

Zur Darstellung neuer Organosiliciumpolymere aus speziell substituierten Silyltriflatderivaten

Wolfram Uhlig

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

(Eingegangen den 18. November 1993)

Abstract

Diphenylsilanediol reacts with silyl-bis-triflates and triethylamine under formation of polysiloxanes. A series of new modified organosilicon polymers was prepared by use of special substituted triflate derivatives, obtained by protodesilylation of disilanes, carbosilanes and disilylalkines with $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. This simple method allowed the synthesis of compounds in which the siloxane units are connected by disilane, carbosilane or silylalkine bridges. The polymeres are characterized by NMR-spectroscopy (^{29}Si , ^{13}C , ^1H).

Zusammenfassung

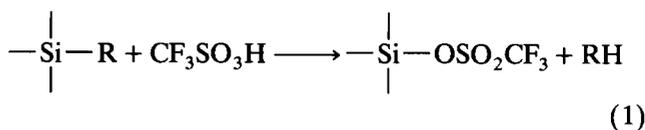
Diphenylsilandiol reagiert mit Silyl-bis-triflaten und Triethylamin zu Polysiloxanen. Eine Serie neuer modifizierter Organosiliciumpolymere wurde beim Einsatz speziell substituierter Triflatderivate, die durch Protodesilylierung von Disilanen, Carbosilanen und Disilylalkinen mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ resultieren, hergestellt. Diese einfache Methode gestattet die Synthese von Verbindungen, in denen Siloxaneinheiten über Disilan-, Carbosilan- oder Silylalkinbrücken verbunden sind. Die Polymere werden durch NMR-Spektroskopie (^{29}Si , ^{13}C , ^1H) charakterisiert.

Key words: Silyl; Triflate; Polymer

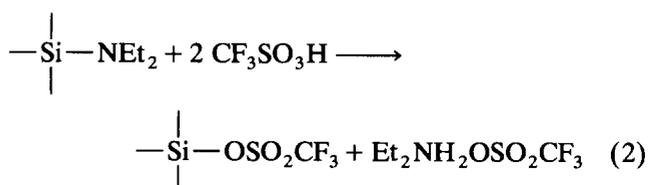
1. Einleitung

Silyltriflate stellen aufgrund ihrer hohen Elektrophilie wertvolle Silylierungsreagenzien dar [1]. Gegenüber klassischen Methoden zeichnen sich Reaktionen von Silyltriflaten mit aciden Element-Wasserstoff-Verbindungen oder deren Lithiumsalzen durch sehr hohe Ausbeuten bei kurzen Reaktionszeiten und niedrigen Temperaturen aus [2–8]. In jüngster Zeit untersuchten wir umfassend die Synthese und das Reaktionsverhalten von Triflatderivaten verschiedener Klassen siliciumhaltiger Oligo- und Polymere. So konnten neue Polysilane [9,10], Polycarbosilane [11,12], Polysilylenalkine [13] und Polysiloxane [14] erhalten werden. Die Silyltriflatderivate wurden in der Regel durch Protodesilylierung von Phenyl-, Benzyl-, Allyl-

und Aminosilyleinheiten mittels Trifluormethansulfonsäure nach Gln. (1) und (2) dargestellt [15–19].

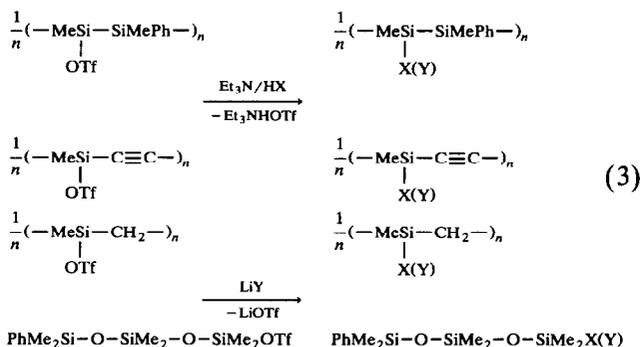


R = Phenyl, Benzyl, Allyl



Die Auswahl der Abgangsgruppe liegt in der Stabilität der jeweiligen Polymerkette begründet und wird in

der zitierten Literatur erläutert. Die entsprechend den Gl. (1) und (2) erhaltenen, hochreaktiven Organosiliciumpolymere können durch Umsetzung mit Nucleophilen in vielfältiger Weise modifiziert werden. Ein Überblick über die verschiedenen Reaktionsvarianten wird in Gl. (3) gegeben.



