

Synthese und Charakterisierung von Poly(dialkynylsilylen-co-methylenen)

Wolfgang Habel, Andreas Oelschläger, Peter Sartori *

Fachbereich 6 (AOC), Gerhard Mercator Universität-GH-Duisburg, Postfach 101503, 47048 Duisburg, Deutschland

Eingegangen den 24. Oktober 1994; in revidierter Form den 22. November 1994

Abstract

The synthesis of new poly(dialkynylsilylene-co-methylenes) of the general composition $(\text{SiR}_2\text{-CH}_2\text{-})_x$ (with $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ or $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$) was afforded by the Grignard reaction of the educt poly(dichlorosilylene-co-methylene) with alkynylmagnesiumhalides. The products obtained were characterized by elemental analysis and by IR, ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR spectroscopy. The ceramic yields were determined via pyrolysis heated up to 1000°C and 1700°C . The weight and number averages M_w and M_n , which were investigated by gel permeation chromatography, clearly reflected the oligomeric character of these compounds.

Zusammenfassung

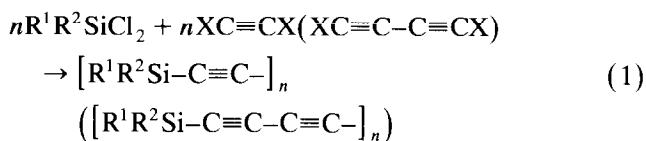
Durch Umsetzung des Eduktes Poly(dichlorsilylen-co-methylen) mit Alkynylmagnesiumhalogeniden gelang die Synthese einer Reihe von Poly(dialkynylsilylen-co-methylenen) mit der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{SiR}_2\text{-CH}_2\text{-})_x$ (mit $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ oder $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$). Die synthetisierten Verbindungen wurden elementaranalytisch und IR-, ^1H -, ^{13}C - sowie ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Bestimmung der keramischen Ausbeute erfolgte durch Pyrolyse bis 1000°C und 1700°C . Die Zahlen- und Gewichtsmittel der mittleren Molmassen wurden durch Gelpermeationschromatographie ermittelt und verdeutlichen den oligomeren Charakter dieses Verbindungstyps.

Keywords: Silicon; Poly(dialkynylsilylene-co-methylene); Poly(carbosilanes); SiC-fibres; Precursor

1. Einleitung

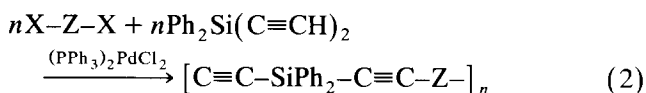
Poly(carbosilane) mit Mehrfachbindungen stellen interessante Precursoren zur Darstellung von SiC-Fasern dar. Der Einbau von Dreifachbindungen, die durch Polymerisation zur notwendigen Faserstabilisierung beitragen, gelingt in der Hauptsache als carbosilanische Verbrückung. Hierbei werden durch Umsetzung von Dihalogendiorganylsilanen mit den di-Natrium- oder di-Lithiumverbindungen des Acetylens, der Acetylen-derivate sowie des Butadiäns oder durch Reaktion mit

den entsprechenden di-Grignard-Reagenzien eine Vielzahl von Poly(carbosilanen) gewonnen [1–22].



$\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{MgCl}$ oder MgBr

Nach einer anderen Methode führt eine Palladium-katalysierte Reaktion von Diethinyldiphenylsilan mit Dihalogenaromaten zu einer Vielzahl von Produkten [23].



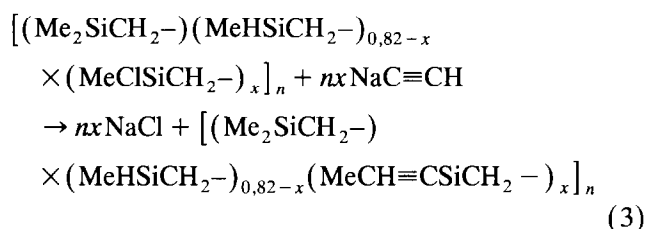
$\text{X} = \text{Br}$ oder I $\text{Z} = \text{Arylene}$

* Corresponding author.

Der Palladium-katalysierte Einschub von Acetylen in die Si–Si-Bindung von Poly(silanen) ergibt ebenfalls ähnliche Verbindungstypen [24].

