

# Zur Funktionalisierung oligomerer und polymerer Silylalkine

Carola Tretner, Bernhard Zobel, Reinhard Hummeltenberg und Wolfram Uhlig

Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Postfach 8, D-06099 Halle / Saale (Deutschland)

(Eingegangen den 16. Juli 1993)

## Abstract

The highly reactive silyltriflates are valuable reagents in organosilicon chemistry. Triflate derivatives of polysilylacetylenes  $[(CF_3SO_3)RSi-C\equiv C-]_n$  and polysilyldiacetylenes  $[(CF_3SO_3)RSi-C\equiv C-C\equiv C-]_n$  are obtained by reaction of the corresponding allyl derivatives with trifluoromethane-sulfonic acid. The compounds show a high reactivity with nucleophiles. The reactions lead to new functional substituted polysilylacetylenes. The polymers are characterised by NMR-spectroscopy ( $^{29}Si$ ,  $^{13}C$ ,  $^1H$ ).

## Zusammenfassung

Die hochreaktiven Silyltriflate sind wertvolle Reagenzien in der siliciumorganischen Chemie. Triflatderivate von Polysilylacetylenen  $[(CF_3SO_3)RSi-C\equiv C-]_n$  und Polysilyldiacetylenen  $[(CF_3SO_3)RSi-C\equiv C-C\equiv C-]_n$  werden durch Umsetzung der entsprechenden Allylderivate mit Trifluormethansulfonsäure erhalten. Die Verbindungen zeigen gegenüber Nucleophilen eine hohe Reaktivität. Die Umsetzungen führen zu neuen funktionell substituierten Polysilylacetylenen. Diese werden durch NMR-Spektroskopie ( $^{29}Si$ ,  $^{13}C$ ,  $^1H$ ) umfassend charakterisiert.

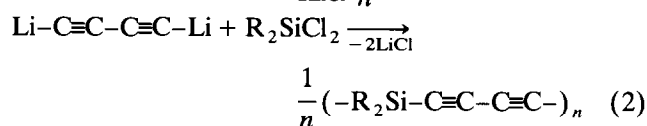
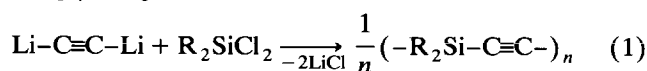
*Key words:* Silyl; Allyl; Alkyne; Triflate

## 1. Einleitung

Untersuchungen an Polysilylacetylenen und -diacetylenen haben in den letzten Jahren wachsendes Interesse gefunden [1–5]. Ursachen hierfür sind zum einen ihre Ladungstransporteigenschaften, die durch die Delokalisation der  $\pi$ -Elektronendichte entlang der Hauptkette hervorgerufen werden. Zum anderen wird das Verhalten der Polymere bei thermischer Belastung zunehmend praxisrelevant. Die Pyrolyse von Polysilylacetylenen führt mit hoher keramischer Ausbeute bis 84% zu  $\beta$ -Siliciumcarbid [6,7]. Die Ursache für diese hohe Ausbeute ist besonders darin zu sehen, daß schon in der Startphase der Pyrolyse bei Temperaturen von 300°C eine Querverknüpfung der reaktiven Acetylengruppen zu einem stabilen Kohlenstoffnetzwerk eintritt. Diese für die Materialwissenschaften bedeutsame Verhaltensweise läßt das Interesse an der Synthese vielseitig modifizierter Polysilylacetylene wachsen. Ein

interessanter Aspekt ist dabei auch der gezielte stufenweise Aufbau oligomerer und polymerer Silylacetylenstrukturen.

