\text{H}_7$ ,  $m/e = 346$ ). Charakterisiert sind



Schema 2.

sie durch das erste Fragment im Massenspektrum bei  $m/e = 300$   $\text{Si}_4\text{Ph}_2\text{Me}_2\text{H}_4$  (Verlust von  $\text{MeSiH}_2 + \text{H}$ ). Es gibt fünf lineare Isomere und daher fünf Peaks im Ionenchromatogramm (siehe auch Schema 2). Zwischen  $\text{M}_2$  und  $\text{M}_3$  konnte nicht mehr eindeutig unterschieden werden.

Tabelle 2

MS-Daten der Oligomere aus der Copolymerisation von  $\text{PhSiH}_3 + (\text{MeSiH}_2)_2$  mittels  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$

Oligosilan	Fragment, $m/e$ (%)
$\text{F}_1$	$M^+$ $\text{Si}_3\text{Ph}_2\text{MeH}_5$ , 258 (3); $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{MeH}_2$ , 227 (35); $\text{SiPh}_2\text{Me}$ , 197 (26); $\text{SiPh}_2\text{H}$ , 183 (26); $\text{Si}_2\text{PhMeH}_2$ , 150 (87); $\text{SiPhMeH}$ , 121 (23); $\text{SiPh}$ , 105 (100); $\text{SiMe}$ , 43 (12)
$\text{K}$	$M^+$ $\text{Si}_4\text{PhMe}_3\text{H}_6$ , 240 (6); $\text{Si}_3\text{PhMe}_2\text{H}_3$ , 194 (84); $\text{Si}_3\text{PhMeH}_3$ , 179 (12); $\text{Si}_2\text{PhMe}_2$ , 163 (69); $\text{Si}_2\text{PhMe}$ , 148 (100); $\text{Si}_2\text{PhH}_2$ , 135 (33); $\text{SiPhMeH}$ , 121 (32); $\text{SiPh}$ , 105 (67); $\text{Si}_2\text{Me}_2$ , 86 (12); $\text{SiMe}_2\text{H}$ , 59 (8); $\text{SiMe}$ , 43 (24)
$\text{K}_1$	$M^+$ $\text{Si}_4\text{PhMe}_3\text{H}_6$ , 240 (3); $\text{Si}_3\text{PhMe}_2\text{H}_3$ , 194 (100); $\text{Si}_3\text{PhMeH}_3$ , 179 (6); $\text{Si}_2\text{PhMe}_2$ , 163 (35); $\text{Si}_2\text{PhMe}$ , 148 (54); $\text{Si}_2\text{PhH}_2$ , 135 (19); $\text{Si}_3\text{Me}_3\text{H}_3$ , 132 (38); $\text{SiPhMeH}$ , 121 (19); $\text{SiPh}$ , 105 (42); $\text{Si}_2\text{Me}_2$ , 86 (20); $\text{SiMe}_2\text{H}$ , 59 (10); $\text{SiMe}$ , 43 (20)

Bei den Peak N handelt es sich um das Tetrasilan  $\text{Ph}|\text{Ph}|\text{Ph}|\text{Me}$ , dessen  $M^+$  bei  $m/e = 364$  liegt, aber nicht zu sehen ist, dafür aber das Fragment  $\text{Si}_3\text{Ph}_3\text{H}_3$  mit  $m/e = 318$  als erstes Fragment vorhanden ist und es damit eindeutig charakterisiert. Der zweite Peak ist das einzige mögliche lineare Isomere von N, nämlich  $\text{N}_1 \text{Ph}|\text{Ph}|\text{Me}|\text{Ph}$ . Es zeigt auch im Massenspektrum kein Fragment  $\text{Si}_3\text{Ph}_3\text{H}_3$  ( $m/e = 318$ ), da dieses nicht möglich ist.