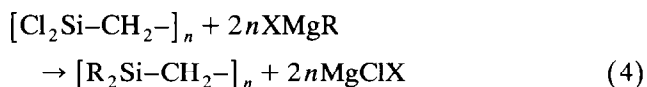
Der Einbau von Kohlenstoffdreifachbindungen in funktionelle, am Silicium gebundene Gruppierungen des Poly(carbosilans) ist bisher noch sehr wenig untersucht. Verbindungen mit einer Phenylethynyl-Gruppe der Form $[\text{RSi}(\text{C}\equiv\text{CPh})-\text{R}^*]_x$ mit $\text{R} = \text{Me}$ oder Ph und $\text{R}^* = \text{CH}_2$, CHPh werden durch Substitution entsprechender Triflate erhalten [25,26].

Weiter wird in der Literatur die Umsetzung von Natriumacetylid mit einem vorher noch zu chlorierenden, kommerziellen Poly(methylcarbosilan) (Dow Corning) beschrieben [27].



Bei dieser Reaktionsmethode läßt sich sowohl der Chlorgehalt, als auch der Anteil an Ethinylgruppen im Polycarbosilan nur sehr schwer steuern. Unserer Meinung nach ist ein Poly(methylcarbosilan) für Folgereaktionen, die quantitativ ablaufen sollen, unvorteilhaft.

Eine interessante, alternative Ausgangsverbindung stellt das Poly(dichlorsilylen-co-methylen) dar [28,29]. Ausgehend von dieser Verbindung gelingt die Synthese einer Reihe von Poly(dialkenylsilylen-co-methylenen) [30], die als Precursoren aufgrund ihrer polymerisierbaren Doppelbindung gut verwendbar sind, durch eine Grignard-Reaktion nach:



$\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$

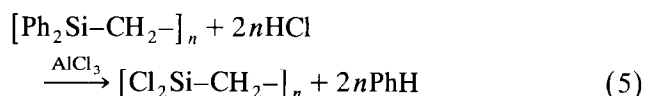
$\text{X} = \text{Cl}$ oder Br

Durch Übertragung dieser Reaktionsmethode auf Grignard-Verbindungen einiger Alkine war die Möglichkeit gegeben auf einfache Weise neuartige Poly(dialkylsilylen-co-methylene) mit einem hohen

und definierten Anteil an Dreifachbindungen zu synthetisieren.

2. Ergebnisse und Diskussion

Als Edukt wurde das Poly(diphenylsilylen-co-methylen) verwendet [31,32] und in einer Retro-Friedel-Crafts-Reaktion in das Poly(dichlorsilylen-co-methylen) überführt [29].



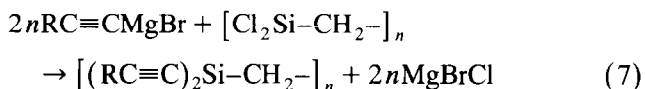
Die elementaranalytischen Werte des gut in Ethern, Aromaten und Chloralkanen löslichen Produktes lauten in Gew. %: C 15,1; Si 23,3; H 2,2; Cl 56,4.

Die Alkynyl-Grignard-Verbindungen lassen sich durch Umsetzung des Ethylmagnesiumbromids mit terminalen Alkinen ohne unerwünschte Nebenreaktionen synthetisieren [33].



$\text{R} = \text{H}$, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ oder C_6H_5

In ihrer anschließenden Umsetzung mit dem Poly(dichlorsilylen-co-methylen) wird eine Reihe neuartiger Poly(dialkylsilylen-co-methylene) problemlos zugänglich.



Die in guten Ausbeuten dargestellten dunkelbraunen Verbindungen sind gut in den gängigen Ethern, Aromaten und Chloralkanen löslich.

Die Absorptionsbanden der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen liegen in den IR-Spektren der Poly(dialkylsilylen-co-methylene) (Abb. 1) bei 2041 (I), 2176 (II), 2176 (III), 2177 (IV) und 2160 cm^{-1} (V). Die C–H-Valenzschwingung der Ethinylgruppe (I) läßt sich bei 3278 cm^{-1} ausmachen. Die Schwingungsbanden des Carbosilangerüsts treten zwischen 1000 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} (SiCH_2Si -Kippschwingung) und zwischen 600 cm^{-1} and 800 cm^{-1} (SiC -Valenzschwingung) in

Tabelle 1
Ausbeuten, Elementaranalysen und Konsistenz der Poly(dialkylsilylen-co-methylene)