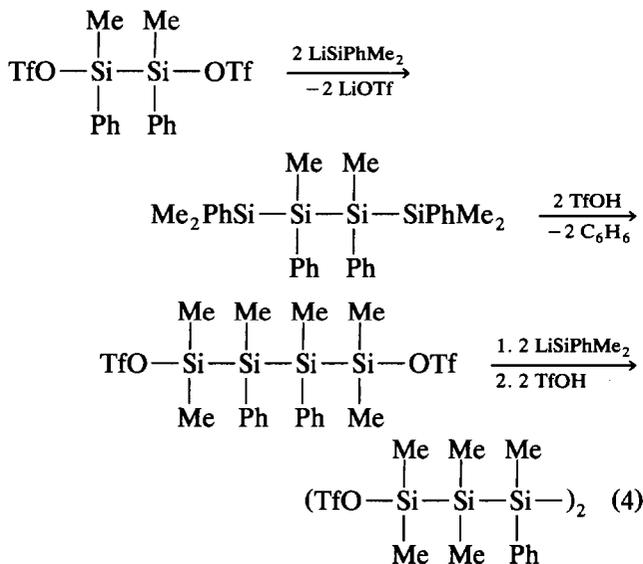
OTf = OSO₂CF₃

X = NR₂, PR₂, OR, SR, F

Y = SiMePh₂, GePh₃, SnPh₃, PhC≡C, CH₂=CH,

CH₂=CH-CH₂, Ph

Neben diesen Modifizierungsreaktionen am fertigen Polymer konnten wir auch zeigen, daß ausgehend von speziellen bistriflatsubstituierten Siliciumbausteinen der stufenweise Aufbau von Siliciumpolymeren möglich ist. Gl. (4) zeigt ein Beispiel aus dem Bereich der Polysilanchemie [20].

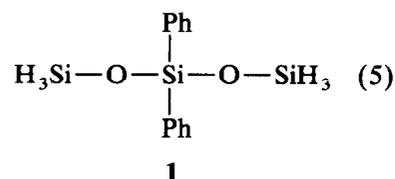
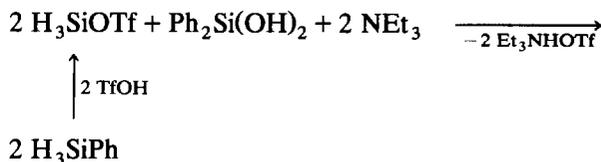


Derartige bis-triflatsubstituierte Siliciumbausteine lassen sich nicht nur von Di- oder Oligosilanen herstellen. Sie sind auch im Bereich von Silylalkinen, Carbosilanen, Siloxanen oder Germysilanen zugänglich. Damit ist die Möglichkeit gegeben, unterschiedliche Struktureinheiten zu kombinieren und somit vielfältig strukturierte Oligo- und Polymere des Siliciums herzustellen. Modellhaft untersuchten wir dieses

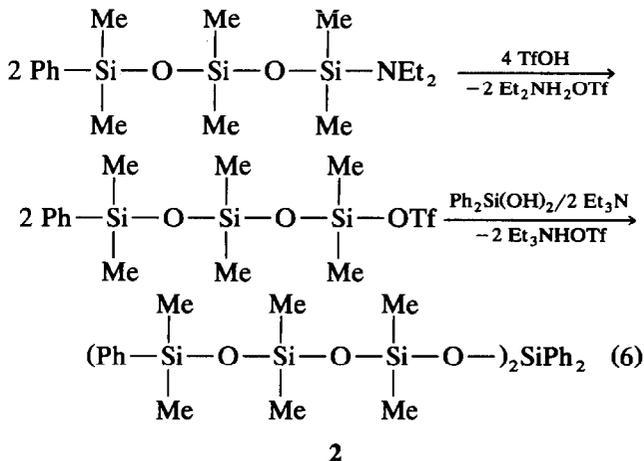
Konzept an der Umsetzung von Diphenylsilandiol mit verschiedenen Silyltriflatbausteinen.