Makroskopisch betrachtet sind die beiden Copolymere die durch "Ti-,Zr-Katalyse" entstehen identisch. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-,  $^1\text{H}$ -NMR und IR-Spektren sind nahezu identisch und zeigen nur sehr verbreiterte Signale, sodaß keine feinere Strukturen erkennbar sind. Wie aus der GLC-MS-Analyse hervorgeht, unterscheiden sie sich jedoch deutlich in der Struktur. Aufgrund der völlig anderen Reaktivität bei der  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ -Katalyse enthält das mittels  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  synthetisierte Copolymer zusätzlich Oligomeranteile von linearem und verzweigtem Poly(methylsilan) und neue Copolymer-Oligomere.

2.1. *Eigenschaften des mittels  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  synthetisierten Poly(methyl-co-phenylsilan)  $\text{H}[(\text{MeSiH})_x(\text{PhSiH})_y]_n\text{H}$ .* Das Substanzcopolymerisat ist rotorange und sehr gut löslich in Ether, THF, Benzol und Aceton. Die Farbe stammt wahrscheinlich von der aktiven Katalysatorspezies. Das Copolymer ist ungewöhnlich stabil an der Luft (erst nach 10 h zeigte sich eine schwache Si-O-Si-Bande im IR).

Erhitzt man das Substanzcopolymerisat, tritt erneut eine Polymerisation ein, die langsam verläuft und bis etwa  $180^\circ\text{C}$  stattfindet. Während der Nachpolymerisation bei erhöhter Temperatur, zeigt das Copolymer dabei über mehrere Stunden thermoplastisches Verhalten und es lassen sich Fäden ziehen. Dieses Nachpolymerisat zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zum Copolymer, das bei normaler Polymerisation bei Raumtemperatur anfällt.

Die deutlichsten Unterschiede lassen sich in den IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erkennen. Die relative Intensität der Si-H-Valenzschwingung hat im Nachpolymerisat um fast die Hälfte abgenommen und der Wert shiftete von  $2095 \text{ cm}^{-1}$  auf  $2086 \text{ cm}^{-1}$ . Die Beugeschwingung von  $\text{SiH}_2$  in der  $\text{MeSiH}_2$ -Gruppe bei  $930 \text{ cm}^{-1}$  ist völlig verschwunden und die der  $\text{SiH}_2$  in der  $\text{PhSiH}_2$ -Gruppe bei  $915 \text{ cm}^{-1}$  ist nur mehr schwach vorhanden. Bei der Nachpolymerisation reagiert also vorwiegend die  $\text{MeSiH}_2$ -Gruppe weiter. Im  $^1\text{NMR}$ -Spektrum ist im Bereich der Si-H-Region nur mehr ein (vorher zwei) sehr schwacher, breiter Peak bei ungefähr 2 ppm zu sehen. Es kam auch zu einer Verschiebung der Me-Resonanz von 0.11 ppm auf 0.46 ppm.

Überraschend waren die Ergebnisse der Pyrolyse des bei Raumtemperatur synthetisierten Copolymeren. Der theoretische Wert an keramischer Ausbeute SiC für ein Copolymer der Zusammensetzung  $[(\text{MeSiH})_x(\text{PhSiH})_y]_n$  mit  $x = 1$ ,  $y = 2$  beträgt 61.9%. Aufgrund des doch relativ hohen Anteils von Ph, vermuteten wir eine keramische Ausbeute von etwa 40%. Tatsächlich erreichten wir eine keramische Ausbeute bei  $1500^\circ\text{C}$  (Ar) von 62.4%, also 0.5%-Punkte über den theoretischen Wert \*. Die Ursache dürfte daran liegen, daß das gebildete SiC nicht rein ist, sondern immer etwas freien Kohlenstoff enthält und in diesem Fall auch etwas ZrC und der Polymerisationsgrad relativ hoch sein dürfte.

\* Die thermogravimetrische Messungen wurden von der WACKER-Chemie, Burghausen, BRD durchgeführt.

