

Benzyliden- und Methylen-bis-silyltriflate als neue Synthesebausteine für Organosiliciumpolymere

Benzylidene- and Methylene-bis-silyltriflates as New Synthetic Materials for Organosilicon Polymers

W. Uhlig

Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Universitätsstraße 6, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

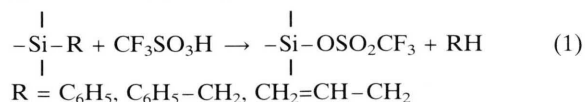
Z. Naturforsch. **49b**, 609–614 (1994); eingegangen am 17. Januar 1994

Silyltriflates, Polycarbosilanes, Protodesilylation, Disilylmethanes

The title compounds have been prepared by reaction of phenyl-, allyl- or amino-substituted disilylmethanes and disilylphenylmethanes with trifluoromethanesulfonic acid. New organosilicon oligomers and polymers are obtained in good yields and high purities from these silyltriflates and lithium acetylides, triphenylgermyllithium or diphenylsilanediol/triethylamine. In these compounds the carbosilane units are connected by alkyne or siloxane bridges. The structures have been confirmed by NMR spectroscopy (^{29}Si , ^{13}C , ^1H) and elemental analysis.

Einleitung

Silyltriflate stellen aufgrund ihrer hohen Elektrophile 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 letzter Zeit untersuchten wir umfassend die Synthese und das Reaktionsverhalten von Triflatderivaten verschiedener Klassen siliciumhaltiger Oligo- und Polymerer. So konnten neue Polysilane [9, 10], Polycarbosilane [11, 12], Polysilylenalkine [13] und Polysiloxane [14] erhalten werden. Die Silyltriflat-Derivate wurden dabei in der Regel durch Protodesilylierung [15–19] der phenyl-, benzyl- oder allylsubstituierten Organosiliciumpolymere mittels Trifluormethansulfonsäure gemäß Gl. (1) dargestellt.

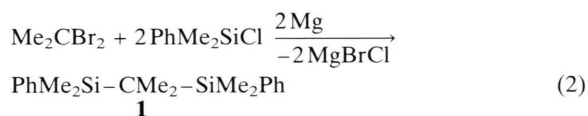


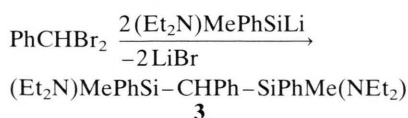
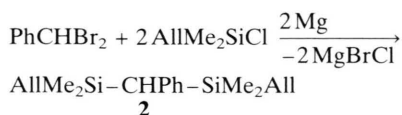
Durch Umsetzung mit Nucleophilen erhält man neue, vielfältig substituierte Oligo- und Polymere. Neben diesen Modifizierungsreaktionen am fertigen Polymer konnten wir auch zeigen, daß aus-

gehend von speziellen Bis-triflat-substituierten Siliciumbausteinen der stufenweise Aufbau von Siliciumpolymeren möglich ist. Solche bifunktionellen Derivate sind sowohl von Disilanen [20] als auch von Disilylalkinen [13] und Siloxanen [14] zugänglich. Damit ist die Möglichkeit gegeben, unterschiedliche Struktureinheiten zu kombinieren und neuartig strukturierte Oligo- und Polymere des Siliciums herzustellen. Modellhaft haben wir dieses Konzept an der Umsetzung von Diphenylsilandiol mit verschiedenen Silyltriflaten vorgestellt [21]. In der vorliegenden Arbeit soll auf Benzyliden- und Methylen-bis-silyltriflate als neue interessante Synthesebausteine eingegangen werden, die den gezielten Aufbau von Polymeren mit Carbosilaneinheiten gestatten.

