

Zur Darstellung von Organosiliciumpolymeren mit $(-\text{SiH}_2-)_n$ -Gruppen

Synthesis of Organosilicon Polymers Containing $(-\text{SiH}_2-)_n$ -Units

Wolfram Uhlig

Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Zürich, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Z. Naturforsch. **54b**, 270–277 (1999); eingegangen am 5. November 1998

Poly(silylenemethylene)s, Poly(silyleneethyne)s, Poly(silylenephenylene)s, Silyltriflates

Organosilicon polymers containing (SiH_2) or $(\text{SiH}_2)_2$ units have been prepared via silyltriflate intermediates. Two methods of the formation of silicon-hydrogen bonds are described. Polysilaethylene $[\text{SiH}_2-\text{CH}_2-]_n$ has been prepared by ring-opening polymerization of tetraphenyl-1,3-disilacyclobutane followed by a protodesilylation reaction with triflic acid and reduction with LiAlH_4 . The reaction of $\text{H}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ or $(\text{TfO})\text{H}_2\text{Si}-\text{SiH}_2(\text{OTf})$ with organolithium or organomagnesium compounds gave poly(silyleneethyne)s $[(\text{SiH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}]_n$ and poly(silylenephenylene)s $[(\text{SiH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$. These polymers may serve as suitable precursors for ceramic materials. The TGA studies gave remarkably high ceramic yields. NMR measurements (^{29}Si , ^{13}C , ^1H) indicate an regular alternating arrangement of silicon atoms and organic groups in the polymer backbone.

Einleitung

Organosiliciumpolymere, die den sogenannten „Anorganisch-Organischen Polymeren“ zugeordnet werden [1], haben in den letzten Jahren zunehmendes Interesse als organische Precursoren zur Herstellung siliciumhaltiger Keramiken gefunden [2–8]. An ein ideales präke-ramisches Polymer werden eine Reihe von Anforderungen gestellt. Neben einem hohen Molekulargewicht soll es Ring- oder Käfigstrukturen enthalten (Netzwerk-Polymere), um die Eliminierung flüchtiger Fragmente während der Pyrolyse zu minimieren [6]. Eine weitere Anforderung ist ein möglichst geringer Kohlenstoffgehalt, um die Produktion eines unerwünschten Kohlenstoffüberschusses bei der Pyrolyse zu verhindern. Polymere, die SiH_2 -Gruppen enthalten, sollten diese Anforderungen erfüllen. Die Abspaltung von Wasserstoff bei relativ niedrigen Pyrolysetemperaturen führt zu Netzwerken, die einer thermische Depolymerisation widerstehen. Dieser konzeptionelle Ansatz wurde durch Arbeiten von Interrante [9–11] bestätigt, der das thermische Verhalten von hochmolekularem, linearen Polysilaethylen $[\text{SiH}_2-\text{CH}_2-]_n$ untersuchte. Dabei wurde eine Ausbeute von 87%

(theor.: 90%) SiC in hoher Reinheit beobachtet. Der synthetische Zugang zu diesem Polymer ist jedoch sehr aufwendig. Neben der thermolytischen Zersetzung unterliegen SiH_2 -haltige Verbindungen auch der katalytischen Dehydrogenierung [12–14] oder Desilanierung [15] durch Übergangsmetallkomplexe. Dabei entstehen neue siliciumorganische Netzwerke.

Trotz dieses interessanten Anwendungsspektrums sind die Kenntnisse über die Synthese von Organosiliciumpolymeren, die SiH_2 -Einheiten enthalten, begrenzt. Unser Interesse richtete sich deshalb darauf, neue Wege zu Polysilaethylen sowie zu anderen SiH_2 -haltigen Polymeren zu finden. Dazu nutzten wir unsere Erfahrungen bei der Modifizierung von Organosilicon-Polymeren über Silyltriflat-Intermediate [16–21].

Ergebnisse und Diskussion

Grundsätzlich lassen sich Polymere mit SiH_2 -Gruppen nach folgenden zwei Methoden synthetisieren:

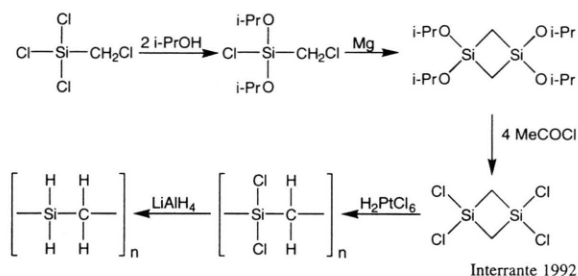
(a) Modifizierung einer fertigen Polymerkette, z.B. Reduktion chlorierter Derivate mit Lithiumaluminiumhydrid;

(b) Kettenaufbau durch Polykondensation (reduktive Kopplung) aus SiH_2 -haltigen Bausteinen.

Der von Interrante beschrittene Weg zur Darstellung von Polysilaethylen beruht auf der Me-

* Reprint requests to Dr. W. Uhlig.