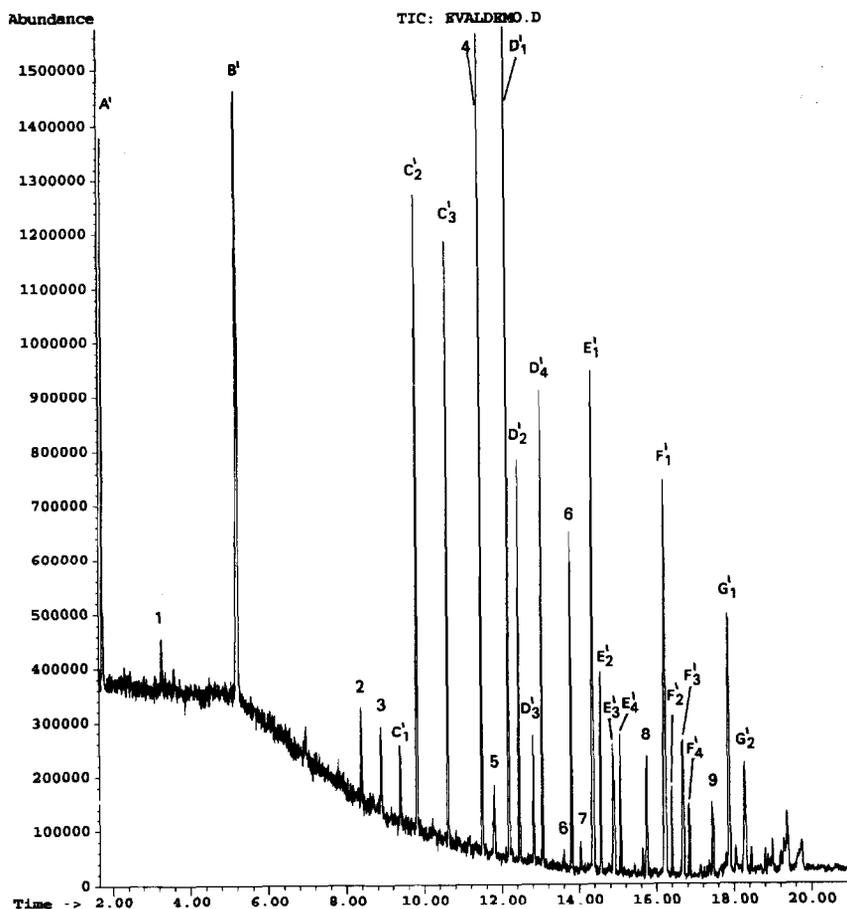


Abb. 4. Ionenchromatogramm nach 30 min Copolymerisation von  $\text{Me}_2\text{HSiSiH}_2\text{Me} + \text{MeH}_2\text{SiSiH}_2\text{Me}$  (1:1) mittels  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ .

### 3. Synthese von Poly(methyl-co-dimethylsilan) $\text{H}[(\text{MeSiH})_x(\text{Me}_2\text{Si})_y]_n\text{H}$ mit $x \sim 3$ , $y \sim 1$ mittels $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$ ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}$ )

Durch dehydrierende Copolymerisation eines Gemisches (1:1) von  $\text{Me}_2\text{HSiSiH}_2\text{Me}$  und  $\text{MeH}_2\text{SiSiH}_2\text{Me}$  mittels  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$  ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) erhält man das neue Polysilan-Copolymer Poly(methyl-co-dimethylsilan)  $\text{H}[(\text{MeSiH})_x(\text{Me}_2\text{Si})_y]_n\text{H}$  mit  $x \sim 3$  und  $y \sim 1$ .

Im Falle der  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ -Katalyse verläuft die Substanzcopolymerisation rasch und führt nach mehreren Stunden zu einem noch flüssigen, sehr viskosen, glasklaren, farblosen Polysilan-Copolymeren. Die Polymerisation desaktiviert sich von selbst, die zunächst orange Farbe der aktiven Katalysatorspezies wandelt sich in eine inaktive farblose um und die Polymerisation bleibt auf der Stufe eines noch flüssigen Polysilan-Copolymeren stehen. Abbildung 4 zeigt das Ionenchromatogramm der GLC-MS-Analyse des gebildeten Oligomerengemisches nach 30 min Polymerisationszeit und Schema 3 gibt einen Überblick über die gebildeten Oligomere.