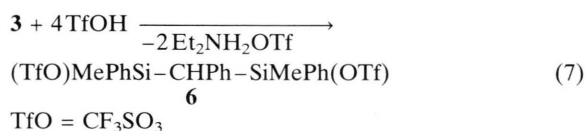
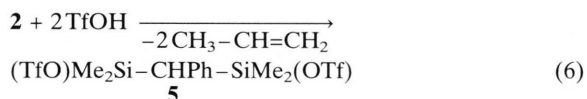
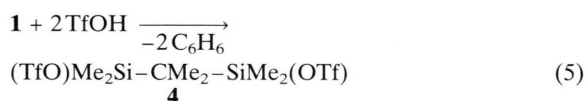
Ergebnisse und Diskussion

Die Titelverbindungen synthetisierten wir aus speziell substituierten Disilylmethanen. Die Substitutionsmuster am Silicium müssen dabei bestimmten Kriterien genügen. Bei der Umsetzung mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ soll ein Substituent an jedem Siliciumatom durch die Triflatgruppe ersetzt werden, ohne daß die Si–C–Si-Struktur gebrochen wird. Die Darstellung der Disilylmethane erfolgte nach Literaturvorschriften [22–26] gemäß den Gl. (2)–(4).

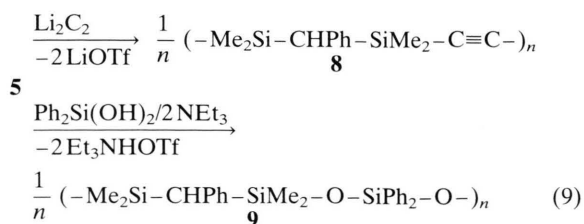
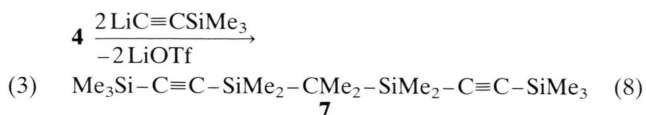




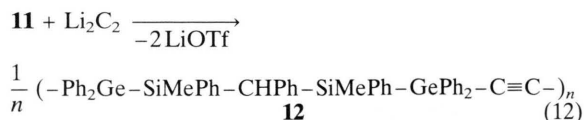
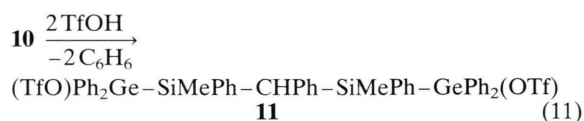
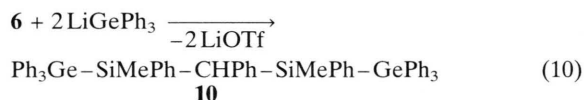
Während bei der Verbindung **1** der Phenylsubstituent im Verlauf der Protodesilylierung als Abgangsgruppe fungieren soll, wurden bei den Benzylidenverbindungen **2** und **3** die Allyl- bzw. die Diethylaminogruppe als Austrittsgruppen gewählt. Diese Wahl ist darin begründet, daß eine Benzyl-Si-Bindung von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ mit nahezu gleicher Geschwindigkeit gespalten wird wie eine Phenyl-Si-Bindung. Somit wäre bei einem phenylsubstituierten Benzylidendisilan ein selektiver Reaktionsablauf nicht gewährleistet und es muß auf eine bessere Abgangsgruppe zurückgegriffen werden. Die Synthese der Silyltriflatderivate **4–6** ist in den Gl. (5)–(7) dargestellt.



Die Verbindungen **4–6** lassen sich in vielseitiger Weise zum gezielten Aufbau von Organosilicium-oligomeren und -polymeren verwenden. So kann durch Umsetzung mit monofunktionellen Nucleophilen eine Kettenverlängerung erreicht werden, wie die Umsetzung von **4** mit Lithiumtrimethylsilylacetylid nach Gl. (8) zeigt. Die Umsetzung der Bis-silyltriflate mit bifunktionellen Nucleophilen führt hingegen zu länger-kettigen Molekülen. In Gl. (9) ist das an der Umsetzung von **5** mit Dilithiumacetylid bzw. Diphenylsilandiol belegt. Aus Molmassebestimmungen ergibt sich dabei für n ein Wert von 6–10. Folglich sollten die Verbindungen nicht als Polymere, sondern als Oligomere bezeichnet werden.