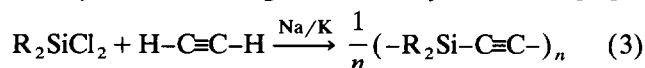
Grundsätzlich existieren zwei Verfahren zur Synthese von Polysilylacetylenen und -diacetylenen. Zum einen werden entsprechend der Gln. (1,2) 1,2-Dilithioacetylen bzw. 1,4-Dilithiobutadiin (oder die entsprechenden Grignardverbindungen) mit Dihalogensilanen umgesetzt. Hierbei werden in der Regel Polymere mit Molgewichten von 3000–6000  $g\ mol^{-1}$  erhalten [3,8–11].



Eine zweite Variante wurde von Hengge [12] mit der Umsetzung von Acetylen und Dichlorsilanen mit Na/K-Legierung in THF nach Gl. (3) aufgezeigt. Die hierbei erhaltenen Verbindungen sind in Abhängigkeit

Correspondence to: Dr. W. Uhlig.

von den Substituenten am Silicium Oligomere mit  $n = 3-12$ . Auf diese Weise gelang auch die Verknüpfung von Cyclohexasilanringen über Acetylenbrücken [13].

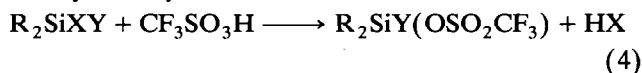


Die vorgestellten Reaktionen sind alle dem Wurtz-Typ zuzuordnen und beschränken naturgemäß die Substitutionsmuster am Silicium. Die Einführung funktioneller Gruppen ist folglich nur am fertigen Polymergerüst möglich oder es müssen besonders milde Reaktionsbedingungen für den Kettenaufbau gefunden werden.

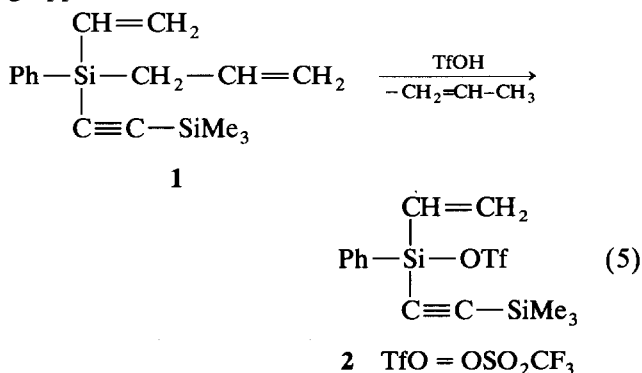
Unsere umfangreichen Untersuchungen zur Nutzung von Trifluormethansulfonsäure für die Funktionalisierung von Polysilanen [14-16], Polysiloxanen [17] und Polycarbosilanen [18] sowie zur Reaktivität funktioneller Silyltriflate [19-21] führten uns zu der Fragestellung, ob auch Polysilylacetylene mittels  $CF_3SO_3H$  gezielt modifiziert werden können.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

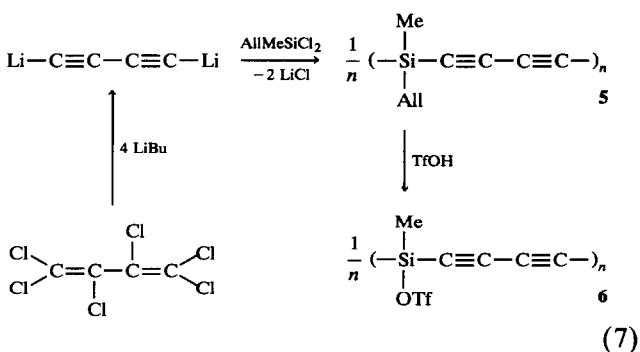
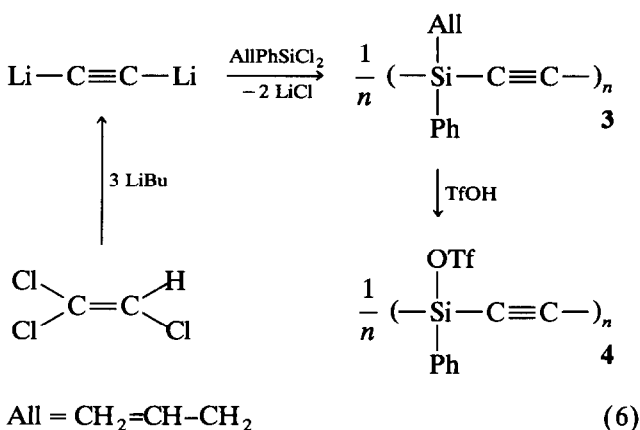
Als günstigste Methode zur Darstellung von Silyltriflaten hat sich die Spaltung von Silicium-Kohlenstoff-Bindungen mittels  $CF_3SO_3H$  erwiesen. Umfangreiche Untersuchungen [18, 21-25] haben gezeigt, daß bei dieser als Protodesilylierung bezeichneten Reaktion (Gl. (4)) die Abspaltung verschiedener organischer Gruppen in selektiver Reihenfolge zu beobachten ist. Die Spaltungsgeschwindigkeit sinkt signifikant in der Folge ( $X =$ ) Allyl >  $\alpha$ -Naphthyl > Phenyl > Vinyl > Alkynyl > Alkyl.