2. Ergebnisse und Diskussion

In einer früheren Arbeit [21] konnten wir zeigen, daß Silandiole mit monomeren Silyltriflaten bei Raumtemperatur und in kurzen Reaktionszeiten quantitativ zu Trisiloxanen reagieren. So wird beispielsweise das Diphenyltrisiloxan **1**, welches wegen seiner Temperaturempfindlichkeit nicht destillierbar ist, in hoher Reinheit nach Gl. (5) zugänglich.

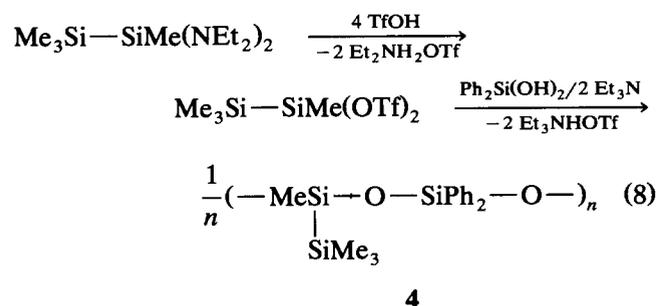
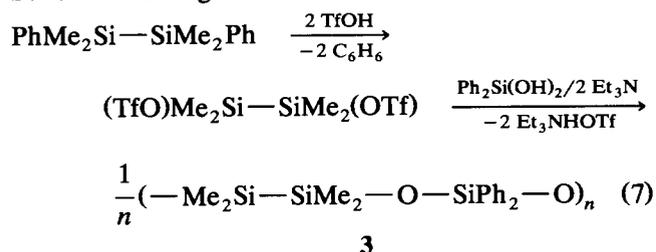


In analoger Weise lassen sich höhere Siloxane herstellen. Als Edukte werden dann entsprechende Siloxanyltriflate eingesetzt. Diese erhielten wir aus aminosubstituierten Siloxanen [14]. So zeigt Gl. (6) die Bildung des Heptasiloxans **2**, wobei die Reaktion ausgehend vom Aminosiloxan als Eintopfreaktion geführt werden sollte, da die Protodesilylierung nahezu quantitativ verläuft und das Siloxanyltriflat bei der Isolierung sehr leicht zur Polymerisation neigt.

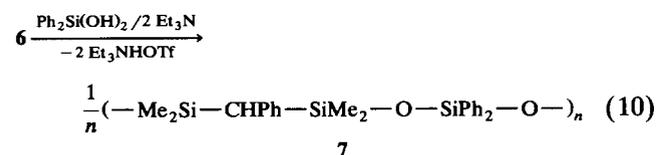
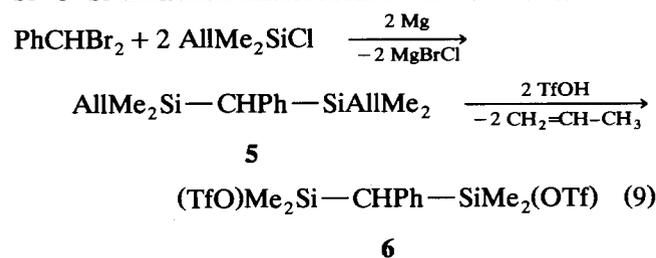


Zeigten die bisherigen Beispiele den gezielten Aufbau von oligomeren Siloxanen mit alternierender -Si-O-Si-Kette, so soll im folgenden der Einbau anderer Struktureinheiten in die Siloxankette vorgestellt werden. Ausführlich haben wir in den letzten Jahren die Funktionalisierung von Disilanen untersucht [10,22,23].

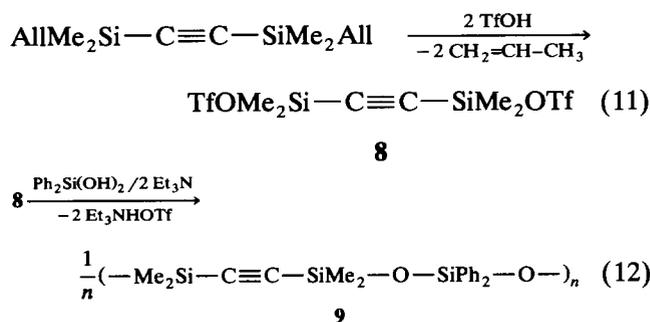
In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster der Edukte lassen sich 1,2- oder 1,1-bis-triflatsubstituierte Disilane darstellen. Werden diese mit Diphenylsilandiol umgesetzt, so entsteht im ersten Fall nach Gl. (7) ein Polymer **3**, das Disilaneinheiten in der Siloxankette enthält. Im zweiten Fall bildet sich hingegen ein Polysiloxan **4** nach Gl. (8), welches Trimethylsilylsubstituenten als Seitenketten trägt.