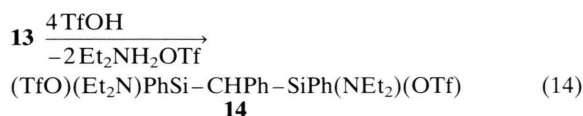
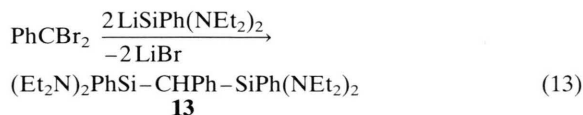


Eine weitere Modifizierungsmöglichkeit der Carbosilaneinheiten soll am Beispiel von **6** gezeigt werden. Setzt man **6** mit Triphenylgermyllithium im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 um, so entsteht **10** unter Knüpfung von zwei Germanium-Silicium-Bindungen nach Gl. (10). Bei der Reaktion von **10** mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ sind mehrere alternative Möglichkeiten der Spaltung von Element-Kohlenstoff-Bindungen denkbar. Vorrangig konkurrieren die Spaltung der Benzyl-Si-Bindung und der Phenyl-Ge-Bindung. Im Experiment ist nachweisbar, daß die Substitution am Germanium bevorzugt wird. Somit gelingt nach Gl. (11) die Synthese eines Bis-germyltriflatderivates **11**. Dieses kann wiederum als Baustein für eine neue oligomere Organosiliciumverbindung **12** nach Gl. (12) dienen.



Die hier vorgestellten Synthesen lassen nur beispielhaft erkennen, daß die hohe Reaktivität und Regioselektivität bei der Synthese und Umsetzung von Elementtriflaten eine große Anzahl neuer, vielfältig strukturierter siliciumorganischer Oligomere zugänglich macht. Mit den vorgestellten Beispielen ist der Umfang der synthetisierbaren Silyltriflatbausteine jedoch keineswegs erschöpft.

Die von Tamao [25, 26] beschriebenen lithiierten Diaminosilane eröffnen nach Gl. (13) einen Zugang zu neuen Disilylmethanen, die an jedem Siliciumatom zwei Diethylaminogruppen als potentielle Abgangsgruppen besitzen. Bisher gelang es uns zwar nur, die Verbindung **14** nach Gl. (14) darzustellen. Wir glauben aber, daß es ausgehend von **14** auch gelingen sollte, die verbliebenen Aminogruppen selektiv zu substituieren. Damit ließen sich gezielte Verzweigungen in Polycarbosilanstrukturen erreichen.



Alle vorgestellten neuen Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert. Die substituierten Disilylmethane **1–6** und **13** sind destillierbar. Bei den Triflatderivaten **4–6** empfiehlt es sich jedoch, auf die destillative Reinigung zu verzichten. Gleiches gilt für **14**. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Rohprodukte belegen eine Reinheit von über 90%. Da bei der Destillation Zersetzungserscheinungen nicht vermeidbar sind, führt die Aufarbeitung lediglich zu einem erheblichen Ausbeuteverlust. Die Oligo- und Polymere **8, 9, 12** sind hochviskose Öle, die sich bei einer Temperatur oberhalb 200 °C zersetzen. Ihre NMR-Spektren sind durch verbreiterte Signale charakterisiert. Die Signaltbreite von 1,5–3 ppm in den ²⁹Si-NMR-Spektren ist trotzdem deutlich geringer als sie bei Polycarbosilanen, die auf anderem Weg hergestellt wurden [27–30], gefunden wird. Damit ist ein Hinweis auf eine hohe Regelmäßigkeit der Strukturelemente gegeben. Dieses ist nicht überraschend, da bei der Eliminierung von Lithium- oder Ammoniumtriflaten keine dem Metall-Halogen-Austausch analogen Prozesse beobachtet werden. Zusammenfassend kann eingeschätzt werden, daß die vorgestellte Synthesekonzeption zahlreiche neue Organosiliciumverbindungen zugänglich macht, die als potentielle Precursoren für neue keramische Materialien auf der Basis von Siliciumcarbid dienen können. Unser Interesse richtet