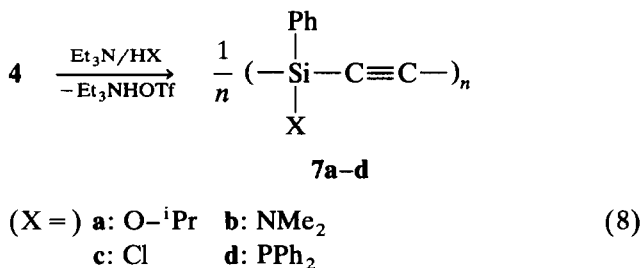
Danach sollten die leicht zugänglichen Phenyl- und besonders Allylsilane ideale Ausgangsverbindungen zur Funktionalisierung von Silylalkinen sein. Bestätigen läßt sich das durch Untersuchungen an der Modellverbindung **1**, die vier verschiedene potentielle Abgangsgruppen enthält. Die Umsetzung von **1** mit  $CF_3SO_3H$  im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 führt gemäß Gl. (5) ausschließlich zur Abspaltung der Allylgruppe.

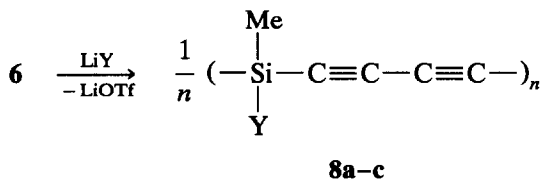


Das beim Disilylacetylen **1** beobachtete Reaktionsverhalten läßt sich nun auf die entsprechenden Polymerverbindungen übertragen. Die Gln.(6,7) zeigen die Synthesen der Polysilylalkintriflatderivate **4,6** ausgehend von den Monomeren. Die Darstellung der Lithiumacetylide erfolgt dabei entsprechend der Vorschriften von Barton [3,11].



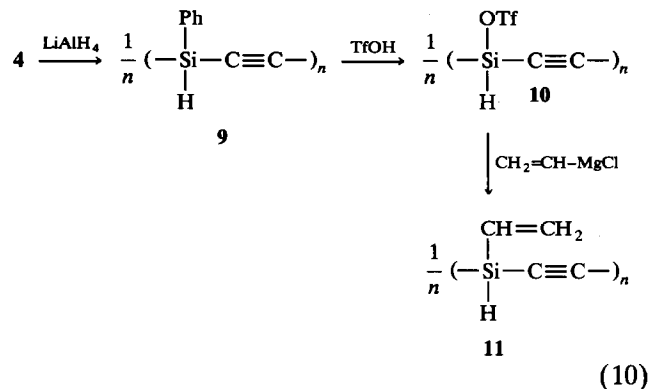
Mit den Verbindungen **4** und **6** stehen zwei Polymerderivate zur Verfügung, die vielseitigen nucleophilen Substitutionsreaktionen zugänglich sind. Durch Umsetzung mit aciden Element-Wasserstoff-Verbindungen bzw. Lithium-Element-Verbindungen werden zahlreiche neue Polysilylalkine erhalten. Die Umsetzungen verlaufen in Ether bei Raumtemperatur in kurzen Reaktionszeiten und hohen Ausbeuten (Gln. (8,9)). Die Molmassen der Produkte entsprechen dabei größenordnungsmäßig denen der eingesetzten Edukte.