Ob hier tatsächlich eine Copolymerisation abläuft, ist auf den ersten Blick schwer zu erkennen. Ein eventuell entstehendes Copolymer besitzt die Polymerbausteine  $\text{Me}_2\text{Si}$  und  $\text{MeSiH}$ , welche auch eine Komponente des Disilangemisches, nämlich  $\text{Me}_2\text{HSiSiH}_2\text{Me}$  enthält. Das bedeutet, daß die Polymerisation von  $\text{Me}_2\text{HSiSiH}_2\text{Me}$  alleine ein "Copolymer" mit  $\text{Me}_2\text{Si}$ - und  $\text{MeSiH}$ -Bausteinen ergibt. Sollte  $\text{MeH}_2\text{SiSiH}_2\text{Me}$  in einem wirklichen Copolymerisationsprozeß mitreagieren, verändert sich nur das Verhältniss der Polymerbausteine, da nun der Anteil an dem  $\text{MeSiH}$ -Baustein höher wäre. Wie sich aus der GLC-MS-Analyse ergab, bildete sich 1,1,2,2-Tetramethyldisilan (siehe Abb. 4 und Schema 3). Dieses kann nur aus  $\text{Me}_2\text{HSiSiH}_2\text{Me}$  durch Si-Si-Bindungsspaltung und Rekombination von zwei  $\text{Me}_2\text{SiH}$ -Fragmenten entstanden sein, womit gezeigt ist, daß tatsächlich eine Copolymerisation des Gemisches  $\text{Me}_2\text{HSiSiH}_2\text{Me}/\text{MeH}_2\text{SiSiH}_2\text{Me}$  stattfindet. Neben einer  $\text{H}_2$ -Entwicklung während der Polymerisation findet sich in der Gasphase auch  $\text{MeSiH}_3$  und  $\text{Me}_2\text{SiH}_2$ .

Die Hauptreaktion ist die Copolymerisation, da der Oligomeranteil von linearem und verzweigtem Poly(methylsilan) \* sehr gering ist. In der Tabelle 3 sind die entsprechenden MS-Daten der Oligomere aufgelistet.

