

die tief orangebraune Reaktionsmischung noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das beim Abkühlen ausgefallene Reaktionsprodukt **7** wird abfiltriert und aus Benzol oder Essigester umkristallisiert (leuchtend orangefarbene Kristalle). Ausbeute: 7.9 g (71 %);  $F_p = 194^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.52, 3.48, 3.71$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 36.7, 49.9, 51.9, 74.6, 96.2, 144.6, 164.8, 168.3$ ;  $^{31}\text{P-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51.7$ ; MS:  $m/z$  546 ( $M^+$ ); korrekte Elementaranalyse (C, H, N, P).

Eingegangen am 19. Februar 1990 [Z 3803]

CAS-Registry-Nummern:

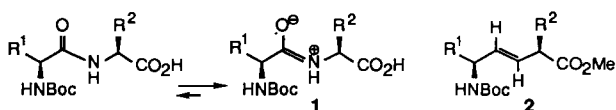
**1**, 762-42-5; **2**, 29936-20-7; **3**, 127445-55-0.

- [1] M. A. Shaw, J. C. Tebb, R. S. Ward, D. H. Williams, *J. Chem. Soc. C* 1967, 2442–2446; *ibid.* 1970, 504–507.  
 [2] W. Kuchen, K. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 394 (1972) 74–92.  
 [3] K. Hafner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 222–226.  
 [4] **7**:  $P2_1/n$ ,  $a = 8.352(4)$ ,  $b = 16.533(6)$ ,  $c = 10.316(4)$  Å,  $\beta = 102.12(3)^\circ$ ,  $V = 1393$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Vierkreisdiffraktometer ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan,  $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$ ), 3000 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma_i$ ), Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop (235 Parameter),  $R = 0.042$ ,  $R_w = 0.051$ . – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54517, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Hochselektive Synthese von Dipeptid-isosteren (*E*)-Alkenen hoher optischer Reinheit mit $\text{RCu}(\text{CN})\text{Li} \cdot \text{BF}_3$ \*\*

Von Toshiro Ibuka\*, Hiromu Habashita, Susumu Funakoshi, Nobutaka Fujii\*, Yusaku Oguchi, Tadao Ueyehara und Yoshinori Yamamoto\*

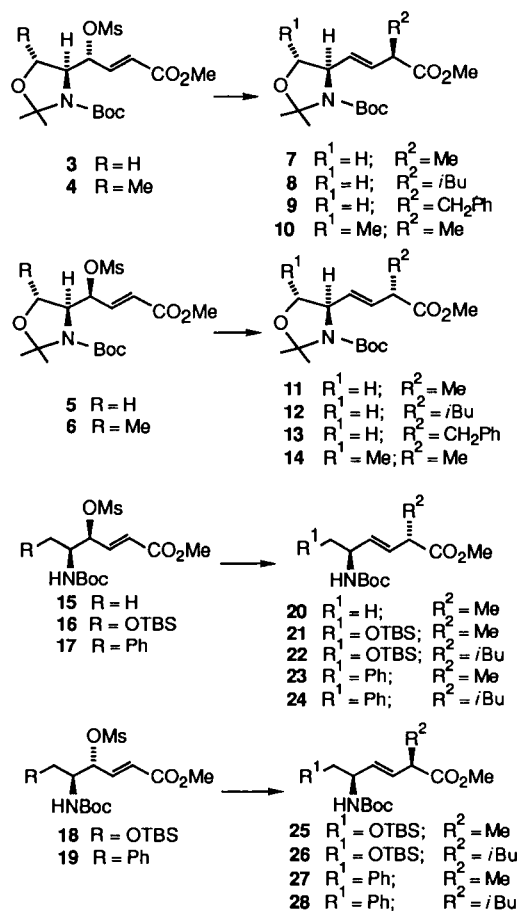
Dem Konzept, die spaltbare C-N-Einheit einer Peptidbindung in Enzymsubstraten durch geeignete isostere Gruppen zu ersetzen und auf diese Weise zu potentiellen Protease-Inhibitoren zu gelangen, wurde in den vergangenen Jahren immer mehr Aufmerksamkeit gewidmet<sup>[1]</sup>. So wurde vorgeschlagen, daß der Ersatz einer Amidbindung ( $-\text{CO}-\text{NH}-$ ) in einem Peptid **1** durch eine (*E*)- $\text{CH}=\text{CH}$ -Bindung zu einem Isoster **2** führen könnte, das stark lipophil und zugleich bio-