Ein Beispiel soll belegen, daß es auch möglich ist, beide Substituenten am Silicium stufenweise auszutauschen. Die Umsetzung von **4** mit Lithiumalanat führt zum Si-H-substituierten Polysilylalkin **9**. Dieses trägt mit der Phenylgruppe einen weiteren Substituenten, der einer Protodesilylierung mit CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H unterliegen kann. Das resultierende Triflatderivat **10** ist nur bei Temperaturen unter 0°C stabil, kann jedoch unter diesen Bedingungen mit Nucleophilen umgesetzt werden. Die Reaktion nach Gl. (10) führt zum Polymer **11**, welches vernetzende Hydrosilylierungsreaktionen gestatten sollte. Damit ergibt sich die Möglichkeit, schon bei Raumtemperatur ein Kohlenstoffnetzwerk aufzu-

bauen. Diesbezügliche Untersuchungen sind zukünftig vorgesehen.



Waren die bisherigen Untersuchungen der Funktionalisierung am fertigen Polymer gewidmet, so soll im folgenden gezeigt werden, daß ausgehend von allylsubstituierten Disilylacetylenen auch ein stufenweiser Kettenaufbau über Triflatderivate möglich ist. Wie in Gl. (11) gezeigt, reagiert Bis-(allyldimethylsilyl)acetylen in glatter Reaktion mit Trifluormethansulfonsäure im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 2. Die Umsetzung von

TABELLE 1. NMR-spektroskopische und analytische Daten der Verbindungen **3**, **4**, **7a-d**, **9** und **11** (Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>)

Nr.	X <sup>a</sup>	δ <sup>29</sup> Si (ppm)	δ <sup>13</sup> C (ppm) <sup>b</sup> -C≡C-	δ <sup>1</sup> H (ppm) <sup>c</sup>	C (ber.) gef.)	H	
<b>3</b>	All	-44,5	113,4	26,5 (SiCH <sub>2</sub> )	1,64 (SiCH <sub>2</sub> )	(77,63)	(5,88)
				115,1 (CH <sub>2</sub> =)	4,94 4,99 (CH <sub>2</sub> =)	77,11	6,27
				132,5 (-CH=)	5,87 (-CH=)		
<b>4</b>	OTf	-3,4	110,5	119,3 (CF <sub>3</sub> ) <sup>d</sup>	-	(38,85)	(1,80)
<b>7a</b>	O <sup>i</sup> Pr	-32,6	112,8	26,5 (CH <sub>3</sub> )	1,24 (CH <sub>3</sub> )	(70,20)	(6,38)
				66,1 (CH)	4,41 (CH)	69,67	6,03
<b>7b</b>	NMe <sub>2</sub>	-37,5	113,1	46,1 (NMe <sub>2</sub> )	2,39 (NMe <sub>2</sub> )	(69,35)	(6,35)
<b>7c</b>	Cl	-13,5	111,8	-	-	68,98	6,10
						(58,37)	(3,04)
<b>7d</b> <sup>e</sup>	PPh <sub>2</sub> <sup>f</sup>	-39,4	114,1	-	-	58,77	2,65
<b>9</b>	H	-58,2 <sup>g</sup>	109,5	-	3,87 (SiH)	76,05	5,06
						(73,82)	(4,61)
<b>11</b>	-	-60,3 <sup>h</sup>	108,7	131,6 (-CH=)	3,95 (SiH)	73,45	4,91
				135,1 (CH <sub>2</sub> =)	5,91 (CH <sub>2</sub> =CH)	(59,96)	(4,99)
						60,34	5,35