Bei dem Peak  $\text{D}'_2$ , dürfte es sich um das entsprechende Isopentasilan handeln, entstanden durch Kopplung eines  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Restes an 2, i- $\text{Si}_4\text{Me}_4\text{H}_6$ . Das Fragmentierungsmuster ist fast identisch mit dem von  $\text{D}'_1$ . Die zwei weiteren möglichen Isomere von  $\text{D}'_1\text{Me}_2|\text{Me}|\text{Me}|\text{Me}|\text{Me}$ , nämlich  $\text{Me}|\text{Me}_2|\text{Me}|\text{Me}|\text{Me}$  und  $\text{Me}|\text{Me}|\text{Me}_2|\text{Me}|\text{Me}$  sind vorhanden. Eine exakte Unterscheidung zwischen  $\text{D}'_3$  und  $\text{D}'_4$  aus den Massenspektren war nicht möglich. Die vier Peaks  $\text{E}'_1$ ,  $\text{E}'_2$ ,  $\text{E}'_3$  und  $\text{E}'_4$  gehören zusammen und charakterisieren ein Hexasilan mit einem  $\text{Me}_2\text{Si}$ - und fünf  $\text{MeSi}$ -Bausteinen. Im Massenspektrum war nur mehr bei  $\text{E}'_1$  der  $M^+ \text{Si}_6\text{Me}_7\text{H}_7$   $m/e = 280$  zu sehen, während bei den anderen das erste Fragment  $\text{Si}_5\text{Me}_6\text{H}_5$   $m/e = 235$  (Verlust von  $\text{MeSiH}_2$ ) zu sehen ist. Nur bei  $\text{E}'_1$  tritt das Fragment  $\text{Si}_5\text{Me}_5\text{H}_5$   $m/e = 220$  auf und ist von den drei Isomeren Hexasilanen nur bei  $\text{E}'_1$  möglich, sodaß es damit als Hexasilan mit der Sequenz  $\text{Me}_2|\text{Me}|\text{Me}|\text{Me}|\text{Me}$  charakterisiert ist. Der vierte Peak bei diesen Hexasilanen, obwohl es nur drei lineare Isomere gibt, kommt von einem Isohexasilan, daß durch Kopplung von 4, i- $\text{Si}_5\text{Me}_5\text{H}_7$  (siehe Abb. 4, ist in hoher Konzentration vorhanden) mit einem  $\text{MeH}_2\text{Si}$ -Fragment gebildet wurde. Die vier Peaks  $\text{F}'_1$ ,  $\text{F}'_2$ ,  $\text{F}'_3$  und  $\text{F}'_4$  gehören ebenfalls zusammen und charakterisieren ein Heptasilan. Das erste beobachtete Fragment im Massenspektrum dieser Heptasilane ist  $\text{Si}_6\text{Me}_7\text{H}_6$   $m/e = 279$ . Die beiden Peaks  $\text{G}'_1$  und  $\text{G}'_2$  gehören auch zusammen und charakterisieren ein Octasilan. Die ersten beiden beobachteten Fragmente im Massenspektrum sind bei  $m/e = 293$  und  $m/e = 249$ .

Die MS-Daten der Oligomere von Poly(methylsilan), (Schema 3) 1–9 sind schon früher beschrieben worden [2].

Durch Umlagerungsreaktionen und Abspaltung von  $\text{SiH}_3$  entstehen auch Umlagerungsfragmente. Zusätzlich treten auch Fragmente auf, die schon bei der Fragmentierung von Permethyloligosilanen beobachtet wurden [3].

\* Die Oligomere von Poly(methylsilan) sind im Schema 3 und der Abb. 4 durch Zahlen gekennzeichnet.



Tabelle 3

MS-Daten der Oligomere aus der Copolymerisation von  $\text{MeH}_2\text{Si-SiHMe}_2 + (\text{MeSiH}_2)_2$  mittels  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$