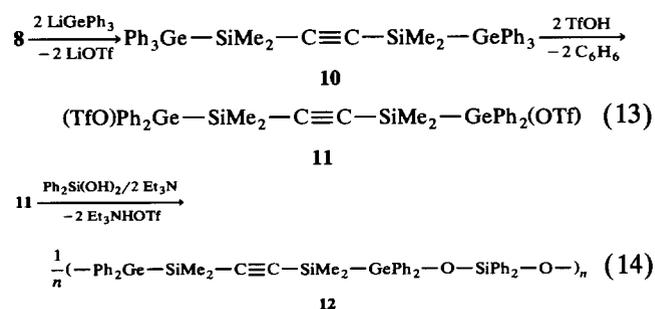
In jüngster Zeit bezogen wir die Darstellung triflatsubstituierter Carbosilaneinheiten in unsere Untersuchungen ein [11,12]. Ausgehend vom allylsubstituierten Phenylsilylmethan **5**, welches in Analogie zur Polycarbosilansynthese von Sartori [24] hergestellt wurde, erhielten wir das Bistriflatderivat **6** nach Gl. (9). Die Verwendung von Allylabgangsgruppen ist hier notwendig, weil es sich bei **5** um ein Benzylsilan handelt. Da Benzyl-Si-Bindungen gegenüber $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ebenfalls sehr labil sind, wird nur durch den Einsatz einer besseren Abgangsgruppe ein eindeutiger Reaktionsverlauf gesichert. **6** reagiert nun mit Diphenylsilandiol unter Knüpfung einer Polysiloxankette **7**, die durch Si-C-Si-Einheiten unterbrochen wird (Gl. (10)).



In letzter Zeit gewinnen Polysilylenalkine und -dialkine eine wachsende Bedeutung. Daher ist die Synthese vielfältig substituierter Disilylalkine ein gut untersuchtes Gebiet [25-34]. Ausgehend von einem allylsubstituierten Disilylalkin stellten wir das entsprechende Bis-triflatderivat **8** nach Gl. (11) her. Dieser Synthesebaustein macht nach Gl. (12) das Polysiloxan **9** zugänglich, welches über Si-C≡C-Si-Einheiten verbrückt wird.



Das Synthesepotential der Silyltriflate ist jedoch mit diesen Reaktionsvarianten bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Im Fall von **8** soll an einem Beispiel demonstriert werden, daß sich die Kettenbausteine noch weiter modifizieren lassen. So reagiert **8** mit Triphenylgermyllithium unter Knüpfung einer Germanium-Silicium-Bindung zu **10**. Bei weiterer Umsetzung mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ wird nun die schwächere Phenyl-Ge-Bindung gespalten. Es entsteht ein neuer triflatsubstituierter Baustein **11**, der wiederum mit Diphenylsilandiol zu einem Polymer **12** umgesetzt werden kann (Gln. (13) und (14)).



Das hier dargelegte Reaktionsprinzip zeigt modellhaft, wie durch gezielte Synthese aus Silyltriflatbausteinen neue Organosiliciumpolymere zugänglich sind. Das Konzept sollte natürlich nicht auf die Verknüpfung von Siloxaneinheiten mit anderen Siliciumbausteinen beschränkt sein. In ähnlicher Weise müßte es möglich sein, Oligosilane mit Carbosilanen und Silylalkinen oder Carbosilane mit Germysilanen zu verknüpfen. Das weitere Ausloten der vielfältigen Modifizierungsvarianten wird ebenso Aufgabe zukünftiger Arbeiten sein wie die umfassendere Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigen-