<sup>a</sup> (-Si-C≡C-)<sub>n</sub>. <sup>b</sup> Verschiebungswerte der Aromatenkohlenstoffatome in den erwarteten Bereichen zwischen 128 und 136 ppm. <sup>c</sup> Verschiebungswerte der aromatischen Protonen in den erwarteten Bereichen zwischen 6,8 und 7,6 ppm. <sup>d</sup> <sup>1</sup>J(CF)=313 Hz. <sup>e</sup> Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>f</sup> δ<sup>31</sup>P: -56,2 ppm <sup>1</sup>J(P-Si)=45 Hz. <sup>g</sup> <sup>1</sup>J(SiH)=228 Hz. <sup>h</sup> <sup>1</sup>J(SiH)=231 Hz.



TABELLE 2. NMR-spektroskopische und analytische Daten der Verbindungen 5, 6, 8a-c (Lsgm. CDCl<sub>3</sub>)

Nr.	X <sup>a</sup>	$\delta^{29}\text{Si}$		$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)		$\delta^1\text{H}$ (ppm)			C (ber.) gef.)	H
		MeSiX	MeSiX	A <sup>b</sup>	B	MeSiX				
5	All	-42,5	-3,6	83,9	91,4	27,8 (SiCH <sub>2</sub> ) 117,4 (CH <sub>2</sub> =) 135,9 (-CH=)	0,27	1,60 (SiCH <sub>2</sub> ) 4,88 4,95 (CH <sub>2</sub> =) 5,89 (-CH=)	(72,70) 72,46	(6,05) 5,88
6	OTf	-6,5	+5,4	81,1	89,6	117,5 (CF <sub>3</sub> ) <sup>c</sup>	0,58	-	(30,00) 29,45	(1,25) 1,70
8a	CH <sub>2</sub> =CH	-45,8	-2,4	84,7	91,0	129,5 (-CH=) 134,6 (CH <sub>2</sub> =)	0,29	5,98 (CH <sub>2</sub> =CH)	(71,16) 70,75	(5,08) 4,78
8b	C≡CSiMe <sub>3</sub>	-58,7 <sup>d</sup>	-3,1	82,8	89,6	-4,7 (Me <sub>3</sub> Si) 108,4 (C <sup>1</sup> ) <sup>e</sup> 110,9 (C <sup>2</sup> ) <sup>e</sup>	0,36	0,15 (Me <sub>3</sub> Si)	(63,83) 63,55	(6,38) 6,07
8c	SiPh <sub>3</sub>	-64,9 <sup>f</sup>	-5,0	84,5	91,1	128,5 129,2 134,1 136,8 (Ph)	0,25	6,8-7,6 (Ph)	(78,84) 79,17	(5,14) 5,37

<sup>a</sup>  $(-\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-)_n$ . <sup>b</sup>  $-\text{Si}-\text{C}^{\text{A}}\equiv\text{C}^{\text{B}}-$ . <sup>c</sup>  $^1J(\text{CF}_3)=314$  Hz. <sup>d</sup>  $\delta^{29}\text{Si}$ : -17,3 (SiMe<sub>3</sub>). <sup>e</sup> Me<sub>3</sub>Si-C<sup>1</sup>≡C<sup>2</sup>-. <sup>f</sup>  $\delta^{29}\text{Si}$ : -24,0 (SiPh<sub>3</sub>).

ständigkeits der Umsetzung wird NMR-spektroskopisch kontrolliert. Die Verbindungen werden ohne weitere Reinigung umgesetzt. **2** ist destillierbar. Für Folgeumsetzungen ist eine destillative Reinigung jedoch nicht erforderlich. **10** zersetzt sich oberhalb von 0°C unter Wasserstoffentwicklung.