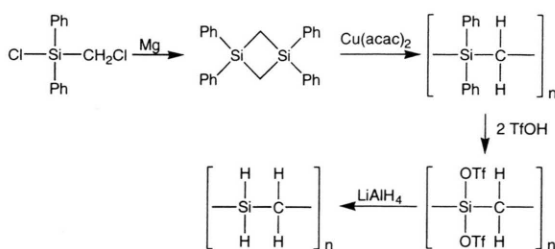
thode (a) [10]. Aufgrund des aufwendigen synthetischen Zugangs (Schema 1) liegt die Gesamtausbeute nur bei 10%. Diese verbessert sich auch nicht, wenn man 1,1,3,3-Tetrachloro-1,3-disilacyclobutan nicht in Lösung, sondern entsprechend der pyrolytischen Verfahren nach Fritz [22] bzw. Auner und Grobe [23] herstellt. Andererseits ist das Verfahren der Ringöffnungspolymerisation der einzige Weg zu einem hochmolekularen, regelmäßig aufgebauten Polysilylenmethylen. Andere Methoden, wie die reduktive Kopplung von Dichlorsilanen und Dibrommethan mittels Alkalimetallen [24, 25] oder auch der Yajima-Prozess (thermische Umlagerung von Polydimethylsilan) [7] führen zu irregulär vernetzten Polymeren, die außerdem deutlich geringere Molmassen aufweisen.



Schema 1.

Unser Konzept richtete sich daher darauf, ein phenyliertes 1,3-Disilacyclobutan zu polymerisieren [26]. Von dem so erhaltenen Poly(diphenylsilylenmethylen) wurden anschließend in einer Eintopfreaktion mit Trifluormethansulfonsäure ($\text{TrOH} = \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) die Phenylgruppen abgespalten und das Silyltriflat-Intermediat ($\delta^{29}\text{Si} = +10,8$) mit Lithiumaluminiumhydrid zum Polysilaethylen **1** reduziert.

Das phenylierte Ausgangspolymer ist in organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Mit steigendem Zusatz der Säure löst es sich jedoch in Toluol auf. Um eine hohe Reinheit des Produktes zu garantieren, ist es außerdem wichtig, daß das Reduktionsmittel langsam und portionsweise zugesetzt wird. Dadurch liegt es immer im Unterschuß vor und ein möglicher reduktiver Angriff am Triflat-Ion wird verhindert. Bezogen auf das eingesetzte (Chlormethyl)chlorsilan beträgt die Gesamtausbeute 47% (Schema 2).



Schema 2.

1 wird als hochviskoses Polymer isoliert, welches in Aromaten und chlorierten Kohlenwasserstoffen gut löslich ist. Das protonenentkoppelte ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abb. 1) zeigt nur ein relativ schmales Signal, welches eine reguläre, alternierende Anordnung der Silicium- und Kohlenstoffatome in linearer Struktur beweist. Die Detektion von Endgruppen der Kette gelingt allerdings nicht. Dies ist bei einem Verhältnis der geminalen zu den terminalen Si-Atomen von über 100 nicht unerwartet. Da **1** ein für Poly(silylenmethylen) relativ hohes Molgewicht aufweist ($M_w = 37000$; PD: 2,8), ist das Polymer ein geeigneter Precursor für Siliciumcarbid. Dies zeigt die TGA-Analyse (Abb. 2). Bei 100°C beginnt die zur Vernetzung führende Wasserstoffeliminierung. Oberhalb von 550°C wird kein weiterer Masseverlust beobachtet. Die keramische Ausbeute beträgt 84%. Das Ergebnis wird dabei mit dem Thermolyseverhalten des linearen Poly(dimethylsilylenmethylen), welches keinen keramischen Rückstand liefert, verglichen. Im Gegensatz zu **1** kann das methylierte Polymer nicht bei relativ tiefen Temperaturen vernetzen und wird daher zwischen 400 und 600°C vollständig zu flüchtigen Oligomeren abgebaut [20]. Dieser Vergleich zeigt deutlich, daß eine Netzwerkstruktur für eine hohe keramische Ausbeute unerlässlich ist. Polysilaethylen **1** unterliegt offensichtlich der thermoinduzierten Vernetzung vor einer möglichen Kettenspaltung. Der Mechanismus dieses Vernetzungsprozesses sollte ähnlich dem der thermischen Zersetzung von Methylsilanen ($\text{Me}_n\text{SiH}_{4-n}$, $n = 1, 2$) verlaufen. In diesem Falle führt eine 1,1- H_2 -Eliminierung zu Silylenintermediaten ($=\text{Si}:$) [27–30]. Von diesen hochreaktiven Species ist bekannt, daß sie leicht in Si–H-Bindungen insertieren [31]. Somit ist im Falle der Polymere eine Vernetzung als Folge derartiger Inser-

tionen von Silylenspecies in Si–H-Bindungen der Kette zu erwarten.