Oligomer	Fragment, <i>m/e</i> (%)
A'	$M^+$ $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H}_2$ , 118 (35); $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{H}_2$ , 103 (46); $\text{SiMe}_3$ , 73 (100); $\text{SiMe}_2\text{H}$ , 59 (89); $\text{SiMe}$ , 43 (33)
B'	$M^+$ $\text{Si}_3\text{Me}_4\text{H}_4$ , 148 (8); $\text{Si}_3\text{Me}_3\text{H}_4$ , 133 (14); $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{H}$ , 102 (100); $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{H}_2$ , 88 (81); $\text{SiMe}_3$ , 73 (53); $\text{SiMe}_2\text{H}$ , 59 (28); $\text{SiMe}$ , 43 (25)
C' <sub>1</sub>	$M^+$ $\text{Si}_4\text{Me}_6\text{H}_4$ , 206 (6); $\text{Si}_4\text{Me}_5\text{H}_4$ , 191 (7); $\text{Si}_3\text{Me}_6\text{H}_2$ , 176 (14); $\text{Si}_3\text{Me}_4\text{H}_2$ , 146 (72); $\text{Si}_3\text{Me}_3\text{H}_3$ , 132 (100); $\text{Si}_2\text{Me}_3[\text{CH}_2]$ , 115 (24); $\text{Si}_2\text{Me}_3$ , 101 (34); $\text{Si}_2\text{Me}_2$ , 86 (35); $\text{SiMe}_3$ , 73 (44); $\text{SiMe}_2\text{H}$ , 59 (30); $\text{SiMe}$ , 43 (26)
C' <sub>2</sub>	$M^+$ $\text{Si}_4\text{Me}_6\text{H}_4$ , 206 (2.2); $\text{Si}_4\text{Me}_5\text{H}_4$ , 191 (4); $\text{Si}_3\text{Me}_6\text{H}_2$ , 176 (11); $\text{Si}_3\text{Me}_4\text{H}_2$ , 146 (99); $\text{Si}_3\text{Me}_3\text{H}_3$ , 132 (100); $\text{Si}_2\text{Me}_3[\text{CH}_2]$ , 115 (28); $\text{Si}_2\text{Me}_3$ , 101 (33); $\text{Si}_2\text{Me}_2$ , 86 (45); $\text{SiMe}_3$ , 73 (46); $\text{SiMe}_2\text{H}$ , 59 (30); $\text{SiMe}$ , 43 (22)
C' <sub>3</sub>	$M^+$ $\text{Si}_4\text{Me}_6\text{H}_4$ , 206 (2); $\text{Si}_4\text{Me}_5\text{H}_4$ , 191 (6); $\text{Si}_3\text{Me}_5$ , 159 (2); $\text{Si}_3\text{Me}_4\text{H}_2$ , 146 (100); $\text{Si}_2\text{Me}_3[\text{CH}_2]$ , 115 (22); $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{H}$ , 102 (16); $\text{Si}_2\text{Me}_2$ , 86 (15); $\text{SiMe}_3$ , 73 (29); $\text{SiMe}_2\text{H}$ , 59 (18); $\text{SiMe}$ , 43 (11)
D' <sub>1</sub>	$M^+$ $\text{Si}_5\text{HMe}_6\text{H}_6$ , 236 (2); $\text{Si}_4\text{Me}_5\text{H}_3$ , 190 (96); $\text{Si}_4\text{Me}_4\text{H}_4$ , 176 (84); $\text{Si}_3\text{Me}_5\text{H}_2$ , 161 (13); $\text{Si}_3\text{Me}_4$ , 144 (46); $\text{Si}_3\text{Me}_3\text{H}$ , 130 (100); $\text{Si}_2\text{Me}_3[\text{CH}_2]$ , 115 (31); $\text{Si}_2\text{Me}[\text{CH}_2]_2$ , 99 (32); $\text{Si}_2\text{Me}[\text{CH}_2]$ , 85 (23); $\text{SiMe}_3$ , 73 (52); $\text{SiMe}_2\text{H}$ , 59 (35); $\text{SiMe}$ , 43 (20)
D' <sub>2</sub>	$M^+$ $\text{Si}_5\text{Me}_6\text{H}_6$ , 236 (1); $\text{Si}_4\text{Me}_5\text{H}_4$ , 191 (17); $\text{Si}_4\text{Me}_4\text{H}_4$ , 176 (100); $\text{Si}_3\text{Me}_5\text{H}_2$ , 161 (13); $\text{Si}_3\text{Me}_4\text{H}_2$ , 146 (23); $\text{Si}_3\text{Me}_3\text{H}$ , 130 (60); $\text{Si}_2\text{Me}_3[\text{CH}_2]$ , 115 (20); $\text{Si}_2\text{Me}[\text{CH}_2]_2$ , 99 (18); $\text{Si}_2\text{Me}[\text{CH}_2]$ , 85 (17); $\text{SiMe}_3$ , 73 (37); $\text{SiMe}_2\text{H}$ , 59 (26); $\text{SiMe}$ , 43 (17)
D' <sub>3</sub>	$M^+$ $\text{Si}_5\text{Me}_6\text{H}_6$ , 236 (-); $\text{Si}_4\text{Me}_5\text{H}_3$ , 190 (100); $\text{Si}_3\text{Me}_4$ , 144 (44); $\text{Si}_3\text{Me}_3\text{H}$ , 130 (54); $\text{Si}_2\text{Me}_3[\text{CH}_2]$ , 115 (19); $\text{Si}_2\text{Me}[\text{CH}_2]_2$ , 99 (22); $\text{Si}_2\text{Me}[\text{CH}_2]$ , 85 (14); $\text{SiMe}_3$ , 73 (49); $\text{SiMe}_2\text{H}$ , 59 (31); $\text{SiMe}$ , 43 (17)
D' <sub>4</sub>	$M^+$ $\text{Si}_5\text{Me}_6\text{H}_6$ , 236 (1); $\text{Si}_4\text{Me}_5\text{H}_3$ , 190 (100); $\text{Si}_3\text{Me}_4$ , 144 (32); $\text{Si}_3\text{Me}_3\text{H}$ , 130 (46); $\text{Si}_2\text{Me}_3[\text{CH}_2]$ , 115 (18); $\text{Si}_2\text{Me}[\text{CH}_2]_2$ , 99 (16); $\text{Si}_2\text{Me}[\text{CH}_2]$ , 85 (12); $\text{SiMe}_3$ , 73 (38); $\text{SiMe}_2\text{H}$ , 59 (25); $\text{SiMe}$ , 43 (14)