schaften der Polymere. Die Charakterisierung der hochviskosen Polymere erfolgte bisher vorrangig durch Multikern-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalysen. Im Gegensatz zu Beobachtungen bei den NMR-Spektren anderer Siliciumpolymere sind die Signalbreiten in den ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Spektren mit 1–2,5 ppm relative gering. Das weist darauf hin, daß die einzelnen Baugruppen regelmäßig alternieren. Die mittleren Molekulargewichte liegen in der Regel im Bereich von 2000–3500 g mol $^{-1}$, was einer Größe von $n = 6$ –10 entspricht.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Schutzgas ausgeführt. Die stark hygroskopische Trifluormethansulfonsäure muß vor der Verwendung unter Argon destilliert werden. Einzelheiten zur Reinigung sind in [1] dargelegt. Anschließend empfiehlt sich die Aufbewahrung unter Argon. Spuren von Feuchtigkeit führen bei der Umsetzung von Silyltriflatsen immer zu einer unerwünschten Siloxanbildung.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Diphenylsilandiol mit Silyltriflatsen: 0,01 mol $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ und 0,022 mol $\text{N}(\text{Et})_3$ werden in 250 ml Ether vorgelegt. Unter Rühren tropft man bei 0°C die stöchiometrische Menge des entsprechenden Silyltriflats zu. Man läßt 2 Std bei Raumtemperatur nachrühren und trennt anschließend das als gelbes Öl angefallene Triethylammoniumtriflat ab. Die Reaktionslösung wird auf 100 ml eingeeengt. Die dabei ausfallende Reste des Ammoniumsalzes werden nochmals abgetrennt. Anschließend entfernt man das verbliebene Lösungsmittel im Vakuum. Die Siloxane resultieren in Ausbeuten über 90% als hochviskose Öle.

1: $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_3): -44,6 (D^{Ph_2}); -51,7 (M^{H_3}). $\delta^1\text{H}$ (ppm, CDCl_3): 4,18 (s, SiH); 7,1–7,4 (m, Ph). Anal. Gef.: C, 51,83; H, 5,61. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}_3$ (276,36) ber.: C, 52,15; H, 5,79%.

2: $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_3): -3,1 (M^{Ph}); -22,3, -23,5 (D); -43,7 (D^{Ph_2}). $\delta^1\text{H}$ (ppm, CDCl_3): 0,09, 0,12 (s, D); 0,27 (s, M^{Ph}); 7,0–7,4 (m, Ph). Anal. Gef.: C, 55,57; H, 7,38. $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_6\text{Si}_7$ (780,92) ber.: C, 55,37; H, 7,17%.

3: $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_3): -12,5 (SiMe_2); -43,3 (D^{Ph_2}). $\delta^1\text{H}$ (ppm, CDCl_3): 0,09 (Me_2Si); 7,0–7,5 (Ph). $M_w = 2850$ g mol $^{-1}$. Anal. Gef.: C, 58,65; H, 6,92. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}_3$ (330,40) ber.: C, 58,16; H, 6,66%.

4: $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_3): -18,9 (Me_3Si); -37,5 (MeSi); -44,1 (D^{Ph_2}). $\delta^1\text{H}$ (ppm, CDCl_3): 0,01 (Me_3Si); 0,17 (MeSi); 7,0–7,4 (Ph). $M_w = 2370$ g mol $^{-1}$. Anal. Gef.: C, 57,77; H, 6,30. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}_3$ (330,40) ber.: C, 58,16; H, 6,66%.

7: $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_3): +5,3 (Me_2Si); -43,0 (D^{Ph_2}).

$\delta^{13}\text{C}$ (ppm, CDCl_3): 2,7 (Me_2Si); 27,5 (CHPh); 123,5–138,0 (Ph). $\delta^1\text{H}$ (ppm, CDCl_3): 0,15 (Me_2Si); 2,29 (CHPh); 7,0–7,5 (Ph). $M_w = 3120$ g mol $^{-1}$. Anal. Gef.: C, 65,23; H, 6,29. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}_3$ (420,47) ber.: C, 65,70; H, 6,66%.

9: $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_3): -9,4 (SiMe_2); -44,2 (D^{Ph_2}). $\delta^{13}\text{C}$ (ppm, CDCl_3): 3,5 (Me_2Si); 111,9 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 122,5–139,0 (Ph). $\delta^1\text{H}$ (ppm, CDCl_3): 0,12 (Me_2Si); 7,0–7,4 (Ph). $M_w = 2370$ g mol $^{-1}$. Anal. Gef.: C, 60,51; H, 5,88. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}_3$ (354,42) ber.: C, 61,00; H, 6,21%.