logisch weniger leicht abbaubar sein sollte<sup>[2]</sup>. Die (*E*)- $\text{CH}=\text{CH}$ -Bindung in **2** ähnelt hinsichtlich Starrheit, Bindungslänge und Bindungswinkel stark der ursprünglichen Amidbindung in **1**<sup>[3]</sup>. Die bisher beschriebenen Wege zu der-

artigen Peptid-Imitaten sind – mit Ausnahme weniger Beispiele<sup>[4]</sup> – allerdings unbefriedigend, was die Geometrie der Doppelbindung und/oder die Stereochemie in  $\alpha$ -Position betrifft<sup>[5]</sup>. So führt beispielsweise die Reaktion  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ester mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Alkylhalogeniden sowohl zu  $\alpha$ -alkylierten Isomeren als auch zu einem dialkylierten Nebenprodukt<sup>[6]</sup>. Der Entwicklung eines effizienten Synthesewegs zu Verbindungen des Typs **2** kommt somit hohe Bedeutung zu.

Wir beschreiben nun eine Lösung, die auf dem 1,3-Chiralitätstransfer von  $\gamma$ -Mesyloxy- $\alpha,\beta$ -enoaten basiert und das Problem löst, die Doppelbindungsgeometrie in  $\beta,\gamma$ -Position und die Stereochemie am chiralen Kohlenstoffatom in  $\alpha$ -Position zu kontrollieren. Die bei diesem Weg zu Dipeptid-isosteren Alkenen als Substrate eingesetzten  $\gamma$ -Mesyloxy-(*E*)- $\alpha,\beta$ -enoate (Schema 1) konnten in annehmbarer Ausbeute nach üblichen Verfahren<sup>[7]</sup> aus (*S*)-Serin (**3**, **5**, **16** und **18**), (*S*)-Threonin (**4** und **6**), (*S*)-Alanin (**15**) bzw. (*S*)-Phenylalanin (**17** und **19**) hergestellt werden. Die Umsetzung des Mesylats **3** mit  $\text{MeCu}(\text{CN})\text{Li} \cdot \text{BF}_3$  ( $\text{LiBr}$ ) in



Schema 1. OMs = Methansulfonyloxy; OTBS = *tert*-Butyldimethylsilyloxy; Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  (ca. 15/1),  $i\text{BuCu}(\text{CN})\text{Li} \cdot \text{BF}_3$  in THF und  $\text{PhCH}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li} \cdot \text{BF}_3$  in THF/Cyclohexan (ca. 5/1) bei  $-78^\circ\text{C}$  für 30 min lieferte nach Flashchromatographie an Kieselgel die regio-, (*E*)-stereo- und diastereoselektiv gebildeten 1,3-Chiralitätstransfer-Produkte **7** (98 %), **8** (97 %) bzw. **9** (97 %) (Tabelle 1). Wie Schema 1 und Tabelle 1 zeigen, reagierten auch andere Substrate (**4**–**6** und **15**–**19**) mit Organocyanokupfer-Reagentien in guten chemischen und optischen Ausbeuten zu den gewünschten Produkten. Die in Tabelle 1 angegebenen Diastereoselektivitäten sind aus den

[\*] Associate Prof. Dr. T. Ibuka, Prof. Dr. N. Fujii, H. Habashita, Associate Prof. Dr. S. Funakoshi  
 Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University  
 Kyoto 606 (Japan)