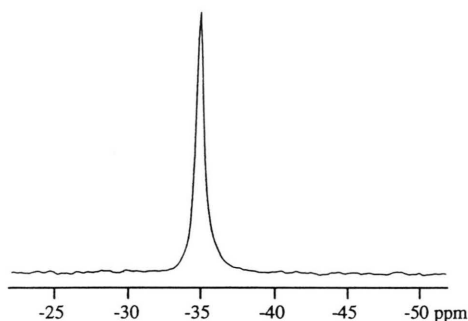


Abb. 1. ^{29}Si -NMR-Spektrum von Polysilaethylen **1** in Chloroform.

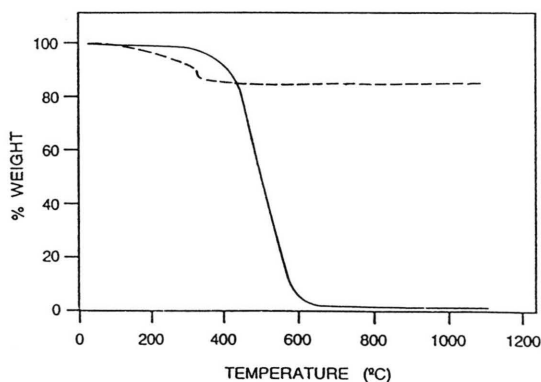
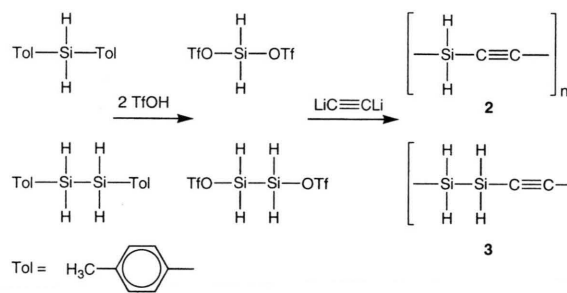


Abb. 2. Vergleichende TGA-Messung von $[\text{SiH}_2-\text{CH}_2-]_n$ **1** (---) und $[\text{SiMe}_2-\text{CH}_2-]_n$ (—).

Da sich Poly(silylenalkine) ähnlich wie Poly(silylenmethylene) als präkeramische Polymere eignen [32], untersuchten wir auch synthetische Zugänge zu SiH_2 -Derivaten dieses Polymertyps. Poly(silylenalkine) werden in der Regel durch Umsetzung von $\text{LiC}\equiv\text{CLi}$ mit Diorganodichlorsilanen hergestellt. Daher empfiehlt sich in diesem Fall die oben als Methode (b) bezeichnete Synthesever variante. Als SiH_2 -haltige Synthesebausteine verwendeten wir Silyltriflate. Diese haben gegenüber den analogen Chlorsilanen mehrere Vorteile. Sie sind aus Phenylsilanen oder *para*-Tolylsilanen leicht herstellbar und reagieren bei tiefen Temperaturen schneller mit den Lithiumorganylen, wobei keine dem Metall-Halogen austausch analogen Prozesse beobachtet werden. Dazu kommt die bessere Handhabbarkeit der Silyltriflate. Während H_2SiCl_2 bei Raumtemperatur als ätzendes und

korrosiv wirkendes Gas vorliegt (Kp.: 8°C), wird $\text{H}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ ($\delta^{29}\text{Si} = -30,4$; $^1J(\text{SiH}) = 305$ Hz) aus *para*-Tol $_{2\text{SiH}_2}$ als Flüssigkeit in Lösung quantitativ erhalten und kann ohne Reinigungsoperationen weiter umgesetzt werden. Ähnlich ist die Situation bei den Disilanen. $\text{ClH}_2\text{Si}-\text{SiH}_2\text{Cl}$ unterliegt schon bei Raumtemperatur leicht Äquilibrierungsprozessen, während $(\text{TfO})\text{H}_2\text{Si}-\text{SiH}_2(\text{OTf})$ ($\delta^{29}\text{Si} = -28,2$ ppm; $^1J(\text{SiH}) = 273$ Hz) in Lösung stabil ist. Dieses Disilan wurde daher auch von Schmidbaur [33,34] zur Darstellung verschiedener Moleküle mit Si_2H_4 -Einheiten eingesetzt. Die Nutzung der *para*-Tolylsilane als Ausgangsverbindungen ist dadurch begründet, daß sie bei Raumtemperatur noch schneller als Phenylsilane quantitativ mit Trifluormethansulfonsäure reagieren. Die Polykondensationen der Silylbis(triflate) mit $\text{LiC}\equiv\text{CLi}$, welches intermediär aus Trichlorethylen und Lithiumbutyl erhalten wird, sind in Schema 3 zusammengefaßt. Um zu verhindern, daß nach der Hydrolyse des Reaktionsproduktes Si–OH- oder Si–O–Si-Bindungen auftreten, wird die Organometallverbindung in geringen Überschuß eingesetzt. Als Endgruppen sind dann $\text{SiC}\equiv\text{CH}$ -Einheiten zu erwarten. Deren Protonen lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta^1\text{H} = 2,61$ ppm) auch nachweisen.



Schema 3.