sich daher in Zukunft auch auf die Frage, ob die Trifluormethansulfonsäure in derartigen Synthesen auch durch ein billigeres „Superelektrophil“, beispielsweise Fluorsulfonsäure, unter Erhalt der hohen Regioselektivität der Umsetzungen ersetzbar ist.

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] (Kapitel 7) dargelegt. Anschließend empfiehlt sich die Aufbewahrung unter inerten Bedingungen. Spuren von Feuchtigkeit führen bei der Darstellung und Umsetzung von Silyltriflaten immer zu unerwünschter Silanolbildung mit anschließender Polykondensation. Die lithiierten Aminosilane [25, 26] und Dilithiumacetylid [31] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

Darstellung der Disilylmethane 1, 2 in Analogie zu Literaturvorschriften [22, 24]

2,4 g (0,1 mol) Magnesiumspäne werden in 50 ml Ether vorgelegt und mit 0,01 mol des entsprechenden Organodibromids versetzt. Zum besseren Anspringen der Reaktion fügt man 20 ml THF zu. Anschließend tropft man eine Mischung aus 0,09 mol des Triorganochlorsilans und 0,035 mol des Dibromids in 100 ml Ether zu. Besonders bei Verwendung der Allylverbindung sollte eine Reaktionstemperatur von 30 °C nicht überschritten werden. Man rührt 12 h nach und hydrolysiert mit wäßriger NH₄Cl-Lösung. Die organische Phase wird anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Man destilliert das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab und fraktioniert das verbleibende Rohprodukt im Vakuum.

2,2-Bis(dimethylphenylsilyl)propan (1)

Ansatz: 9,1 g Me₂CBr₂, 15,3 g PhMe₂SiCl. – K.p.: 85–88 °C/0,1 Torr; Ausbeute: 9,9 g (71%); farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,27 (s, 12H, Me₂Si); 1,09 (s, 6H, CH₃C); 7,0–7,5 (m, 10H, Ph). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 2,5 (Me₂Si); 25,7 (CH₃C); 29,5 (CH₃C); 123,7; 127,9; 129,6; 138,4 (Ph). – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): –8,4.

C₁₉H₂₈Si₂ (312,35)

Ber. C 73,06 H 8,96%,

Gef. C 72,75 H 8,69%.

Bis(allyldimethylsilyl)phenylmethan (2)

Ansatz: 11,25 g PhCHBr_2 , 12,1 g AlMe_2SiCl . – K.p.: 63–65 °C/0,1 Torr; Ausbeute: 7,4 g (57%); farbloses Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0,03 (s, 12 H, Me_2Si); 1,64 (d, 4 H, SiCH_2); 2,31 (s, 1 H, CHPh); 4,79/4,88 (dd, 4 H, $\text{CH}_2=$); 5,82 (m, 2 H, $-\text{CH}=$); 7,0–7,5 (m, 5 H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1,2 (Me_2Si); 26,5 (SiCH_2); 29,1 (SiCHPh); 115,1 ($\text{CH}_2=$); 132,5 ($-\text{CH}=$); 124,6; 128,3; 129,5; 136,9 (Ph). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ = –4,2.

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Si}_2$ (288,33)

Ber. C 70,81 H 9,71%,

Gef. C 70,66 H 9,55%.