Verbindung	Polycarbosilan	Ausbeute (Gew. %)	Konsistenz	Elementaranalysen (Gew. %)					
				Si	C	H			
I	$[(\text{CH}\equiv\text{C})_2\text{Si}-\text{CH}_2]_x$	87,0	hochviskos	30,20 ^a	30,47 ^b	65,00 ^a	65,15 ^b	4,31 ^a	4,38 ^b
II	$[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Si}-\text{CH}_2]_x$	76,6	viskos	15,31	15,93	74,00	74,93	9,34	9,14
III	$[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Si}-\text{CH}_2]_x$	71,3	viskos	13,15	13,74	76,39	76,40	10,05	9,86
IV	$[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Si}-\text{CH}_2]_x$	72,7	viskos	11,80	12,08	77,32	77,51	10,55	10,41
V	$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Si}-\text{CH}_2]_x$	87,6	fest	11,16	11,49	83,30	83,56	5,37	4,95

^a Experimentell bestimmter Wert. ^b Theoretischer, auf der Summenformel basierender Wert.

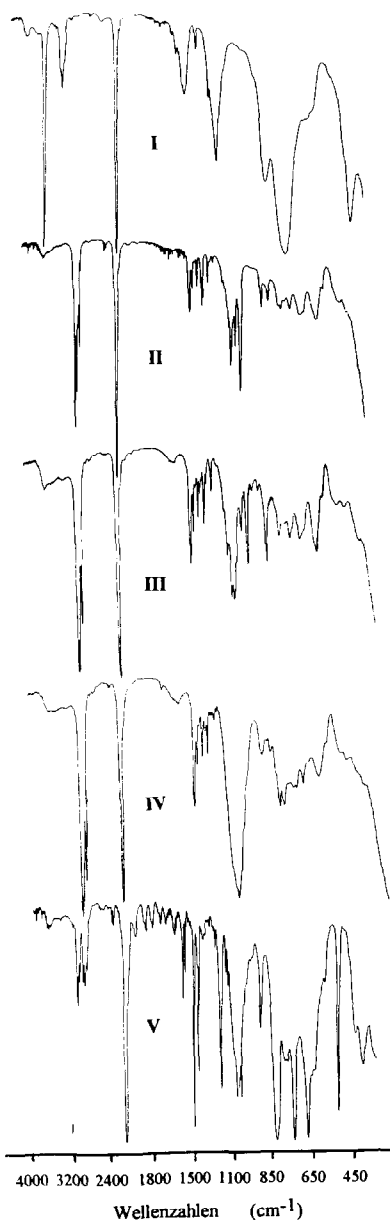


Abb. 1. IR-Spektren der Poly(dialkynylsilylen-co-methylene).

Erscheinung. Darüberhinaus weisen die IR-Spektren die typischen Schwingungsbanden der Methyl- und Methylengruppen auf. Insbesondere sind hier die CH-Deformationsschwingungen zwischen 1380 cm^{-1} und 1490 cm^{-1} zu nennen.

In der Ausgangsverbindung Poly(diphenylsilylen-co-methylen) liegen die Carbosilan-Brücken CH_2 , $(\text{CH}_2)_2$ und $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ vor. Da sowohl im Verlauf der Chloridierung als auch während der Grignard-Reaktion keine Änderungen des Molekülgerüsts auftreten, lassen sich diese Verbrückungen auch in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Poly(dialkynylsilylen-co-methylene), insbesondere von Verbindung I, nachweisen. Die Methylenprotonen der genannten Inkremente treten um 0,3 (SiCH_2Si), 1,0 ($\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}$) und 1,8 ppm (CCH_2C) in

Tabelle 2

 $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Poly(dialkynylsilylen-co-methylene) in ppm

Polycarbosilan	$-\text{C}\equiv\text{CH}$	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_3	C_6H_5
I	2,71	–	–	–	–	–	–
II	–	2,18	1,50	–	–	0,94	–
III	–	2,20	1,44	1,44	–	0,84	–
IV	–	2,23	1,38	1,38	1,38	0,88	–
V	–	–	–	–	–	–	7,2–7,6

Resonanz und werden in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen II–V zum Teil durch die Resonanzen der Methylenprotonen der Alkynylgruppen überlagert. In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren liegen die Peaks der entsprechenden Brücken-Kohlenstoffatome in den Bereichen -4 bis 3 , 6 bis 12 und 20 bis 40 ppm. Die chemischen Ver-