12: $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_3): -39,5 (Me_2Si); -43,7 (D^{Ph_2}). $\delta^{13}\text{C}$ (ppm, CDCl_3): 1,4 (Me_2Si); 113,5 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 124,0–138,5 (Ph). $\delta^1\text{H}$ (ppm, CDCl_3): -0,03 (Me_2Si); 7,0–7,5 (Ph). $M_w = 3480$ g mol $^{-1}$. Anal. Gef.: C, 61,87; H, 4,99. $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Ge}_2\text{O}_2\text{Si}_3$ (807,84) ber.: C, 62,44; H, 5,20%.

Die angegebenen Werte der NMR-chemischen Verschiebungen der Polymere 3, 4, 7, 9 und 12 sind Mittelwerte der Signalgruppen.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Triflatderivate: 0,01 mol des entsprechenden Silans werden in 250 ml Ether vorgelegt. Bei -20°C tropft man eine Lösung von 0,0195 mol $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, gelöst in 100 ml Ether, zu. Man rührt 2 Std bei Raumtemperatur nach. Die Vollständigkeit der Umsetzung wird NMR-spektroskopisch kontrolliert. Zur Umsetzung mit $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ wird die erhaltene Reaktionslösung ohne Aufarbeitung eingesetzt.

6: $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_3): +36,7. $\delta^{13}\text{C}$ (ppm, CDCl_3): 8,3 (Me_2Si); 39,2 (CHPh); 118,2 (CF_3 , $^1\text{J}(\text{CF}) = 312$ Hz); 125,0–138,0 (Ph). $\delta^1\text{H}$ (ppm, CDCl_3): 0,27 (s, Me_2Si); 3,84 (s, CHPh); 6,9–7,5 (m, Ph).

8: $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_3): +24,1. $\delta^{13}\text{C}$ (ppm, CDCl_3): 4,2 (Me_2Si); 111,7 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 118,6 (CF_3 , $^1\text{J}(\text{CF}) = 314$ Hz). $\delta^1\text{H}$ (ppm, CDCl_3): 0,38 (s, Me_2Si).

11: $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_3): -41,5. $\delta^{13}\text{C}$ (ppm, CDCl_3): -1,6 (Me_2Si); 112,8 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 117,9 (CF_3 , $^1\text{J}(\text{CF}) = 315$ Hz); 122,0–139,5 (Ph). $\delta^1\text{H}$ (ppm, CDCl_3): 0,02 (Me_2Si); 7,0–7,5 (Ph).

Die ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungswerte triflatsubstituierter Siliciumatome sowie auch die ^{13}C -NMR-Signale benachbarter Kohlenstoffatome schwanken in Abhängigkeit von der Konzentration der Probelösung um bis zu 5 ppm.

Darstellung des Benzylsilans 5: 0,1 mol Magnesiumspäne werden in 50 ml Ether vorgelegt und mit 0,01 mol α,α -Dibromtoluol versetzt. Nachdem die Reaktion angesprungen ist, tropft man eine Mischung aus 0,09 mol Allyldimethylchlorsilan und 0,035 mol α,α -Dibromtoluol in 100 ml Ether zu. Dabei soll die Reaktionstemperatur 25°C nicht überschreiten. Man rührt 12 Std nach und hydrolysiert mit wässriger NH_4Cl -Lösung. Die organische Phase wird anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Man destilliert das

Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab und fraktioniert das verbleibende Rohprodukt im Vakuum.

5: Kp. 63–65°C/0,1 Torr; Ausbeute: 57%. $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_3): -4,2. $\delta^{13}\text{C}$ (ppm, CDCl_3): 1,2 (Me_2Si); 26,5 (SiCH_2); 29,1 (SiCHPh); 115,1 ($\text{CH}_2=$); 132,5 ($-\text{CH}=\text{}$); 124,6, 128,3, 129,5, 136,9 (Ph). $\delta^1\text{H}$ (ppm, CDCl_3): 0,03 (s, Me_2Si); 1,64 (d, SiCH_2); 2,31 (s, CHPh); 4,79, 4,88 (dd, $\text{CH}_2=$); 5,82 (m, $-\text{CH}=\text{}$); 7,0–7,5 (m, Ph). Anal. Gef.: C, 70,66; H, 9,55. $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Si}_2$ (288,32) ber.: C, 70,81; H, 9,71%.