Darstellung von Bis(diethylaminomethylphenylsilyl)phenylmethan (3)

2,5 g (0,01 mol) PhCHBr_2 werden in 150 ml Ether vorgelegt. Bei –20 °C tropft man eine ebenfalls auf –20 °C gekühlte Lösung von 0,02 mol $(\text{Et}_2\text{N})\text{MePhSiLi}$ in Ether innerhalb von 30 min zu. Man läßt auf R.T. erwärmen und rührt 6 h nach. Anschließend filtriert man das Lithiumbromid ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. – K.p.: 159–162 °C/0,01 Torr; Ausbeute: 2,5 g (53%); farbloses Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0,30/0,34 (s, 6 H, MeSi); 1,12/1,16 (t, 12 H, CH_3CH_2); 2,59/2,65 (s, 1 H, CHPh); 2,85/2,90 (q, 8 H, NCH_2); 6,9–7,6 (m, 15 H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3,6/4,1 (MeSi); 15,4/16,1 (CH_3CH_2); 30,9/31,5 (CHPh); 42,5/43,0 (NCH_2); 122,7–139,5 (Ph). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): –5,2/–5,7.

$\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Si}_2$ (474,45)

Ber. C 73,41 H 8,85 N 5,90%,

Gef. C 73,16 H 9,03 N 5,71%.

Das Vorliegen zweier asymmetrischer Siliciumatome führt zu drei stereoisomeren Formen, von denen zwei zueinander enantiomer (D/L-Form) und zu einer dritten diastereomer (*meso*-Form) sind. Daraus folgt die Verdopplung aller NMR-Linien. Entsprechend dem Intensitätsverhältnis von 1:1 ist die Verbindung das racemische Gemisch aller möglichen Stereoisomere.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Triflatderivate 4, 5, 11

0,01 mol des entsprechenden Silans oder Germans werden in 250 ml Ether vorgelegt. Bei –20 °C tropft man eine Lösung von 2,9 g (0,0195 mol) Trifluormethansulfonsäure in 100 ml Ether innerhalb von 30 min zu. Bei R.T. rührt man 2 h nach. Die Vollständigkeit der Umsetzung wird

NMR-spektroskopisch kontrolliert. Für die Umsetzung mit Nucleophilen wird die erhaltene Reaktionslösung ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Die $^{29}\text{Si-NMR}$ -chemischen Verschiebungen triflatsubstituierter Siliciumatome sowie die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale benachbarter Kohlenstoffatome können in Abhängigkeit von der Konzentration der Probelösung um bis zu 5 ppm schwanken. **11** liegt in zwei diastereomeren Formen vor, was zur Verdopplung aller NMR-Signale führt.

2,2-Bis(trifluormethansulfonatodimethylsilyl)propan (4)

Ansatz: 3,1 g **1**. – Ausbeute: 4,4 g (96%, undestilliert); hellgelbes, stark hydrolyseempfindliches Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0,38 (s, 12 H, Me_2Si); 1,14 (s, 6 H, CH_3C). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7,5 (Me_2Si); 28,1 (CH_3C); 35,5 (CH_3C); 118,1 (CF_3 , $^1J(\text{CF})$ = 314 Hz). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ = 38,5.

Bis(trifluormethansulfonatodimethylsilyl)phenylmethan (5)

Ansatz: 2,9 g **2**. – Ausbeute: 4,7 g (94%, undestilliert); gelbes, stark hydrolyseempfindliches Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0,27 (s, 12 H, Me_2Si); 3,84 (s, 1 H, CHPh); 6,9–7,5 (m, 5 H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8,3 (Me_2Si); 39,2 (CHPh); 118,2 (CF_3 , $^1J(\text{CF})$ = 312 Hz); 124,1; 128,7; 129,8; 137,0 (Ph). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ = 36,7.

Bis(trifluormethansulfonatodiphenylgermylmethylphenylsilyl)phenylmethan (11)

Ansatz: 9,3 g **10**. – Ausbeute: 10 g (93%); gelbes, stark hydrolyseempfindliches Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0,29/0,34 (s, 6 H, MeSi); 2,39/2,45 (s, 1 H, CHPh); 6,9–7,6 (m, 35 H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3,5/4,1 (MeSi); 28,9/29,6 (CHPh); 116,9/117,7 (CF_3); 122,0–138,5 (Ph). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ = –25,6/–26,8.