**2**:  $\delta^{29}\text{Si}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 19,7 (SiOTf), -17,4 (SiMe<sub>3</sub>);  $\delta^{13}\text{C}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): -2,4 (SiMe<sub>3</sub>), 109,4, 110,6 (-C≡C-), 119,5 (CF<sub>3</sub>),  $^1J(\text{CF})=314$  Hz, 127,4, 128,6, 135,5, 137,1 (Ph), 131,6 (-CH=), 134,1 (CH<sub>2</sub>=);  $\delta^1\text{H}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 0,13 (s, Me<sub>3</sub>Si), 5,98 (m, CH<sub>2</sub>=CH), 6,8-7,7 (m, Ph); Kp: 122-124°C/0,1 Torr; Ausbeute 73%; Anal. gef. C, 44,13; H, 4,26; Si<sub>2</sub>C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>S (378,33) ber.: C, 44,44; H, 4,49%.

**13**:  $\delta^{29}\text{Si}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 24,1;  $\delta^{13}\text{C}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 4,2 (MeSi), 111,8 (-C≡C-), 118,6 (CF<sub>3</sub>),  $^1J(\text{CF})=314$  Hz;  $\delta^1\text{H}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 0,38 (s, MeSi).

**16**: [(TfO)Me<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>-Si<sup>2</sup>Me<sub>2</sub>-C≡]<sub>2</sub>:  $\delta^{29}\text{Si}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 31,6 (Si<sup>1</sup>), -41,5 (Si<sup>2</sup>);  $\delta^{13}\text{C}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): -4,5 (Me<sup>2</sup>), 4,1 (Me<sup>1</sup>), 113,4 (-C≡C-), 117,5 (CF<sub>3</sub>),  $^1J(\text{CF})=312$  Hz;  $\delta^1\text{H}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): -0,06 (s, Me<sup>2</sup>), 0,33 (s, Me<sup>1</sup>).

Umsetzung der Silyltriflatderivate mit Nucleophilen und Triethylamin **7a-d**, **14a,b**, **15**, **17**: 0,01 mol des entsprechenden Silyltriflats werden in 150 ml Ether vorgelegt. Bei -10°C tropft man eine Mischung stöchiometrischer Mengen der aciden Komponente und Triethylamin in 50 ml Ether zu und rührt 1 h bei Raumtemperatur nach. Das Ammoniumtriflat fällt als hellgelbes Öl quantitativ aus und wird abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden die Produkte als gelbe, amorphe Feststoffe erhalten. Eine Ausnahme bildet **14b**, welches als destillierbares Öl

anfällt. Die NMR-spektroskopisch bestimmte Reinheit der Oligo- und Polymere liegt bei 90%.

**14a**: (AllPh<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>-C<sup>1</sup>≡C<sup>2</sup>-Si<sup>2</sup>Me<sub>2</sub>-C<sup>3</sup>≡)<sub>2</sub>:  $\delta^{29}\text{Si}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): -23,4 (Si<sup>1</sup>), -42,5 (Si<sup>2</sup>);  $\delta^{13}\text{C}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): -2,9 (MeSi), 24,4 (SiCH<sub>2</sub>), 108,1, 110,5 (C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>), 113,4 (C<sup>3</sup>), 116,1 (CH<sub>2</sub>=) 133,1 (-CH=), 127,9, 128,3 134,6, 137,1 (Ph);  $\delta^1\text{H}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 1,59 (d, SiCH<sub>2</sub>), 4,87, 4,93 (dd, CH=), 5,88 (m, -CH=), 6,9-7,7 (m, Ph); Anal. gef.: C, 75,31; H, 6,35; Si<sub>4</sub>C<sub>40</sub>H<sub>42</sub> (634,72) ber.: C, 75,69; H, 6,62%.