Beide Polymere fallen als hochviskose Öle an, die in Aromaten und chlorierten Kohlenwasserstoffen gut löslich sind. GPC-Messungen ergaben eine monomodale Molekulargewichtsverteilung (**2**: $M_w = 9200$; PD: 2,4; **3**: $M_w = 11500$; PD: 2,6 gegenüber Polystyrolstandards). Die reguläre Struktur wird wiederum durch die ^{29}Si -NMR-Spektren belegt, die jeweils nur ein relativ schmales Signal zeigen (Abb. 3). Bei beiden Polymeren beobachtet man bei TGA-Untersuchungen einen Masseverlust von nur 12% (**2**) bzw. 15% (**3**). Die-

ser erfolgt zwischen 100 und 400 °C und ist ebenfalls hauptsächlich einer Wasserstoffeliminierung zuzuschreiben. In Abb. 4 wird das thermische Verhalten von $[(\text{SiH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}]_n$ **3** mit dem der analogen methylierten Verbindung $[(\text{SiMe}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}]_n$, die einen Masseverlust von 46% aufweist [32], verglichen. Außerdem läßt sich im IR-Spektrum von **3** zeigen, daß nach fünfzehnminütigem Erhitzen auf 500 °C die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung ($\nu = 2039 \text{ cm}^{-1}$) vollständig verschwunden ist und durch eine neue $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung bei 1611 cm^{-1} ersetzt wird, in Übereinstimmung mit Arbeiten von Corriu [35] und Barton [36], die bei Poly(dimethylsilylenalkinen) eine thermische Vernetzung unter Aufspaltung der Dreifachbindungen beobachteten.

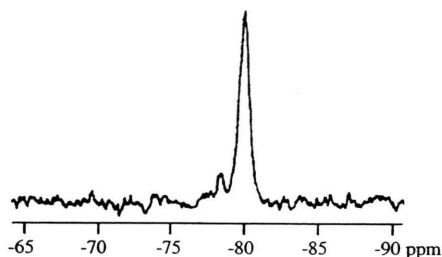


Abb. 3. ^{29}Si -NMR-Spektrum von Poly(silylenethin) **2** in Chloroform.

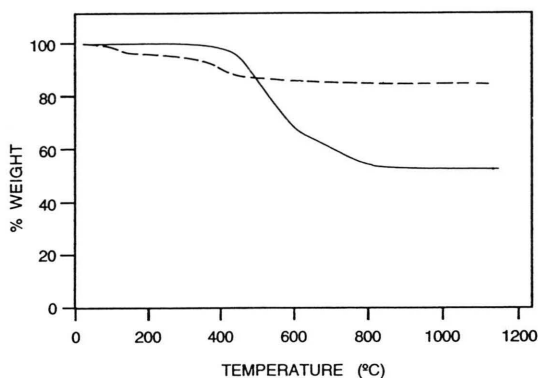
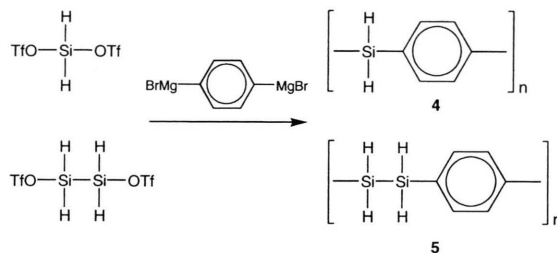


Abb. 4. Vergleichende TGA-Messung von $[(\text{SiH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}]_n$ **3** (----) und $[(\text{SiMe}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}]_n$ (—).

Da Poly(silylenphenylene) analog zu den Poly(silylenalkinen) durch Polykondensation von 1,4-Di(bromomagnesium)benzol mit geeigneten Chlorsilanen oder Silyltriflaten hergestellt werden können [37–41], übertragen wir das Syntheseprinzip auch auf diese Substanzklasse. Durch Umsetzung der Grignardverbindung mit $\text{H}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ be-

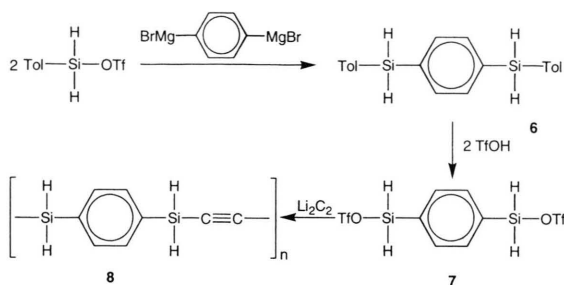
ziehungsweise $(\text{TfO})\text{H}_2\text{Si}-\text{SiH}_2(\text{OTf})$ entstehen die SiH_2 -haltigen Poly(silylenphenylene) **4** und **5** entsprechend Schema 4.



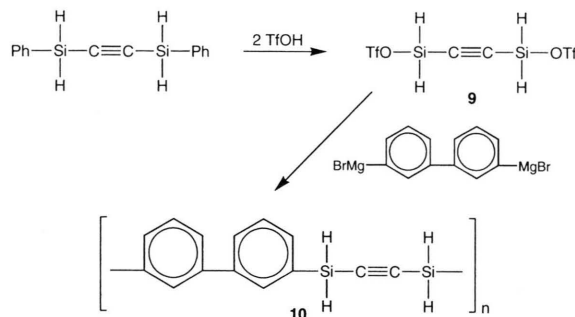
Schema 4.