Darstellung der Triflatderivate 6, 14

0,01 mol des entsprechenden Aminosilans werden in 200 ml Ether vorgelegt. Bei –30 °C tropft man eine gekühlte Lösung von 6 g (0,04 mol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in 200 ml Ether innerhalb von 2 h unter Rühren zu. Man läßt 2 h bei R.T. nachrühren, filtriert das ausgefallene Ammoniumsalz ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die Vollständigkeit der Umsetzung wird NMR-spektroskopisch überprüft. Für Folgereaktionen wird die Reaktionslösung ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. **6** und **14** liegen in zwei diastereomeren Formen vor, wodurch sich alle NMR-Signale ver-

doppeln. Die ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Signale schwanken in Abhängigkeit von der Konzentration der Probelösung um bis zu 5 ppm.

Bis(trifluormethansulfonatomethylphenylsilyl)-phenylmethan (6)

Ansatz: 4,7 g **3**. – Ausbeute: 5,9 g (94%); gelbes, stark hydrolyseempfindliches Öl. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0,47/0,49 (s, 6H, MeSi); 3,76/3,81 (s, 1H, CHPh); 7,0–7,6 (m, 15H, Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 8,1/8,9 (MeSi); 39,0/40,3 (CHPh); 117,6/118,5 (CF_3); 122,0–139,5 (Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): δ = 31,5/32,3.

Bis(diethylamino-trifluormethansulfonato-phenylsilyl)phenylmethan (14)

Ansatz: 5,9 g **13**. – Ausbeute: 7 g (94%); gelbes, extrem hydrolyseempfindliches Öl, an der Luft stark rauchend. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1,15/1,19 (t, 12H, CH_3CH_2); 2,99/3,07 (q, 8H, NCH_2); 3,89/3,94 (s, 1H, CHPh); 6,9–7,5 (m, 15H, Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 15,4/15,9 (CH_3CH_2); 39,9/41,4 (CHPh); 44,8/45,9 (NCH_2); 116,9/118,0 (CF_3); 122,5–139,0 (Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): δ = –3,6/–4,9.

Darstellung der Acetylenderivate 7, 8, 12

0,01 mol des entsprechenden Triflatderivates werden in 200 ml Ether gelöst. Bei -40°C tropft man die stöchiometrische Menge des Lithiumacetylide in Form einer gekühlten etherischen Lösung zu. Man erwärmt auf R.T., entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und ersetzt es durch Toluol. Dabei fällt Lithiumtriflat quantitativ aus und kann abfiltriert werden. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels resultieren **7** als destillierbare Flüssigkeit, **8** und **12** als hochviskose Öle. Nach 24-stündigem Trocknen im Hochvakuum gehen sie in seröse Festkörper über. Beim Erhitzen gehen sie oberhalb von 120°C wieder in einen viskosen Zustand über, oberhalb von 200°C zersetzen sie sich.

2,2-Bis(trimethylsilylethynyl-dimethylsilyl)propan (7)

Ansatz: 4,6 g **1**, 1,96 g $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$, 0,02 mol BuLi (1,6 m in Hexan). – K.p.: $117-120^\circ\text{C}/0,05$ Torr; Ausbeute: 2,25 g (63%); hellgelbe Flüssigkeit. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = –0,05 (s, 18H, Me_3Si); 0,06 (s, 12H, Me_2Si); 1,05 (s, 6H, CH_3C). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = –1,7 (Me_3Si); 1,8 (Me_2Si); 26,2 (CH_3C); 29,4 (CH_3C); 110,9;

111,8 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$). ^{29}Si -NMR (CDCl_3): δ = –17,5 (Me_3Si); –22,8 (Me_2Si).

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{Si}_4$ (352,49)

Ber. C 57,92 H 10,21%,

Gef. C 58,27 H 10,44%.