Prof. Dr. Y. Yamamoto, Y. Oguchi, Associate Prof. Dr. T. Ueyehara  
 Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University  
 Sendai 980 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Sound Technology Promotion Foundation gefördert. Wir danken Dr. G. J. Hanson, Department of Medicinal Chemistry, Searle & Co., Skokie, IL, USA, für die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von authentischem *N*-[(1*S*,2*S*)-1-Benzyl-2-hydroxy-3-butenyl]-carbaminsäure-*tert*-butylester und seinem (1*S*,2*R*)-Isomer sowie Dr. P. Herold, Ciba Geigy AG, Zentrale Forschungslaboratorien, Basel, Schweiz, für die von *tert*-Butyl-(4*S*,1'*S*)-4-(1-hydroxy-2-propenyl)-2,2-dimethyl-1,3-oxazolidin-3-carboxylat und dem zugehörigen Isomer.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der isolierten Produkte in CDCl<sub>3</sub> ermittelt worden. Ein Diastereomeren-Verhältnis von > 99:1 besagt, daß die Signale des anderen Diastereomers im Spektrum nicht zu erkennen waren. In einigen Fällen (Tabelle 1, Nr. 1, 4, 11 und 14) wurde die Diastereoselektivität zusätzlich durch Kapillargaschromatographie (50 m × 0.2 mm) bestimmt.

Tabelle 1. Synthese geschützter Dipeptid-isosterer (*E*)-CH=CH-Alkene durch Umsetzung von δ-*N*-Boc-amino-γ-mesyloxy-(*E*)-α,β-enoaten mit Organocyanokupferbortrifluorid-Reagentien [a].

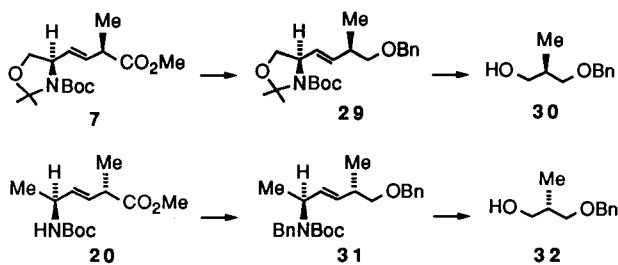
Nr.	Substrat	Reagens [b]	Produkt	Ausbeute [%] (Diastereoselektivität an C-2) [c]
1	3	MeCu(CN)Li · BF <sub>3</sub> (LiBr)	7	98 (> 99:1)
2	3	<i>i</i> BuCu(CN)Li · BF <sub>3</sub>	8	97 (> 99:1)
3	3	PhCH <sub>2</sub> Cu(CN)Li · BF <sub>3</sub>	9	97 (> 99:1)
4	4	MeCu(CN)Li · BF <sub>3</sub> (LiBr)	10	79 (> 95:5)
5	5	MeCu(CN)Li · BF <sub>3</sub> (LiBr)	11	94 (> 97:3)
6	5	<i>i</i> BuCu(CN)Li · BF <sub>3</sub>	12	97 (> 97:3)
7	5	PhCH <sub>2</sub> Cu(CN)Li · BF <sub>3</sub>	13	73 (> 85:15)
8	6	MeCu(CN)Li · BF <sub>3</sub> (LiBr)	14	80 (> 94:6)
9	15	MeCu(CN)Li · BF <sub>3</sub> (LiBr)	20	93 (> 99:1)
10	16	MeCu(CN)Li · BF <sub>3</sub> (LiBr)	21	92 (> 99:1)
11	16	<i>i</i> BuCu(CN)Li · BF <sub>3</sub>	22	93 (> 99:1)
12	17	MeCu(CN)Li · BF <sub>3</sub> (LiBr)	23	96 (> 99:1)
13	17	<i>i</i> BuCu(CN)Li · BF <sub>3</sub>	24	97 (> 99:1)
14	18	MeCu(CN)Li · BF <sub>3</sub> (LiBr)	25	91 (> 97:3)
15	18	<i>i</i> BuCu(CN)Li · BF <sub>3</sub>	26	94 (> 97:3)
16	19	MeCu(CN)Li · BF <sub>3</sub> (LiBr)	27	98 (> 99:1)
17	19	<i>i</i> BuCu(CN)Li · BF <sub>3</sub>	28	96 (> 99:1)