Die Copolymerisation mittels  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$ -Katalyse verläuft langsam und setzt bei Raumtemperatur nach einer kurzen Induktionsperiode ein, wobei der Beginn der Copolymerisation durch einen plötzlichen Farbwechsel der Reaktionslösung von gelb auf dunkelblau gekennzeichnet ist. Das entweichende Gas während der Polymerisation besteht aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{MeSiH}_3$  und  $\text{Me}_2\text{SiH}_2$ . Bei der Polymerisation mittels  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  besteht das entweichende Gas ebenfalls aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{MeSiH}_3$  und  $\text{Me}_2\text{SiH}_2$ . Nach ungefähr 1 h ist die Lösung dunkelgrün und wird mit der Zeit immer heller bis nach ungefähr 10 h die Lösung gelb ist und die Polymerisation zum Stillstand kommt. Das Copolymer fällt flüssig an. Die GLC-MS-Analyse des Polymerisationsverlaufes zeigte keine wesentlichen Unterschiede zur  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  katalysierten Polymerisation.

3.1. *Eigenschaften des mittels  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  synthetisierten Poly(methyl-co-dimethylsilan)*. Das Substanzcopolymerisat fällt als glasklare, viskose Flüssigkeit an. Es ist sehr sauerstoffempfindlich und in Verbindung mit Zellstoff pyrophor. Es ist sehr gut löslich in Ether, THF, Benzol und Aceton. Das Substanzpolymerisat läßt sich

nach erneuter Zugabe von  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  bei erhöhter Temperatur (ungefähr  $60^\circ\text{C}$ ) weiterpolymerisieren, wobei es dann fest, unlöslich und unschmelzbar wird. Die rotorange Farbe bleibt nun auch erhalten und verändert sich mit der Zeit nicht mehr. Dieses feste und unlösliche Poly(methyl-co-dimethylsilan) ergab eine keramische Ausbeute SiC von 90% bei  $1500^\circ\text{C}$  (Argon) \*. Das ist mit Abstand der höchste Wert der bisher in der Siliciumchemie für ein Polysilan erhalten wurde.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des löslichen Copolymeren zeigt relativ scharfe Signale bei  $-31.8$ ,  $-34.7$ ,  $-37.6$  und bei  $-40.7$  ppm für die  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Gruppen. Die Signale für die  $\text{MeSiH}$ - und  $\text{MeSiH}_2$ -Gruppen sind überlagert und sehr breit und liegen im Bereich von  $-60$  bis  $-74$  ppm. Daneben sind auch sehr schwache verbreiterte Signale für tertiäre Si-Atome [ $\text{Si}(\text{Si})_3$ ] bei  $-81.7$ ,  $-85.7$  und  $-86.7$  ppm vorhanden. Das Copolymer ist damit zum überwiegenden Teil linear aufgebaut und enthält nur einen geringen Oligomeranteil von linearem und verzweigtem Poly(methylsilan). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind drei breite Signale in der Si-H-Region bei  $4.18$  ppm ( $\text{MeSiH}_2$ ), bei  $3.76$  ppm ( $\text{MeSiH}$ ) und bei  $3.55$  ppm ( $\text{Me}_2\text{SiH}$ ) zu sehen. Die Me-Protonen liegen bei ungefähr  $0.19$  ppm. Das IR-Spektrum zeigt alle typischen Absorptionsbanden für Methylwasserstoffsilane.