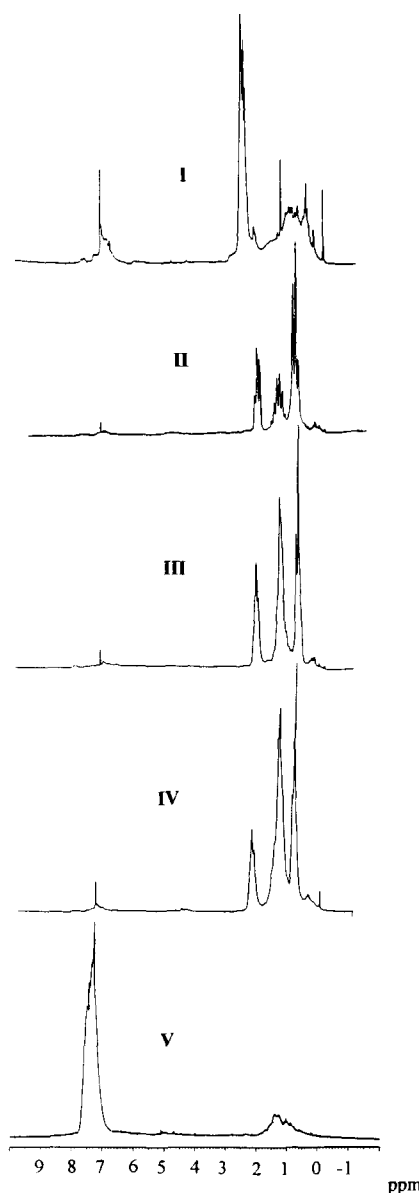
Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Poly(dialkynylsilylen-co-methylene).

Tabelle 3

¹³C-NMR-Daten der Poly(dialkynilsilylen-co-methylene) in ppm

Polycarbo- silan	Si-C≡ Si-C≡	≡C-H	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅
I	84,5	97,6	-	-	-	-	-	-
II	81,6	110,4	22,6	22,3	-	-	13,9	-
III	81,3	110,6	20,1	31,0	22,2	-	14,0	-
IV	82,2	111,2	19,6	27,7	30,6	21,8	13,5	-
V	88,6	109,0	-	-	-	-	-	123–133 ^a

^a C_{ipso} 123,3; C_{ortho} 132,6; C_{meta} 128,2; C_{para} 128,2.

schiebungen der Alkynylwasserstoffe gibt Tabelle 2 wieder. Die schwachen Peaks um 7,2 ppm bei I–IV sind auf den Einbau geringer Anteile von Xylol während der Direktsynthese des Poly(diphenylsilylen-co-methylens) zurückzuführen.