[a] Alle Reaktionen bei –78 °C in 30 min mit 3–4 Moläquivalenten Reagens. [b] Die Schreibweise MeCu(CN)Li · BF<sub>3</sub>(LiBr) soll deutlich machen, daß das Reagens aus MeLi in Et<sub>2</sub>O als LiBr-Komplex hergestellt wurde (siehe [8c, d]). Die Substrate 4 und 6 (Nr. 4 und 8) ergaben bei Umsetzung mit MeCu(CN)Li · BF<sub>3</sub>(LiBr) die gewünschten Produkte in ähnlicher Ausbeute. [c] Alle neue Verbindungen wurden durch Spektroskopie (IR in CHCl<sub>3</sub>, <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub> und CD in Isooctan) sowie Verbrennungsanalyse und/oder hochauflösende Massenspektrometrie vollständig charakterisiert. Die Diastereoselektivität wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (200, 270, 300 und/oder 400 MHz) bestimmt.

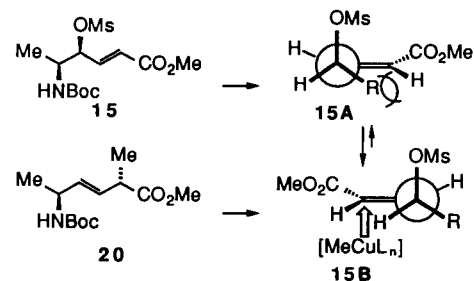
Es muß noch erwähnt werden, daß sowohl eine γ-Mesyloxy-Funktion im Substrat, ein Organocyanokupferbortrifluorid als Reagens als auch THF oder ein Gemisch mit THF als Lösungsmittel notwendige Faktoren sind, um mit dieser Methode hohe chemische und optische Ausbeuten zu erzielen<sup>[8]</sup>. Auch die Zugabe von BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O ist ein wesentliches Kriterium für einen sauberen 1,3-Chiralitätstransfer<sup>[8]</sup>. Die Reaktionen mit Organocyanokupferbortrifluorid-Reagentien verliefen bei –78 °C in THF enthaltenden Lösungsmitteln mit hoher Geschwindigkeit, so daß die Umsetzung schon nach wenigen Minuten abgeschlossen war, obwohl das Reaktionsgemisch insgesamt 30 min gerührt wurde. Die β,γ-Doppelbindung in den Produkten (7–14 und 20–28) weist ausschließlich die gewünschte (*E*)-Anordnung auf, und die Diastereoselektivität der Umsetzung liegt – mit Ausnahme der Versuche 4, 7 und 8 – zwischen 97:3 und > 99:1. Eine HNBoc-Gruppe in δ-Position (Substrate 15–19) hat keinen Einfluß auf den Verlauf der S<sub>N</sub>2'-Reaktion.

Die absolute Konfiguration des Alkyl-substituierten Kohlenstoffatoms folgte zwar bereits aus dem *anti*-S<sub>N</sub>2'-Angriff des Organocyanokupfer-Reagens<sup>[8–10, 11a, b]</sup> und aus der (*E*)-Geometrie der β,γ-Doppelbindung in den Produkten, wurde jedoch zusätzlich durch chemischen Abbau bestätigt. So ergab beispielsweise die Ozonolyse der Benzylether 29 und 31, die über eine zweistufige Reaktion aus 7 bzw. 20 erhalten wurden (1. Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –78 °C; 2. NaH/BnBr in Dimethylformamid (DMF), 0 °C bis Raumtemperatur), und die anschließende

Reduktion mit DIBAL die bekannten Alkohole 30 ([α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +17.2 (CHCl<sub>3</sub>)) bzw. 32 ([α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = –17.2 (CHCl<sub>3</sub>)). Ihre [α]<sub>D</sub>-Werte stimmen genau mit den Literaturwerten überein<sup>[8d, 8e, 11]</sup>.