**14b**: (AllMeHSi<sup>1</sup>-C<sup>1</sup>≡C<sup>2</sup>-Si<sup>2</sup>Me<sub>2</sub>-C<sup>3</sup>≡)<sub>2</sub>:  $\delta^{29}\text{Si}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): -37,9 (Si<sup>1</sup>),  $^1J(\text{SiH})=216$  Hz, -43,0 (Si<sup>2</sup>);  $\delta^{13}\text{C}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): -3,4 (Me<sub>2</sub>Si), -0,6 (MeHSi), 26,0 (SiCH<sub>2</sub>), 106,6, 109,3 (C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>), 114,5 (C<sup>3</sup>), 115,8 (CH<sub>2</sub>=), 134,0 (-CH=);  $\delta^1\text{H}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 0,15 (d, MeHSi), 0,30 (s, Me<sub>2</sub>Si), 1,66 (SiCH<sub>2</sub>), 3,85 (m, SiH), 4,85, 4,91 (dd, CH<sub>2</sub>=), 5,91 (m, -CH=); Anal. Kp: 115-118°C/0,3 Torr; Ausbeute 76%. Anal. gef.: C, 59,07; H, 10,03; Si<sub>4</sub>C<sub>18</sub>H<sub>36</sub> ber.: C, 59,31, H, 9,88%. **14b** besitzt zwei optisch aktive Si-Atome und liegt folglich in zwei diastereomeren Formen vor. Damit verdoppeln sich alle NMR-Signale. Die angegebenen Verschiebungswerte sind jeweils gemittelte Werte.

**15**: (AllMe<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>-Si<sup>2</sup>Me<sub>2</sub>-C≡)<sub>2</sub>:  $\delta^{29}\text{Si}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): -21,5 (Si<sup>1</sup>), -43,1 (Si<sup>2</sup>);  $\delta^{13}\text{C}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): -3,4 (Me<sup>2</sup>), -1,5 (Me<sup>1</sup>), 27,3 (SiCH<sub>2</sub>), 111,5 (-C≡C-), 115,7 (CH<sub>2</sub>=), 133,9 (-CH=);  $\delta^1\text{H}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): -0,12 (s, Me<sup>1</sup>), 0,10 (s, Me<sup>2</sup>), 1,63 (d, SiCH<sub>2</sub>), 4,79, 4,88 (dd, CH<sub>2</sub>=), 5,88 (m, -CH=); Anal. gef.: C, 56,37; H, 9,78; Si<sub>4</sub>C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> (338,48) ber.: C, 56,77; H, 10,04%.

**17**: (AllMe<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>-C<sup>1</sup>≡C<sup>2</sup>-Si<sup>2</sup>Me<sub>2</sub>-Si<sup>3</sup>Me<sub>2</sub>-C<sup>3</sup>≡)<sub>2</sub>:  $\delta^{29}\text{Si}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): -17,4 (Si<sup>1</sup>), -41,0, -43,4 (Si<sup>2</sup>, Si<sup>3</sup>);  $\delta^{13}\text{C}$  (ppm, CDCl<sub>3</sub>): -3,6, -2,1 (Me<sup>2</sup>, Me<sup>3</sup>),

1,8 (Me<sup>1</sup>), 25,9 (SiCH<sub>2</sub>), 109,4, 111,2 (C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>), 114,0 (C<sup>3</sup>), 115,7 (CH<sub>2</sub>=), 134,8 (-CH=); Anal. gef.: C, 56,88; H, 8,87; Si<sub>6</sub>C<sub>24</sub>H<sub>46</sub> (502,72) ber.: C, 57,34; H, 9,15%.