Die chemischen Verschiebungen der ¹³C-NMR-Sig-

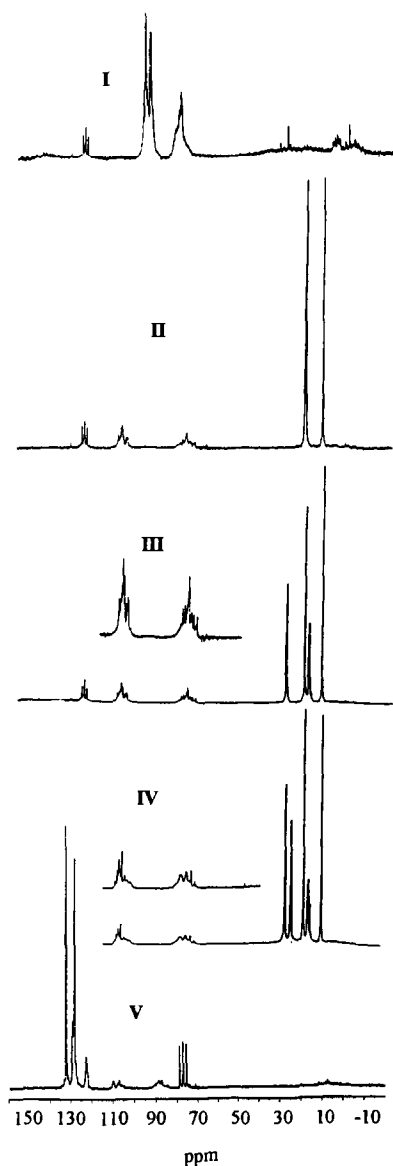
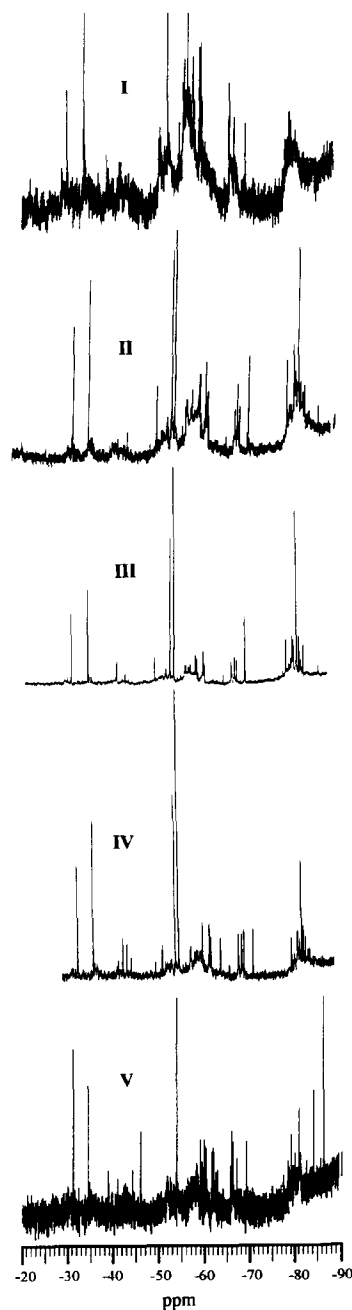
Abb. 3. ¹³C-NMR-Spektren der Poly(dialkynilsilylen-co-methylene).

Tabelle 4

²⁹Si-NMR-Daten der Poly(dialkynilsilylen-co-methylene) in ppm

Polycarbo- silan	SiC ₄	SiC ₃	SiC ₂
I	-29,5 → -48,0	-50,0 → -70,5	-78,5 → -86,5
II	-32,0 → -46,0	-51,0 → -66,0	-80,5 → -87,5
III	-31,5 → -46,5	-51,5 → -71,5	-79,5 → -87,5
IV	-32,0 → -46,0	-50,0 → -73,0	-81,0 → -90,0
V	-30,0 → -46,0	-51,0 → -69,0	-77,5 → -86,5

nale der Alkynylgruppen (Tabelle 3) stimmen gut mit den Literaturdaten vergleichbarer Verbindungen überein [17,19,23,34].

Abb. 4. ²⁹Si-NMR-Spektren der Poly(dialkynilsilylen-co-methylene).

Der Einfluß der C≡C-Bindung in unmittelbarer Nachbarschaft eines Siliciumatoms macht sich in einer drastischen Hochfeldverschiebung der Signale in den ^{29}Si -NMR-Spektren im Vergleich zu den Aufnahmen der Poly(dialkylsilylen-co-methylene) [35] bzw. Poly(dialkenylsilylen-co-methylene) [30] bemerkbar. Im Durchschnitt werden die Signale der Silylen- (SiC_4), Disilylen- (SiC_3) und Oligosilylen-Strukturen (SiC_2) um 20 bzw. 40 ppm zu hohem Feld verschoben (Tabelle 4, Abb. 4). Dieser Effekt wird durch die $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkung zwischen C≡C-Bindung und Silicium und die dadurch bedingte höhere Elektronendichte am Siliciumatom bewirkt. Die Breite der einzelnen Signalbereiche ist auf die weitere Umgebung des Siliciums im Gerüst zurückzuführen. So wird die Resonanz bei $-29,5$ ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum von I durch $\text{C}_x\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2\text{C}_x$ -Strukturen und die Signalgrenze bei $-48,0$ ppm durch $\text{Si}_x\text{CSi}(\text{C}\equiv\text{CH})_2\text{CSi}_x$ -Einheiten bestimmt. In der Literatur finden sich für die ähnlichen Systeme $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_2\text{C}\equiv\text{C}$ in guter Übereinstimmung die chemischen Verschiebungen bei $-38,89$ [17], $-40,56$ [10] und $-41,22$ ppm [19]. Mit steigender Zahl von Siliciumatomen in der Umgebung von SiC_4 -, SiC_3 - und SiC_2 -Strukturen findet eine Hochfeldverschiebung statt.