Auch wenn noch nicht alle Faktoren geklärt sind, die diese Reaktion von δ-*tert*-Butoxycarbonylamino-γ-mesyloxy-α,β-enoaten mit Organocyanokupfer-Reagentien beeinflussen, ist folgender Reaktionsverlauf für die *anti*-S<sub>N</sub>2'-Reaktion plausibel: Das Konformer 15A, das zum (*Z*)-Olefin führt, ist aufgrund von Wechselwirkungen zwischen dem voluminösen Rest R und dem Alken-Wasserstoffatom weniger stabil als das Konformer 15B. Dies hat zur Folge, daß die Abgangsgruppe OMs nur dann eliminiert wird, wenn sie und das angreifende Kupfer-Reagens antiperiplanar angeordnet sind.



Diese ersten Ergebnisse zeigen, daß die hier beschriebene Methode bei geschickter Wahl der Organokupfer-Lewis-Säure-Reagentien einen einfachen Zugang zu stereochemisch reinen Dipeptid-Isosteren eröffnet.

### Experimentelles

Synthese von Dipeptid-isosteren (*E*)-CH=CH-Alkenen am Beispiel von 23: In eine gerührte Suspension von CuCN (72 mg, 0.8 mmol) in wasserfreiem THF (5 mL) wird bei –78 °C mit einer Spritze eine 1.5 M MeLi/LiBr-Lösung (0.533 mL, 0.8 mmol) in Ether gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf –20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 10 min gerührt. Dann gibt man bei –78 °C BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O (0.1 mL, 0.8 mmol) zu und rührt das Reaktionsgemisch 5 min. Zu dem so erhaltenen Organocyanokupfer-Reagens wird unter Rühren bei –78 °C eine Lösung von 17 (85 mg, 0.2 mmol) in wasserfreiem THF (4 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 min gerührt und anschließend mit 3 mL einer 2:1-Mischung einer gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und einer 28 proz. NH<sub>4</sub>OH-Lösung gequenchet. Das Reaktionsgemisch wird mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit 5 proz. Zitronensäure, 5 proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Der kristalline Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc = 4/1) gereinigt, aus *n*-Hexan/Et<sub>2</sub>O (4/1) umkristallisiert und ergibt 23 (66 mg, 96%) in Form farbloser Kristalle. – Fp = 74 °C; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +36.36 (*c* = 0.902, CHCl<sub>3</sub>); IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>–1</sup>] = 3460, 3010, 2960, 1727 (sh), 1713, 1498, 1459, 1440, 1372, 1174, 974; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.19 (d, *J* = 7.08 Hz, 3H), 1.40 (s, 9H), 2.75–2.89 (m, 2H), 3.11 (m, 1H), 3.66 (s, 3H), 4.30–4.50 (m, 2H), 5.49 (dd, *J* = 15.22, 4.42 Hz, 1H), 5.57 (dd, *J* = 15.22, 6.83 Hz, 1H), 7.14–7.30 (m, 5H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.21, 28.35, 41.76, 42.45, 51.85, 126.46, 128.28, 129.55, 129.66, 131.43, 137.34, 155.11, 174.89. Befriedigende C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 8. März 1990 [Z 3842]