Darstellung von 10: 0,01 mol 8 werden in 100 ml Ether vorgelegt. Bei -20°C tropft man eine frisch hergestellte und titrierte Lösung von Ph_3GeLi innerhalb einer Std zu. Bei Raumtemperatur rührt man 2 Std nach und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum. Man setzt 150 ml Toluol zu, wobei das entstandene Lithiumtriflat ausfällt. Das Salz wird abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingengt. Dabei resultiert 10 als weißes Pulver, welches nur unter Zersetzung schmilzt.

Fp.: 150°C (Zers.); Ausbeute: 88%. $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_3): -39,7. $\delta^{13}\text{C}$ (ppm, CDCl_3): -3,4 (Me_2Si); 111,6 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 123,0–137,5 (Ph). $\delta^1\text{H}$ (ppm, CDCl_3): 0,05 (Me_2Si); 7,0–7,5 (Ph). Anal. Gef.: C, 67,13; H, 5,41. $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Ge}_2\text{Si}_2$ (747,76) ber.: C, 67,46; H, 5,62%.

Dank

Der Autor dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H.H. Hergott, K. Hoffmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West und G. Simchen, *Synthesis* (1982) 1.
- E.J. Corey und P. Hopkins, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 4871.
- J. v.d. Eycken, *Tetrahedron*, 42 (1986) 4297.
- W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) 377.
- W. Uhlig und C. Tretner, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) C1.
- W. Uhlig, *Z. anorg. allg. Chem.*, 601 (1991) 125.
- W. Uhlig, *Z. anorg. allg. Chem.*, 603 (1991) 109.
- K. Krägeloh und G. Simchen, *Synthesis* (1981) 30.
- W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 402 (1991) C45.
- W. Uhlig, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 47.
- W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) C1.
- W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* 469 (1994) C1.
- C. Tretner, B. Zobel, R. Hummeltenberg und W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 73.
- C. Tretner und W. Uhlig, *Z. anorg. allg. Chem.*, (eingereicht).
- A.R. Bassindale und T. Stout, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) C1.
- W. Uhlig und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) C1.
- K.E. Ruehl und K. Matyjaszewski, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 1.
- W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 189.
- W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 452 (1993) 29.
- W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 452 (1993) C1.
- W. Uhlig, *Z. anorg. allg. Chem.*, 618 (1992) 144.
- W. Uhlig, *Z. anorg. allg. Chem.*, 619 (1993) 1479.
- W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 73.
- W. Habel, H.-P. Judenau und P. Sartori, *J. Prakt. Chem.*, 335 (1993) 61.
- D. Seyferth, G.H. Wiseman, Y.F. Yu, T.S. Targos, C.A. Sobon, T.G. Wood und G.E. Koppetsch, in E.R. Corey, J.Y. Corey, P.P. Gaspar (eds.) *Proc. VIIIth Int. Symp. Organosilicon Chemistry*, St. Louis, Wiley, NY, 1988, p. 415.
- S. Ijadi-Magshoody, Y. Pang und T.J. Barton, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 28 (1990) 995.
- M.K. Meyer, M. Akinc, S. Ijadi-Magshoody, X. Zhang und T.J. Barton, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12 (1991) 1019.
- R. Corriu, Ph. Gerbier, C. Guerin, B. Henner und R. Fourcade, *J. Organomet. Chem.*, 449 (1993) 111.
- J.L. Bredford, R. Corriu, Ph. Gerbier, C. Guerin, B. Henner, A. Jean, Th. Kuhlmann, F. Garnier und A. Yasser, *Organometallics*, 11 (1992) 2500.
- R. Corriu, Ph. Gerbier, C. Guerin, B. Henner, A. Jean und H. Mutin, *Organometallics*, 11 (1992) 2507.
- R. Corriu, C. Guerin, B. Henner, A. Jean, F. Garnier und A. Yasser, *Chem. Mater.*, 2 (1990) 351.
- S. Ijadi-Magshoody und T.J. Barton, *Macromolecules*, 23 (1991) 4485.
- E. Hengge und A. Baumegeger, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) C39.
- E. Hengge, A. Baumegeger, M. Eibl, E. Hohenester und C. Kratky, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 722.