### Experimenteller Teil

Alle Polymerisationsexperimente wurden unter Argon-Schutzgas als Substanzpolymerisation ("polymerization in bulk") mittels der Schlenk-Technik durchgeführt. Bezogen auf das Silan bzw. Silangemisch wurden 1 mol.% Metallocen-Katalysator zugesetzt. Im Falle der Copolymerisation von  $\text{PhSiH}_3/\text{MeH}_2\text{SiSiH}_2\text{Me}$  und  $\text{MeH}_2\text{SiSiHMe}_2/\text{MeH}_2\text{SiSiH}_2\text{Me}$  mittels  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  setzt die Reaktion bereits bei Raumtemperatur nach einer kurzen Induktionsperiode ein. Für alle anderen Polymerisationsexperiment genügt eine leichte Erwärmung um die Polymerisation rasch zu starten.

Folgende Ausgangsprodukte wurden nach Literaturmethoden synthetisiert:  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  [4],  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  [5] und  $\text{MeCl}_2\text{SiSiCl}_2\text{Me}$  [6]. Aus einer Hochsiederfraktion der Rochow-Synthese wurde durch Destillation zwischen  $155^\circ\text{C}$  bis  $160^\circ\text{C}$  ein Gemisch von  $\text{MeCl}_2\text{SiSiClMe}_2$  und  $\text{MeCl}_2\text{SiSiCl}_2\text{Me}$  im molaren Verhältnis 1:1 gewonnen. Die Wasserstoffderivate wurden durch Hydrierung mittels  $\text{LiAlH}_4$  in Di-n-butylether im Falle von  $\text{MeCl}_2\text{SiSiCl}_2\text{Me}$  und des Gemisches  $\text{MeCl}_2\text{SiSiClMe}_2/\text{MeCl}_2\text{SiSiCl}_2\text{Me}$  dargestellt.  $\text{PhSiH}_3$  wurde durch Hydrierung von  $\text{PhSiCl}_3$ , das kommerziell erhältlich ist, in Ether mittels  $\text{LiAlH}_4$  dargestellt.

Für die GLC-MS-Untersuchungen diente eine GLC-MS-Station von Hewlett Packard; Gaschromatograph HP 5890 Serie 2 (Kapillarsäule HP Ultra1  $25\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.52\text{ }\mu\text{m}$  Filmdicke) mit massenselektiven Detektor HP Serie 5971 (IE = 70 eV). Die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker MSL 300 aufgenommen.

### Dank

Wir danken der Wacker-Chemie, Burghausen, Deutschland, für die Überlassung von Silanderivaten und die thermogravimetrischen Untersuchungen der Polysilane.

**Literatur**

- 1 E. Henge, M. Weinberger und Ch. Jammegg, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) C1.
- 2 E. Henge und M. Weinberger, *J. Organomet. Chem.*, 433 (1992) 21.
- 3 Y. Nakadaira, Y. Kobayashi und H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.*, 63 (1973) 79.
- 4 K. Claus und K. Bestian, *Ann. Chem.*, 654 (1962) 8.
- 5 E. Samuel und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6263.
- 6 W. Watanabe, M. Kobayashi, Y. Koike, G. Nagashima, M. Matsumoto und Y. Nagay, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 173.