Copolymer 8

Ansatz: 5,05 g **5**, 1,31 g $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$, 0,03 mol BuLi (1,6 m in Hexan), s. Lit. [31]. – Ausbeute: 2,1 g (92%); M_w = 2160 g/mol. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0,1 (Me_2Si); 2,3 (CHPh), 7,0–7,5 (Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 1,5 (Me_2Si); 29,6 (CHPh), 112,9 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 123,0–139,0 (Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): δ = –21,9.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Si}_2$ (230,29)

Ber. C 67,80 H 7,82%,

Gef. C 68,24 H 8,14%.

Copolymer 12

Ansatz: 10,8 g **11**, 1,31 g $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$, 0,03 mol BuLi (1,6 m in Hexan), s. Lit. [31]. – Ausbeute: 7,35 g (91%); M_w = 4080 g/mol. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0,3 (MeSi); 2,4 (CHPh); 7,0–7,6 (Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 2,1 (MeSi); 28,5 (CHPh); 112,0 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 123,0–140,5 (Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): δ = –25,9.

$\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{Ge}_2\text{Si}_2$ (807,81)

Ber. C 69,88 H 5,20%,

Gef. C 70,35 H 5,51%.

Darstellung des Copolymers 9

2,16 g (0,01 mol) $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ und 2,22 g (0,022 mol) NEt_3 werden in 250 ml Ether vorgelegt. Bei 0°C tropft man 5,05 g (0,01 mol) **5** in 100 ml Ether innerhalb von 30 min zu. Man läßt 2 h bei R.T. nachrühren und trennt anschließend das als gelbes Öl angefallene Triethylammoniumtriflat ab. Die Reaktionslösung wird auf 100 ml eingeeengt. Die dabei ausfallenden Reste des Ammoniumsalzes werden nochmals abgetrennt. Anschließend entfernt man das verbliebene Lösungsmittel im Vakuum und trocknet anschließend 24 h im Hochvakuum. **9** resultiert als hochviskoses Öl.

Ausbeute: 4,0 g (95%); M_w = 3120 g/mol. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0,2 (Me_2Si), 2,3 (CHPh), 7,0–7,5 (Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 2,7 (Me_2Si); 27,5 (CHPh); 123,5–138,0 (Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): δ = 5,3 (Me_2Si); –43,0 (D^{Ph_2}).

$C_{23}H_{28}O_2Si_3$ (420,47)

Ber. C 65,70 H 6,66%,

Gef. C 65,23 H 6,29%.

Darstellung von Bis(triphenylgermylmethylphenylsilyl)phenylmethan (10)

6,28 g (0,01 mol) **6** werden in 200 ml Ether vorgelegt. Bei -20°C tropft man eine frisch hergestellte, titrierte Lösung von 0,02 mol Ph_3GeLi innerhalb einer Stunde zu. Bei R.T. rührt man 2 h nach und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Anschließend setzt man 150 ml Toluol zu, wobei das entstandene Lithiumtriflat ausfällt. Das Salz wird abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingengt. Nach 24-stündigem Trocknen im Hochvakuum resultiert **10** als hellgelbes Pulver.

F.p.: $>250^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute: 8,3 g (89%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0,31/0,37$ (s, 6H, MeSi); 2,28/2,35 (s, 1H, CHPh); 6,9–7,5 (m, 45H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,4/2,2$ (MeSi); 28,5/29,7 (CHPh); 123,0–140,0 (Ph). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -26,1/-27,9$.

 $C_{57}H_{52}Ge_2Si_2$ (937,91)

Ber. C 72,99 H 5,54%,

Gef. C 72,33 H 5,29%.

Darstellung von Bis[bis(diethylamino)phenylsilyl]phenylmethan (13)

2,5 g (0,01 mol) PhCHBr_2 in 100 ml Ether und 0,02 mol einer gekühlten etherischen Lösung von

$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PhSiLi}$ [25, 26] werden synchron unter Rühren ins 250 ml auf -30°C gekühlten Ether getropft. Nach 3 h erwärmt man auf R.T. und rührt 5 h nach. Anschließend filtriert man das Lithiumbromid ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und fraktioniert den Rückstand.