- [1] a) A. Spatola in B. Weinstein (Hrsg.): *Chemistry and Biochemistry of Amino Acids, Peptides and Proteins*, Vol. 7, Marcel Dekker, New York 1983, S. 267; b) R. L. Johnson, *J. Med. Chem.* 27 (1984) 1351; c) zur Nomenklatur siehe IUPAC-IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature, *Eur. J. Biochem.* 138 (1984) 9; c) zu Synthesen von nicht-proteinogenen Aminosäuren siehe M. T. Reetz, D. Röhrig, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1732; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1706, zit. Lit.
- [2] Für den isosteren Einbau von  $\text{CH}=\text{CH}$  in Peptide siehe a) M. T. Cox, J. J. Gormley, C. F. Hayward, N. N. Petter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 800; b) G. Precigoux, E. Ouvrard, S. Geoffre in C. M. Deber, V. J. Hruby, K. D. Kopple (Hrsg.): *Peptides: Structure and Function*, Pierce, Rockford, IL, USA 1985, S. 763; c) J. S. Kaltenbronn, J. P. Hudspeth, E. A. Lunney, B. M. Michniewicz, E. D. Nicolaides, J. T. Repine, W. H. Roark, M. A. Stier, F. J. Tinney, P. K. W. Woo, A. D. Essenburg, *J. Med. Chem.* 33 (1990) 838.
- [3] M. M. Hann, P. G. Sammes, P. D. Kennewell, J. B. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 234.
- [4] a) A. Spaltenstein, P. A. Carpino, F. Miyake, P. B. Hopkins, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 3759; b) L. S. Lehman de Gaeta, M. Czarniecki, A. Spaltenstein, *ibid.* 54 (1989) 4004.
- [5] Y.-K. Shue, G. M. Carrera, A. M. Nadzan, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3225.
- [6] N. J. Miles, P. G. Sammes, P. D. Kennewell, R. Westwood, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1985, 2299.
- [7] Die Synthesen der homochiralen Substrate werden demnächst veröffentlicht. 17 und 19 wurden nach der Methode von Hanson erhalten: G. J. Hanson, T. Lindberg, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5399.
- [8] a) T. Ibuka, T. Nakao, S. Nishii, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7420; b) T. Ibuka, M. Tanaka, S. Nishii, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1596; c) T. Ibuka, N. Akimoto, M. Tanaka, S. Nishii, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 4055; d) T. Ibuka, M. Tanaka, S. Nishii, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4864; e) T. Ibuka, M. Tanaka, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 967; f) Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* 98 (1986), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 947; g) C. Girard, I. Romain, M. Ahmar, R. Bloch, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 7399.
- [9] Fast alle bekannten Reaktionen von Organokupfer-Reagentien mit Allylhalogeniden, -acetaten und ähnlichen Verbindungen verlaufen über einen  $\text{anti-S}_{\text{N}}2'$ -Austausch. Für exzellente Übersichten über  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktionen siehe J. A. Marshall, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1503; R. M. Magid, *Tetrahedron* 36 (1980) 1901; zu  $\text{anti-S}_{\text{N}}2'$ -Reaktionen siehe B. M. Trost, T. P. Klun, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4256; E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3063; I. Fleming, D. Higgins, *ibid.* 30 (1989) 5779, zit. Lit.
- [10] Zu  $\text{syn-S}_{\text{N}}2'$ -Reaktionen mit Organokupfer-Reagentien siehe J. A. Marshall, V. H. Audia, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 1106; J. P. Marino, R. Fernandez de la Pradilla, E. Laborde, *ibid.* 52 (1987) 4898.
- [11] a) J. A. Marshall, J. D. Trometer, D. J. Cleary, *Tetrahedron* 45 (1989) 391, zit. Lit.; b) J. A. Marshall, B. E. Blough, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 1540; c) H. Nagaoka, Y. Kishi, *Tetrahedron* 37 (1981) 3873.

## Ein neuer Weg zu SiC-Keramik-Vorstufen durch katalytische Synthese von präkeramischem Polymer \*\*

Von Bruno Boury, Leslie Carpenter und Robert J. P. Corriu \*

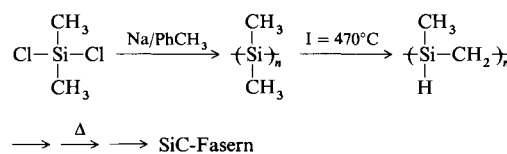
Die Gewinnung keramischer Werkstoffe über metallorganische Prozesse hat ein neues Kapitel der chemischen Forschung eingeleitet. Um die Bedeutung des metallorganischen Ausgangspolymeren zu zeigen, haben wir eine neue keramische Vorstufe vom Polycarbosilan-Typ mit bifunktionellen Silicium-Atomen hergestellt und charakterisiert sowie durch direkte Pyrolyse daraus eine SiC-Keramik erhalten.