Variiert man die Synthesebausteine in geeigneter Weise, so werden außerdem regelmäßig aufgebaute Copolymere zugänglich. Dies soll am Beispiel eines Polymers **8** gezeigt werden, in welchem die SiH_2 -Gruppen alternierend über Ethinyl- und Phenylenbrücken verknüpft sind. Die Triflat-Komponente wird dabei stufenweise aufgebaut. Zunächst erhält man aus *para*-Tolylchlorsilan und 1,4-Dibromomagnesiumbenzol das tolylsubstituierte 1,4-Disilylbenzol **6**, aus welchem anschließend mit Trifluormethansulfonsäure die Tolylgruppen abgespalten werden. Das intermediäre Triflatderivat **7** kann in der Folge mit $\text{LiC}\equiv\text{CLi}$ zum Copolymer **8** kondensiert werden (Schema 5). Ein weiterer leicht zugänglicher Synthesebaustein für Copolymere ist das erstmals von Schmidbauer [42] beschriebene Bis[(trifluormethylsulfonyl)silyl]acetylen **9**. Schema 6 zeigt die Polykondensation mit 3,3'-Bis(bromomagnesium)biphenyl zum Copolymer **10**. Die zwei hier aufgeführten Synthesen zeigen nur beispielhaft das Synthesepotential für (SiH_2) -haltige Copolymere. In früheren Arbeiten [43] haben wir bereits darüber berichtet, daß α,ω -Bis(silyltriflate) mit zahlreichen Dinucleophilen polykondensiert werden können.

Die Poly(silylenphenylene) **4** und **5** sowie die Copolymere **8** und **10** fallen als gelbe Feststoffe an, die in Aromaten sowie chlorierten Kohlenwasserstoffen gut löslich sind. Die Molmassen M_w der hydrolysestabilen, linearen Derivate wurden mittels GPC bestimmt und liegen im Bereich zwischen 12000 und 18000 g/mol ($M_w : M_n = 2,1-3,1$). Diese Werte sind jedoch an die exakte Einhaltung der Stöchiometrie (Gehaltsbestimmung der Grignardlösung) bei der Polykondensation gebunden. Die Verbindungen wurden mittels ^1H -, ^{13}C - und



Schema 5.



Schema 6.

^{29}Si -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Jeweils ein schmales Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum belegt wiederum den regulären Aufbau der Polymerketten. Über die TGA-Untersuchungen der Poly(silylphenylene) wird an anderer Stelle berichtet [41].

Schlußfolgerungen

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß Organosilicumpolymere mit regelmäßiger Struktur, die SiH_2 -Einheiten enthalten, über Triflatzwischenstufen hergestellt werden können. Die Untersuchungen der thermischen Eigenschaften der Polymere durch TGA zeigen, daß die dehydrierende Vernetzung der Polymere bei relativ niedriger Temperatur den Masseverlust bei der pyrolytischen Zersetzung drastisch senken. Die hier vorgestellten Synthesemethoden sind für technische Anwendungen vermutlich zu teuer. Der entscheidende Vorteil besteht jedoch darin, daß eine relativ große Anzahl unterschiedlich strukturierter Polymere mit verhältnismäßig geringem Aufwand für materialwissenschaftliche Untersuchungen hergestellt werden kann.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Schutzgas ausgeführt. Die Trifluormethansulfonsäure sollte vor der Verwendung unter Argon destilliert werden. Einzelheiten zur Reinigung sind in [44] (Kapitel 7) dargelegt. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ist stark hygroskopisch. Spuren von Wasser in der Säure haben immer unerwünschte Siloxanbildung als Nebenreaktion zur Folge. Die Säure ist mit den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht mischbar oder zersetzt diese. Sie mischt sich jedoch mit Diethylether. Diese Mischung ist im Rahmen der angegebenen Reaktionszeiten hinreichend stabil. Durch Verwendung dieser Mischung wird die Säurekonzentration am Reaktionsort gegenüber dem Einsatz der reinen Säure stark vermindert. Nebenreaktionen können dadurch unterdrückt werden.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät AC-250 der Firma Bruker gemessen. Mit Ausnahme der triflatsubstituierten Verbindungen wurden die ^{29}Si -NMR-Spektren unter Zusatz des Relaxationsreagenzes $\text{Cr}(\text{acac})_3$ aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen triflat-substituierter Siliciumatome schwanken in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen bis zu 3 ppm. Die Molmassen wurden in Toluol mittels GPC bestimmt (bezogen auf Polystyrolstandard).

Silyltriflate sollten nicht längere Zeit in THF gehandhabt werden, da sie in diesem Lösungsmittel als Polymerisationsinitiatoren wirken können [45]. Umsetzungen mit Grignardlösungen in THF sind jedoch durchführbar, da die Silyltriflate sehr schnell mit der Organometallverbindung abreagieren.