Umsetzung der Silyltriflatderivate mit Organometal-  
verbindungen **8a-c**, **11**: 0,01 mol des Silyltriflats werden in 200 ml Ether vorgelegt und auf -20°C gekühlt. Die Organolithium- oder -magnesiumverbindung wird in stöchiometrischer Menge unter Rühren innerhalb von 30 min zugetropft. Nach einer Stunde wird auf Raumtemperatur erwärmt. Da die Metalltriflate in Ether löslich sind, bleibt die Reaktionslösung in der Regel klar. Man entfernt das Lösungsmittel vollständig im Vakuum und versetzt den farblosen Rückstand mit 200 ml Toluol. Während sich das Polymer löst, verbleiben die Salze als weiße Niederschläge und werden abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben **8a-c** als gelbe amorphe Feststoffe, **11** fällt als Öl an. Die NMR-spektroskopisch bestimmte Reinheit der Verbindungen liegt bei 90%.

Darstellung von **9**: 0,01 mol LiAlH<sub>4</sub> werden in 150 ml Ether suspendiert. Bei -20°C werden 0,035 mol **4** in 50 ml Ether innerhalb von 30 min zugetropft. Man erwärmt auf Raumtemperatur und läßt 2 h nachrühren. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit wäßriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung unter Eiskühlung hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und die etherische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Polymer **9** verbleibt als hellgelbes Öl.

#### Dank

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung für finanzielle Unterstützung der Arbeit.

#### Literatur

- 1 D. Seyferth, in M. Zeldin, M. Wynne und H.R. Allcock (Hrsg.), *Inorganic and Organometallic Polymers*, ACS Symposium Series 360, American Chemical Society, Washington, 1988, S. 21.
- 2 D. Seyferth, G.H. Wiseman, Y.F. Yu, T.S. Targos, C.A. Sobon, T.G. Wood und G.E. Koppetsh, in E.R. Corey, J.Y. Corey und P.P. Gaspar (Hrsg.), *Proc. 8th Int. Symp. Organosilicon Chemistry, St. Louis*, Wiley, New York, 1988, S. 415.
- 3 S. Ijadi-Magshoody, Y. Pang und T.J. Barton, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 28 (1990) 995.
- 4 M.K. Meyer, M. Akinc, S. Ijadi-Magshoody, X. Zhang und T.J. Barton, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12 (1991) 1019.
- 5 R. Corriü, Ph. Gerbier, C. Guerin, B. Henner und R. Fourcade, *J. Organomet. Chem.*, 449 (1993) 111.
- 6 R. Corriu, C. Guerin, B. Henner, A. Jean und H. Mutin, *J. Organomet. Chem.*, 396 (1990) C 35.
- 7 R. Corriu, Ph. Gerbier, C. Guerin, B. Henner, A. Jean und H. Mutin, *Organometallics*, 11 (1992) 2507.
- 8 R. Corriu, C. Guerin, A. Jean und Th. Kuhlmann, *Französisches Patent 89, 05567*.
- 9 R. Corriu, C. Guerin, B. Henner, A. Jean, F. Garnier und A. Yasser, *Chem. Mater.*, 2 (1990) 351.
- 10 J.L. Bredfort, R. Corriu, Ph. Gerbier, C. Guerin, B. Henner, A. Jean, Th. Kuhlmann, F. Garnier und A. Yasser, *Organometallics*, 11 (1992) 2500.
- 11 S. Ijadi-Magshoody und T.J. Barton, *Macromolecules*, 23 (1991) 4485.
- 12 E. Hengge und A. Baumeegger, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) C39.
- 13 E. Hengge, A. Baumeegger, M. Eibl, E. Hohenester und C. Kratky, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 722.
- 14 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 402 (1991) C45.
- 15 W. Uhlig, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 47.
- 16 W. Uhlig und C. Tretner, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) C1.
- 17 W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 618 (1992) 144.
- 18 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) C1.
- 19 W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 601 (1991) 125.
- 20 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 452 (1993) 29.
- 21 W. Uhlig und C. Tretner, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- 22 A.R. Bassindale und T. Stout, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) C1.
- 23 A.R. Bassindale und J. Jiang, *J. Organomet. Chem.*, 446 (1993) C3.
- 24 W. Uhlig und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) C1.
- 25 K.E. Ruehl und K. Matyjaszewski, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 1.