Die mittleren Molmassen der Produkte II–V (Tabelle 5) sind mit denen der Poly(dialkenylsilylen-co-methylene) [30] vergleichbar. Das Ethinyl-Derivat weicht hingegen mit seiner relativ großen Einheitlichkeit deutlich ab. Die Werte der Zahlenmittel liegen im Bereich für oligomere Verbindungen.

Die keramischen Ausbeuten, die eine wesentliche Größe für die Verwendbarkeit von Precursoren darstellen, erreichen für die Verbindungen I und V bei 1000°C unerwartet hohe Werte (Tabelle 6). Hierfür wird die Polymerisierbarkeit der C≡C-Bindung verantwortlich sein, die das Abgehen niedermolekularer Gruppen einschränkt und die Verbindung in höhermolekularer Form stabilisiert. Die Erhöhung der Temperatur auf 1700°C führt zu einer Annäherung der keramischen Ausbeute an den theoretischen Wert.

Die Untersuchungen der Poly(dialkylsilylen-co-methylene) zeigen, daß sich vor allem das Ethinyl-De-

Tabelle 6

Keramische Ausbeuten der Poly(dialkylsilylen-co-methylene) in Gew. %

Polycarbosilan	1000°C	1700°C	theor. ^a
I	81,3	43,0	43,3
II	58,4	24,2	22,1
III	52,0	22,7	18,8
IV	47,5	19,9	16,9
V	70,6	22,0	16,0

^a Entsprechend zum elementaranalytischen Si-Wert gebildetes SiC

riyat als Precursor zur SiC-Faserherstellung eignet. Erste Spinnversuche erwiesen sich sowohl was das Spinnverhalten, als auch die Stabilisierung der Grünfasern anbetrifft, als sehr erfolgreich. Die Form blieb auch bei einer pyrolytischen Behandlung auf 1700°C unter Erhalt einer glatten Faser Oberfläche erhalten. Die Veröffentlichung dieser Ergebnisse ist in Vorbereitung.

3. Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät Typ 20 DXB von Nicolet aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem WP-80-SY von Bruker (^1H , ^{13}C) und einem WM-300 von Bruker (^{29}Si). Die Proben wurden in CDCl_3 bzw. C_6D_6 gelöst und gegen den Standard TMS vermessen. Die HPLC-Anlage bestand aus einer Pumpe LC 250 von Perkin Elmer mit Injektor 7125 von Rheodyne, einem UV-/Vis-Detektor LC 95 von Perkin Elmer und einem Brechungsindexdetektor 7512 von ERC mit einer Säule PL-Gel mixed $5\ \mu$ von Perkin Elmer (Standard: Polystyrol 450–1663000 g mol^{-1}). Die Pyrolysen erfolgten in einem Nabertherm-Hochtemperatur-Rohröfen Typ Supertherm RHT 08/17 mit Programmregler Eurotherm Typ 818. Die Halogenbestimmung wurde mit einem Potentiograph E 436 von Metrohm durchgeführt. Für die Siliciumbestimmung wurde ein Elko-Photometer LQ2 verwendet. Für die Coulometrische Analyse des Kohlenstoffs stand ein Deltomat 500 der Firma Deltronik zur Verfügung.

Die Kohlenstoff- [36], Wasserstoff- [36] und Silicium-Elementaranalysen [32] wurden nach literaturbekannten Methoden durchgeführt.

3.1. Synthesen

3.1.1. Poly(diphenylsilylen-co-methylen)

Die Synthese des Poly(diphenylsilylen-co-methylens) erfolgte nach [32].

3.1.2. Poly(dichlorsilylen-co-methylen)

Die Synthese des Poly(dichlorsilylen-co-methylens) erfolgte nach [29].

Tabelle 5

Mittlere Molmassen und Polydispersitäten der Poly(dialkylsilylen-co-methylene)

Polycarbosilan	M_n ^a	M_w ^b	d ^c
I	1040	3290	3,2
II	830	35170	42,4
III	920	20180	21,9
IV	1120	16440	14,7
V	830	40030	48,2

^a Zahlen- und ^b Gewichtsmittel in g mol^{-1} .

^c Polydispersität $d = M_w / M_n$.

3.1.3. Poly(diethynylsilylen-co-methylen) I

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer werden unter Schutzgas (Argon) 30 ml abs. THF und 6 g (247 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt. Eine Lösung aus 28,3 g (260 mmol) Ethylbromid in 150 ml abs. THF wird unter Eiskühlung und starkem Rühren zugetropft. Nach Beendigung des Rückflusses wird die Reaktionslösung noch 5 Std unter Rühren belassen.