Die Ausgangsverbindungen $\text{BrMg}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{MgBr}$ [46], $\text{BrMg}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{MgBr}$ [47], $[\text{Ph}_2\text{SiCH}_2]_2$ [23,26] und $\text{LiC}\equiv\text{CLi}$ [32] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

Synthese von Polysilaethylen 1

Zu einer Lösung von 3,9 g (0,01 mol) $[\text{Ph}_2\text{SiCH}_2]_2$ in 100 ml Xylol gibt man 0,1 mmol $\text{Cu}(\text{acac})_2$ und erhitzt die Mischung auf 140°C . Bei dieser Temperatur wird die homogene Mischung 24 h gerührt. Beim Abkühlen fällt das Polymer aus und wird abfiltriert. Zur Entfernung von verbliebenem Monomer und Resten des Katalysators wird der Rückstand in THF aufgeköcht. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum verbleibt $[\text{Ph}_2\text{SiCH}_2]_n$ als gelber Feststoff.

Zur weiteren Funktionalisierung werden 1,95 g (0,01 mol) $[\text{Ph}_2\text{SiCH}_2]_n$ in 200 ml Toluol suspendiert. Bei 0°C tropft man eine Lösung von 3 g

(0,02 mol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in 50 ml Diethylether innerhalb von 10 min zu. Im Laufe der Zugabe löst sich der Niederschlag auf. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei R.T. gerührt. Anschließend fügt man bei 0°C portionsweise 0,37 g (0,01 mol) LiAlH_4 zu, rührt 30 min nach und hydrolysiert das Reaktionsgemisch. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **1** resultiert als hochviskoses Öl.

1 (vgl. [10]): Ausb.: 1,71 g (88%, bezogen auf $[\text{Ph}_2\text{SiCH}_2]_n$); $\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): -0,14 (CH_2), +4,05 (SiH_2); $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl_3): -8,5 (CH_2); $\delta^{29}\text{Si}$ (CDCl_3): -35,1; M_w : 37000; M_n : 2,8.

$\text{C}_1\text{H}_4\text{Si}_1$ (44,13)

Ber. C 27,22 H 9,14%,

Gef. C 27,03 H 9,36%.

Synthese der Poly(silylenalkine) **2** und **3**

0,06 mol Lithiumbutyl (1,6 molar in Hexan) werden in 200 ml eines Ether/THF-Gemisches (1:1) vorgelegt. Bei -78°C werden 2,62 g (0,02 mol) Trichlorethylen in 40 ml Ether innerhalb von 10 min zugetropft. Man erwärmt auf R.T. und läßt 2 h nachrühren. Während dieser Zeit fällt LiCl als weißer Niederschlag aus. Die Mischung wird erneut auf -40°C gekühlt und tropfenweise mit 6,6 g (0,02 mol) $\text{H}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ bzw. 7,2 g (0,02 mol) $[(\text{H}_2\text{Si}(\text{OTf}))_2]$ in 100 ml Ether versetzt. Danach wird auf R.T. erwärmt und noch 2 h gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 400 ml Toluol suspendiert. Man trennt die ausgefallenen Lithiumsalze ab. Nach Einengen des Filtrats im Vakuum resultieren **2** und **3** als gelbe, viskose Öle.

2: Ausb.: 0,8 g (74%); $\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 2,61 (terminale $\equiv\text{CH}$ -Gruppen), 4,16 (SiH); $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl_3): 111,2; $\delta^{29}\text{Si}$ (CDCl_3): -80,1; IR(cm^{-1}): $\nu(\text{SiH})$: 2157, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2039; M_w : 9200; M_n : 2,4.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{Si}$ (54,12)

Ber. C 44,38 H 3,72%,

Gef. C 44,09 H 3,81%.

3: Ausb.: 1,1 g (65%); $\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 2,63 (terminale $\equiv\text{CH}$ -Gruppen) 3,93 (SiH); $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl_3): 110,0; $\delta^{29}\text{Si}$ (CDCl_3): -76,8; IR(cm^{-1}): $\nu(\text{SiH})$: 2152, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2036; M_w : 11500; M_n : 2,6.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}_2$ (84,22)

Ber. C 28,52 H 4,79%,

Gef. C 28,78 H 4,69%.

Synthese der Poly(silylenphenylene) **4** und **5**

Zu einer frisch bereiteten und titrierten Lösung von 0,02 mol 1,4-Di(bromomagnesium)benzol tropft man bei -30°C eine Lösung von 0,02 mol $\text{H}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ bzw. 0,02 mol $[(\text{H}_2\text{Si}(\text{OTf}))_2]$ in 50 ml Ether. Bei R.T. wird 2 h nachgerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert den Rückstand mit 250 ml Toluol. Anschließend wird von den ausgefallenen Magnesiumsalzen abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels resultieren **4** und **5** als hellgelbe Feststoffe.

4 (vgl. [48]): Fp.: $89-97^\circ\text{C}$; Ausb.: 1,85 g (87%); $\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 4,85 (SiH), 7,62 (Ph); $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl_3): 133,6, 136,0 (Ph); $\delta^{29}\text{Si}$ (CDCl_3): -41,8; M_w : 12500; M_n : 3,1.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Si}$ (106,20)

Ber. C 67,86 H 5,69%,

Gef. C 68,07 H 5,80%.