Yajima et al. und Verbeeks Entdeckungen<sup>[1, 2]</sup> haben für den Chemiker sehr interessante Perspektiven eröffnet, da zum ersten Mal ein keramischer Werkstoff in einer sehr zweckmäßigen Faser-Form durch chemische Umwandlungen, die von Organosilicium-Monomeren ausgingen, hergestellt wurde.

[\*] Prof. R. J. P. Corriu, B. Boury, L. Carpenter  
Unité Mixte CNRS/RP/USTL  
Université de Montpellier II – case 007  
Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) und von Rhône-Poulenc gefördert.

Yajima ging von Dichlordimethylsilan aus, das er zunächst in ein Polysilan und dann durch eine Kumada-Umlagerung<sup>[3]</sup> in ein Polycarbosilan überführte (Schema 1). Dieses



Schema 1. Herstellung von SiC-Fasern nach dem Yajima-Verfahren.

beeindruckende neue Verfahren hat jedoch auch einige Nachteile:

- 1) Es eröffnet keinen allgemeinen Zugang zu präkeramischen Polymeren, da es auf Polysilane als erste Polymerstufe beschränkt ist, benötigt äquimolare Menge Natrium, und es lassen sich lediglich die Substituenten am Silicium variieren.
- 2) Die Struktur des präkeramischen Polymers, das bei der Thermolyse bei 470 °C gebildet wird, ist nicht gut definiert, da sie das Ergebnis einer thermischen Umlagerung des ursprünglichen Polysilans ist.

Dunoguès et al.<sup>[4]</sup> und Interrante et al.<sup>[5]</sup> haben gezeigt, daß die lineare Struktur  $-(\text{SiHMe}-\text{CH}_2)_n-$  ohne zusätzliche Vernetzung keine hohe Keramik-Ausbeute ergibt. Eine Untersuchung des präkeramischen Polymers von Yajima hat eine komplexe Struktur mit Quervernetzungen ergeben<sup>[6]</sup>, allerdings ohne daß die chemische Struktur des Polymers genau bekannt wäre. Dies macht es schwierig, die Pyrolyse-Prozesse und -Mechanismen zu untersuchen.

Wir suchten daher nach einem Weg zu SiC-Keramik-Vorstufen, der folgende Bedingungen erfüllt:

- 1) Das präkeramische Polymer entsteht auf direktem Weg unter Umgehung des Polysilans.
- 2) Das Polymer wird mit einem katalytischen Verfahren, das wohldefinierte Strukturen liefern kann, synthetisiert.
- 3) Das Verfahren sollte so allgemein wie möglich anwendbar sein.

Die Hydrosilylierung bietet hier gute Aussichten auf Erfolg, da sie eine katalytische und sehr flexible Reaktion ist<sup>[7]</sup>. Mit ihr können wir sowohl die Substituenten am Silicium als auch die Gruppe zwischen je zwei Silicium-Atomen frei wählen und so zu wohldefinierten Polymeren gelangen, die eine Untersuchung des Pyrolyse-Prozesses ermöglichen.

Als Ausgangsmonomer wählten wir durch Umverteilung hergestelltes Dichlorvinylsilan 1. Die Polymerisation wurde mit Platin auf Holzkohle (Pt/C) durchgeführt und das erhaltene chlorhaltige Oligomer 2 mit  $\text{LiAlH}_4$  zu 3, einem Oligomer mit  $\text{SiH}_2$ -Gruppen, reduziert (Schema 2).