In einer zweiten Apparatur gleichen Aufbaus werden unter Schutzgas 400 ml abs. THF vorgelegt und die dargestellte Ethylmagnesiumbromid-Lösung in den Tropftrichter überführt. Unter Vorschaltung einer mit Trockeneis/Ethanol gekühlten Falle erfolgt unter starkem Rühren die Einleitung von Acetylen. Nach 15 Min wird die Ethylmagnesiumbromid-Lösung innerhalb von 60 Min zugetropft, wobei durch das Überleiten von Argon durch den Tropftrichter ein Kontakt der Grignard-Lösung mit dem Acetylen vermieden wird. Nach Beendigung der Ethylmagnesiumbromid-Zugabe wird noch weitere 15 Min Acetylen durch die Reaktionslösung geleitet und der Tropftrichter durch einem mit 10 g Poly(dichlorsilylen-co-methylen) gelöst in 150 ml abs. Diethylether ersetzt. Die Zutropfzeit der Poly(carbosilan)-Lösung beträgt 45 Min und die anschließende Nachreaktionszeit 2 Tage bei Raumtemperatur.

Die Reaktionslösung wird auf 700 ml einer wäßrigen, eisgekühlten HCl-Lösung gegeben, die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der verbleibende Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, erneut filtriert, am Rotationsverdampfer eingeengt und bei 60°C im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute von I betrug 7,26 g (87%).

3.1.4. Poly(dialkynylsilylen-co-methylene) II–V

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer werden unter Schutzgas (Argon) 50 ml abs. Diethylether und 5,8 g (239 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt. Unter Eiskühlung und starkem Rühren wird eine Lösung aus 27,2 g (250 mmol) Ethylbromid in 40 ml abs. Diethylether zugetropft. Die Nachreaktionszeit beträgt 5 Std bei Raumtemperatur. Zu der siedenden Grignard-Lösung werden anschließend in einem 10–25%igem Überschuß die entsprechenden 1-Alkine zugegeben (17,8 g (261 mmol) 1-Pentin, 22,9 g (279 mmol) 1-Hexin, 28,6 g (297 mmol) 1-Heptin, 26,89 (262 mmol) Phenylethin). Die Reaktionslösung wird weitere 6 Std unter Rückfluß belassen.

Innerhalb von 45 Min wird eine Lösung von 10 g Poly(dichlorsilylen-co-methylen) in 100 ml abs. Diethylether unter Eiskühlung und Rühren zugegeben und 1 Std umgesetzt. Nach Zusetzung weiterer 300 ml abs. Diethylethers wird 4 Std unter Rückfluß erhitzt.

Die Reaktionslösung wird in 700 ml einer wäßrigen, eisgekühlten HCl-Lösung überführt, die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der verbleibende Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, und nochmals filtriert. Anschließend wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt und das isolierte Produkt bei 60°C im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeuten betragen: II: 11,63 g (76,6%), III: 12,42 g (71,3%), IV: 14,29 g (72,7%), V: 17,93 g (87,6%).

3.2. Keramische Ausbeuten

500 mg des Produktes werden in einem Keramikschieffchen im Pyrolyseofen unter Argon mit einer Aufheizrate von 2°C min⁻¹ auf 1000°C gebracht. Bei den Temperaturstufen 250, 400, 600, 800 und 900°C werden Haltezeiten von 45 Min eingelegt, bei 1000°C schließlich beträgt die Verweilzeit 90 Min. Die Verweilzeit bei 1700°C beträgt ebenfalls 90 Min und die Aufheizrate von 1000°C auf 1700°C 2°C min⁻¹.

Die keramische Ausbeute wird nach $G_{Py} \times 100\% / G_{PC} = A\%$ (mit G_{Py} = Gewicht des Pyrolyserückstands, G_{PC} = Einwaage des Polycarbosilans, $A\%$ = keramische Ausbeute) bestimmt.