5: Fp.: $85-96^\circ\text{C}$; Ausb.: 2,25 g (83%); $\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 4,51 (SiH), 7,58 (Ph); $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl_3): 133,0, 135,2 (Ph); $\delta^{29}\text{Si}$ (CDCl_3): -61,5; M_w : 14300; M_n : 2,8.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{Si}_2$ (136,3)

Ber. C 52,87 H 5,92%,

Gef. C 53,17 H 5,78%.

Synthese von 1,4-Di(para-tolylsilyl)benzol **6**

Zu einer frisch bereiteten Lösung von 0,01 mol 1,4-Di(bromomagnesium)benzol tropft man bei 0°C innerhalb von 30 min eine Lösung von 0,02 mol $(\text{tol})\text{SiH}_2(\text{OTf})$ in 100 ml Ether. Man rührt noch 2 h bei R.T. Dann wird das Lösungsmittel abgedampft und durch 200 ml Toluol ersetzt. Das dabei ausfallende Magnesiumsalz wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand fraktioniert.

6: Kp.: $102-105^\circ\text{C}/0,01$ Torr. Ausb.: 2,4 g (75%); $\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 2,48 (MeC_6H_5), 5,05 (SiH), 7,07–7,92 (Ph); $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl_3): 23,8 (MeC_6H_5), 127,5–140,5 (Ph); $\delta^{29}\text{Si}$ (CDCl_3): -39,6, J(SiH): 199 Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Si}_2$ (320,58)

Ber. C 74,93 H 7,55%,

Gef. C 75,16 H 7,66%.

Synthese des Copolymers **8**

Eine Lösung von 0,02 mol **6** in 100 ml Toluol wird bei -30°C mit einer Lösung von 0,04 mol $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in 100 ml Ether versetzt. Anschließend wird bei R.T. 2 h nachgerührt und die Vollständigkeit der Umsetzung zu **7** NMR-spektroskopisch

überprüft ($\delta^{29}\text{Si} = -15,4$ ppm, vgl. [42,49]). Diese Lösung tropft man bei -40°C zu einer frisch bereiteten Lösung von $0,02$ mol Li_2C_2 . Danach wird auf R.T. erwärmt und noch 2 h gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 250 ml Toluol suspendiert. Man trennt die ausgefallenen Lithiumsalze ab. Nach Einengen des Filtrats im Vakuum resultiert **8** als gelber Feststoff.

8: Fp. $65-74^\circ\text{C}$; Ausb.: $2,7$ g (84%); $\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): $4,36$ (SiH), $7,66$ (Ph); $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl_3): $111,6$ ($\text{C}\equiv\text{C}$), $134,0$, $136,8$ (Ph); $\delta^{29}\text{Si}$ (CDCl_3): $-58,0$; IR(cm^{-1}): $\nu(\text{SiH})$: 2148 , $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2041 ; M_w : 17800 ; M_n : $2,9$.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Si}_2$ (160,32)

Ber. C 59,93 H 5,03%,

Gef. C 59,73 H 4,99%.

Synthese des Copolymers **10**

Eine Lösung von $0,02$ mol **9** [42] ($\delta^{29}\text{Si} = -40,8$ ppm) in 100 ml Toluol wird bei -40°C zu einer frisch bereiteten Lösung von $\text{BrMg}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-$

MgBr getropft. Danach wird auf R.T. erwärmt und noch 2 h gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 250 ml Toluol suspendiert. Man trennt das ausgefallene Magnesiumsalz ab. Nach Einengen des Filtrats im Vakuum resultiert **10** als gelber Feststoff.

10: Fp: $>100^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausb.: $3,7$ g (78%); $\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): $4,41$ (SiH), $6,9-7,8$ (Ph); $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl_3): $110,6$ ($\text{C}\equiv\text{C}$), $127,0-141,5$ (Ph); $\delta^{29}\text{Si}$ (CDCl_3): $-61,3$; IR(cm^{-1}): $\nu(\text{SiH})$: 2143 , $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2033 ; M_w : 15000 ; M_n : $2,1$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Si}_2$ (236,42)

Ber. C 71,13 H 5,12%,

Gef. C 70,92 H 5,29%.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Schweizer Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften unterstützt. Der Autor dankt weiterhin Herrn Prof. R. Nesper für fördernde Unterstützung sowie der Wacker Chemie GmbH (Burghausen) für Chemikalienspenden.

