

- [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 *

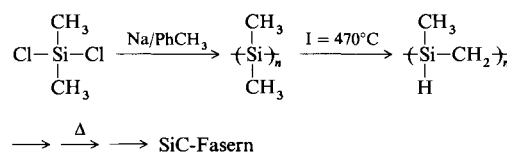
Die Gewinnung keramischer Werkstoffe über metallorganische Prozesse hat ein neues Kapitel der chemischen Forschung eingeleitet. Um die Bedeutung des metallorganischen Ausgangspolymers zu zeigen, haben wir eine neue keramische Vorstufe vom Polycarbosilan-Typ mit bifunktionellen Silicium-Atomen hergestellt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

Yajima et al. und Verbeeks Entdeckungen^[1, 2] 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^[3] 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.

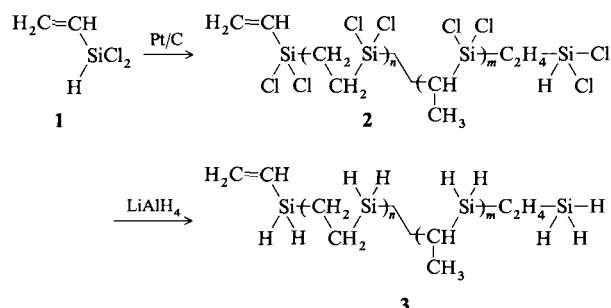
Dunoguès et al.^[4] und Interrante et al.^[5] haben gezeigt, daß die lineare Struktur $(\text{SiHMe-CH}_2)_n$ ohne zusätzliche Vernetzung keine hohe Keramik-Ausbeute ergibt. Eine Untersuchung des präkeramischen Polymers von Yajima hat eine komplexe Struktur mit Quervernetzungen ergeben^[6], allerdings 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^[7]. 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 LiAlH_4 zu 3, einem Oligomer mit SiH_2 -Gruppen, reduziert (Schema 2).



Schema 2. Synthese eines Oligomers mit SiC_x -Bausteinen aus Dichlorvinylsilan 1.

steht und damit die alternierende Anordnung Si-C-Si-C von Siliciumcarbid aufweist, daß letztere für eine hohe Keramik-Ausbeute nicht notwendig ist^[4, 5]. Die von uns gefundene gute Keramik-Ausbeute ist vielleicht mit der Bifunktionalität von H₂Si-Gruppen zu erklären.

Bekanntlich konkurriert die β -Eliminierung^[10], die zu einer vollständigen Depolymerisierung führen könnte, bei quervernetzten Polymeren nicht signifikant mit dem Mineralisierungsprozeß. Da auch unser lineares System nicht depolymerisiert, nehmen wir an, daß sich die lineare Kette während der Keramisierung in geeigneter Weise umlagert.

Experimentelles

Synthese von **3**: 4.48 g (35 mmol) **1**, 1,2-Dichlorethan (4 mL) und Pt (5%)/C (0.2 g) werden 10 h unter Rückfluß erhitzt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert wird. Dieser Feststoff (5.25 g) wird in Et₂O (150 mL) suspendiert und bei 0 °C mit LiAlH₄ (47.3 mmol, 1.8 g) in Et₂O (50 mL) reduziert. Nachdem sich das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird es 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach saurer Hydrolyse erhält man durch Abziehen des Lösungsmittels 1.74 g (72.8 %) eines klaren, farblosen Öls (Elementaranalyse: ber. C 41.4, H 10.3, Si 48.3 %; gef. C 39.4, H 9.6, Si 43.2, Cl 0.04 %).

Eingegangen am 5. Februar 1990 [Z 3777]

CAS-Registry-Nummern:

1, 18076-99-8; HSiCl₃, 10025-78-2; Cl₂Si(CH=CH₂)₂, 1745-72-8; Cl(CH₂)₂Cl, 107-06-2; Pt, 7440-06-4; LiAlH₄, 16853-85-3; SiC, 409-21-2.