Dank

Die Arbeit wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] V.V. Korshak, A.M. Sladkov und L.K. Luneva, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk.*, (1962) 728.
- [2] General Electric Co., *Neth. Pat. Appl.* 287, 353 (1965) (*Chem. Abstr.*, 64, 6848f).
- [3] L.K. Luneva, A.M. Sladkov und V.V. Korshak, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 9 (1967) 910.
- [4] I.W. Shim und W.M. Risen, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 171.
- [5] R. Bortolin, B. Parbhoo und S.S.D. Brown, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 1079.
- [6] D. Seyferth, G.H. Wiseman, Y-F. Yu, T.S. Targos, C.A. Sobon, T.G. Wood und G.E. Koppetsch, in J.Y. Corey, E.R. Corey und P.P. Gaspar (eds.), *Silicon Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, UK, Ch. 38 (1988) p. 415.
- [7] D. Seyferth, M. Zeldin, K.J. Wynne and H.R. Allcock (eds.), *Inorganic and Organometallic Polymers: Macromolecules Containing Silicon, Phosphorus and Other Inorganic Elements*, ACS Symposium Ser. 360, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1988 p. 21.
- [8] M. Ishikawa, Y. Hasegawa, T. Hatano und A. Kunai, *Organometallics*, 8 (1989) 2741.

- [9] J. Oshita, D. Kanaya, M. Ishikawa und T.J. Yamanaka, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) C 18.
- [10] R. Bortolin, S.S.D. Brown und B. Parbhoo, *Macromolecules*, 23 (1990) 2465.
- [11] T. Iwahara, S.H. Hayase und R. West, *Macromolecules*, 23 (1990) 1298.
- [12] S. Ijadi-Maghsoodi, Y. Pang und T.J. Barton, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 28 (1990) 955.
- [13] R.J.P. Corriu, C. Gue'rin, B. Henner und A. Jean, *Chem. Mat.*, 2 (1990) 351.
- [14] S. Ijadi-Maghsoodi und T.J. Barton, *Macromolecules*, 23 (1990) 4485.
- [15] M. Ishikawa, Y. Hasegawa, A. Kunai und T. Yamanaka, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) C57.
- [16] R. West, S. Hayase und T. Iwahara, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1 (4) (1991) 545.
- [17] J.L. Bre'fort, R.J.P. Corriu, P. Gerbier, C. Gue'rin, B. Henner, A. Jean, T. Kuhlmann, F. Garnier und A. Yassar, *Organometallics*, 11 (1992) 2500.
- [18] M. Ishikawa, T. Hatano, Y. Hasegawa, T. Horio, A. Kunai, A. Miyai, T. Ishida, T. Tsukihara und T. Yamanaka, *Organometallics*, 11 (4) (1992) 1604.
- [19] S-M. Jo, W-S. Lee und H-S. Lyu, *Polym. Bull. (Berlin)*, 30(6) (1993) 621.
- [20] R.J.P. Corriu, P. Gerbier, C. Gue'rin und B. Henner, *Organomet. Chem.*, 449 (1993) 111.
- [21] R.J.P. Corriu, N. Devylder, C. Gue'rin, B. Henner und J. Alain, *Organometallics*, 13 (8) (1994) 3194.
- [22] M.C. Fang, A. Watanabe und M. Matsuda, *Chem. Lett.*, 1 (1994) 13.
- [23] R.J.P. Corriu, W.E. Douglas, Z. Yang, Y. Karakus, G.H. Cross und D. Bloor, *J. Organomet. Chem.*, 455 (1993) 69.
- [24] H. Yamashita, M. Catellani und M. Tanaka, *Chem. Lett.*, 2 (1991) 241.
- [25] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) C1; *J. Organomet. Chem.*, 469 (1994) C1.
- [26] W. Uhlig, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 985.
- [27] K.J. Thorne, S.E. Johnson, H. Zheng, J.D. Mackenzie und M.F. Hawthorne, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 110.
- [28] W. Habel, L. Mayer und P. Sartori, *EP 0 400 465* (5.12.1990).
- [29] W. Habel, L. Mayer und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, 115 (1991) 301.
- [30] P. Sartori, W. Habel und A. Oelschläger, *J. Organomet. Chem.*, 486 (1995) 267.
- [31] B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *EP 0 375 994* (4.7.1990) (*Chem. Abstr.*, 114, 63022b).
- [32] B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, 114 (1990) 367.
- [33] *Methoden der organischen Chemie*, Houben Weyl Bd. XIII/2a, Metallorganische Verbindungen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
- [34] H.O. Kalinowsky, S. Berger und S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- [35] P. Sartori, W. Habel und A. Oelschläger, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 47.
- [36] F. Ehrenberger, *Quantitative organische Elementaranalyse*, VCH, Weinheim, 1991.