K.p.: $171-173^\circ\text{C}/0,001$ Torr; Ausbeute: 2,7 g (46%); gelbes, stark hydrolyseempfindliches Öl, an der Luft stark rauchend. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,13$ (t, 24H, CH_3CH_2); 2,44 (s, 1H, CHPh); 2,84 (q, 16H, NCH_2); 6,9–7,5 (m, 15H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15,8$ (CH_3CH_2); 30,0 (CHPh); 42,1 (NCH_2); 124,0–138,0 (Ph). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -13,1$.

 $C_{35}H_{56}N_4Si_2$ (588,51)

Ber. C 71,43 H 9,52 N 9,52%,

Gef. C 71,13 H 9,29 N 9,30%.

Bei den oligomeren Verbindungen **8**, **9**, **12** verstehen sich alle angegebenen NMR-chemischen Verschiebungen als Mittelwerte der Signalgruppen. Die Signalbreite beträgt in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren 0,1–0,2 ppm, in den ^{13}C - und $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren 1,5–3 ppm.

Der Autor dankt der Wacker-Chemie GmbH, Burghausen, für Chemikalienspenden. Herrn Prof. R. Nesper sei für fördernde Unterstützung der Arbeiten gedankt.

- [1] 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, G. Simchen, *Synthesis* **1982**, 1.
- [2] E. J. Corey, P. Hopkins, *Tetrahedron Lett.* **23**, 4871 (1982).
- [3] J. v. d. Eycken, *Tetrahedron* **42**, 4297 (1986).
- [4] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **409**, 377 (1991).
- [5] W. Uhlig, C. Tretner, *J. Organomet. Chem.* **436**, C1 (1992).
- [6] W. Uhlig, Z. Anorg. Allg. Chem. **601**, 125 (1991).
- [7] W. Uhlig, Z. Anorg. Allg. Chem. **603**, 109 (1991).
- [8] K. Krägeloh, G. Simchen, *Synthesis* **1981**, 30.
- [9] W. Uhlig, *Chem. Ber.* **125**, 47 (1992).
- [10] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **402**, C45 (1991).
- [11] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **456**, C1 (1993).
- [12] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **469**, C1 (1994).
- [13] C. Tretner, B. Zobel, R. Hummeltenberg, W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **468**, 63 (1994).
- [14] C. Tretner, W. Uhlig, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [15] A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Organomet. Chem.* **271**, C1 (1984).
- [16] W. Uhlig, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **378**, C1 (1989).
- [17] K. E. Ruehl, K. Matyjaszewski, *J. Organomet. Chem.* **410**, 1 (1991).
- [18] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **421**, 189 (1991).
- [19] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **452**, 29 (1993).
- [20] W. Uhlig, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 1479 (1993).
- [21] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [22] R. Hager, O. Steigelmann, G. Müller, H. Schmidbaur, H. E. Robertson, D. W. Rankin, *Angew. Chem.* **102**, 204 (1990).
- [23] H. Schmidbaur, H. Zech, *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.* **29**, 5 (1992).
- [24] W. Habel, H.-P. Judenau, P. Sartori, *J. Prakt. Chem.* **335**, 61 (1993).
- [25] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3989 (1992).
- [26] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *Organometallics* **12**, 580 (1993).
- [27] B. v. Aefferden, W. Habel, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **114**, 367 (1990).
- [28] B. v. Aefferden, W. Habel, P. Sartori, *DE 3841348* (13.6.1990), C 08G 77/60, C. A. **114**, 63022b (1991).
- [29] B. v. Aefferden, W. Habel, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **114**, 259 (1990).
- [30] W. Habel, L. Mayer, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **115**, 301 (1991).
- [31] S. Ijadi-Maghsoody, Y. Pang, T. J. Barton, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **28**, 995 (1990).