- [1] H. R. Allcock, Adv. Mater. **6**, 106 (1994).
- [2] R. West, in L. L. Hench, D. R. Ulrich (eds): Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Vol. 1, S. 235, Wiley Interscience, New York (1984).
- [3] R. A. Sinclair, in L. L. Hench, D. R. Ulrich (eds): Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Vol. 1, S. 256, Wiley Interscience, New York (1984).
- [4] W. P. Weber, Trends Polym. Sci. **1**, 356 (1993).
- [5] P. Sartori, W. Habel, B. Van Aefferden, L. Mayer, Chem. Ind. **113**, 54 (1990).
- [6] M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunoguès, Chem. Rev. **95**, 1443 (1995).
- [7] S. Yajima, Am. Ceram. Soc. Bull. **62**, 893 (1983).
- [8] D. Seyferth, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. **360**, 21 (1988).
- [9] H.-J. Wu, L. V. Interrante, Chem. Mater. **1**, 564 (1989).
- [10] H.-J. Wu, L. V. Interrante, Macromolecules **25**, 1840 (1992).
- [11] L. V. Interrante, Q. Liu, I. L. Rushkin, Q. Shen, J. Organomet. Chem. **521**, 1 (1996).
- [12] S. Bourg, R. J. P. Corriu, M. Enders, J. Moreau, Organometallics **14**, 564 (1995).
- [13] H. G. Woo, J. F. Walzer, T. D. Tilley, J. Am. Chem. Soc. **114**, 7047 (1992).
- [14] J. L. Huhmann, J. Y. Corey, N. P. Rath, J. Organomet. Chem. **533**, 61 (1997).
- [15] T. Sakakura, O. Kumberger, R. P. Tan, M.-P. Arthur, M. Tanaka, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1995**, 193.
- [16] W. Uhlig, Chem. Ber. **129**, 733 (1996).
- [17] C. Tretner, B. Zobel, R. Hummeltenberg, W. Uhlig, J. Organomet. Chem. **468**, 94 (1994).
- [18] W. Uhlig, Trends Organomet. Chem. **2**, 1 (1997).
- [19] W. Uhlig, Polym. Adv. Technol. **8**, 731 (1997).
- [20] W. Uhlig, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **36**, 725 (1998).
- [21] W. Uhlig, Z. Naturforsch. **52b**, 577 (1997).

- [22] G. Fritz, E. Matern, Z. Anorg. Allg. Chem. **426**, 28 (1976).
- [23] N. Auner, J. Grobe, J. Organomet. Chem. **188**, 151 (1980).
- [24] J. T. Goodwin, U. S. Patent 2,607,791, 1952; C. A. **48**, 13732 (1954).
- [25] B. van Aefferden, W. Habel, P. Sartori, Chemiker-Ztg. **114**, 367 (1990).
- [26] T. Ogawa, M. Tachikawa, N. Koshubiki, M. Marakami, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **33**, 2821 (1995).
- [27] H. E. O'Neal, M. A. Ring, Organometallics **7**, 1017 (1988).
- [28] P. S. Neudorfl, E. M. Lown, I. Safarik, A. Jodhan, O. P. Strausz, J. Am. Chem. Soc. **109**, 5780 (1987).
- [29] M. A. Ring, H. E. O'Neal, S. F. Rickborn, B. A. Sawrey, Organometallics **2**, 1891 (1983).
- [30] I. M. T. Davidson, M. A. Ring, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **76**, 1520 (1980).
- [31] D. R. Gano, M. S. Gordon, J. A. Boatz, J. Am. Chem. Soc. **113**, 6711 (1991).
- [32] S. Ijadi-Magshoody, Y. Pang, T. J. Barton, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **28**, 955 (1990).
- [33] M. Söldner, A. Schier, H. Schmidbaur, J. Organomet. Chem. **521**, 295 (1996).
- [34] M. Söldner, A. Schier, H. Schmidbaur, Inorg. Chem. **37**, 510 (1998).
- [35] J. L. Bredford, R. J. P. Corriu, Ph. Gerbier, C. Guerin, B. Henner, A. Jean, T. Kuhlmann, F. Garnier, A. Yasser, Organometallics **11**, 2500 (1992).
- [36] Y. Pang, S. Ijadi-Magshoody, T. Barton, Macromolecules **26**, 5671 (1993).
- [37] M. Ishikawa, K. Nate, in: Inorganic and Organometallic Polymers, ACS Symp. Ser. Washington, DC, **360**, 209 (1988).
- [38] J. Ohshita, A. Yamashita, T. Hiraoka, A. Shinpo, A. Kunai, M. Ishikawa, Macromolecules **30**, 1540 (1997).
- [39] M. Kira, S. Tokura, Organometallics **16**, 1100 (1997).
- [40] W. Uhlig, Helv. Chim. Acta **77**, 972 (1994).
- [41] W. Uhlig, Monatsh. Chem., im Druck.
- [42] C. Rüdinger, H. Beruda, H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. **49b**, 1348 (1994).
- [43] W. Uhlig, Organometallics **13**, 2843 (1994).
- [44] H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, Synthesis **1982**, 1.
- [45] J. S. Hrkach, K. Matyjaszewski, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **33**, 285 (1995).
- [46] R. D. Rieke, S. E. Bales, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 879.
- [47] H. Staab, F. Binnig, Chem. Ber. **100**, 293 (1967).
- [48] J. Ohshita, M. Ishii, Y. Ueno, A. Yamashita, M. Ishikawa, Macromolecules **27**, 5583 (1994).
- [49] C. Rüdinger, H. Beruda, H. Schmidbaur, Chem. Ber. **125**, 1401 (1992).