- [1] a) S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Chem. Lett.* 1975, 931; b) S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, *ibid.* 1975, 1209.
- [2] W. Verbeek, US-Pat. 2 853 567 (1974).
- [3] a) M. Kumada, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 139; b) H. Sakurai, K. Ryongsu, A. Hosomi, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 39 (1966) 2050.
- [4] J. Dunogués, M. Birot, J. P. Pillot, E. Bacqué, *Macromolecules* 21 (1988) 30, 34.
- [5] H. J. Wu, L. V. Interrante, *Chem. Mater.* 1 (1989) 564.
- [6] Y. Hasegawa, K. Okamura, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 321.
- [7] E. Lukevics, Z. V. Belyakova, M. G. Pomenratseva, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem. Libr.* 5 (1977).
- [8] a) D. Seyferth, G. H. Wiseman in L. L. Hench, D. R. Ulrich (Hrsg.): *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites* 2, Wiley, New York 1986, Kap. 38; b) Y. D. Blum, K. B. Schwartz, R. M. Laine, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 1707.
- [9] D. Seyferth in M. Zeldin, K. Wynne, H. R. Alcock (Hrsg.): *Inorganic and Organometallic Polymers (ACS Symp. Ser. 360)* (1988), Kap. 3.
- [10] L. H. Sommer, D. L. Bailey, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 2869; L. H. Sommer, L. J. Tyler, F. C. Whitmore, *ibid.* 70 (1948) 2872; L. H. Sommer, G. L. Baughman, *ibid.* 83 (1961) 3346.

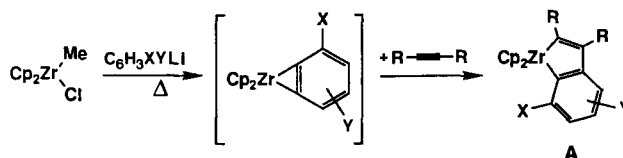
Synthese und Struktur von Stibaindolen**

Von Stephen L. Buchwald*, Richard A. Fisher und Bruce M. Foxman

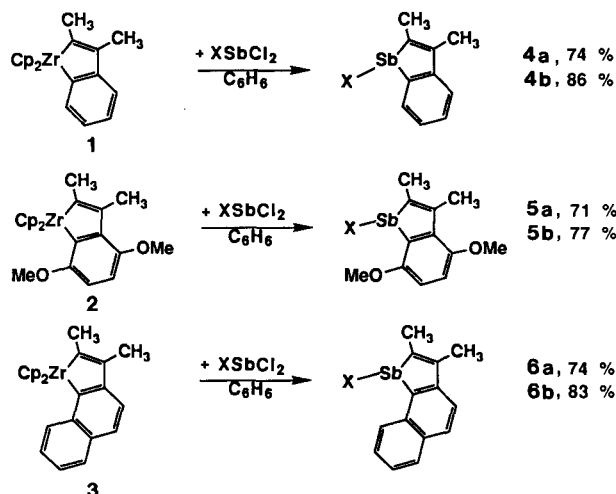
Heterocyclische Verbindungen sind in der Organischen Chemie allgegenwärtig und aus diesem Grund ein beliebtes Synthesziel. Der weitaus größte Teil der Bemühungen konzentrierte sich auf die Synthese heterocyclischer Systeme, die in der Natur zu finden sind und Elemente aus der zweiten und dritten Reihe des Periodensystems enthalten; Heterocyclen mit den schwereren Hauptgruppenelementen homologen

haben dagegen kaum Beachtung gefunden^[1]. Deshalb kann der präparativ arbeitende Chemiker auf eine stattliche Zahl nützlicher Reaktionen zum Aufbau von N-, O-, P- und S-Heterocyclen zurückgreifen, während es an Methoden zur Synthese der schwereren Homologen mangelt^[2]. Wir beschreiben nun die Synthese und Charakterisierung einer Reihe neuartiger Metallaheterocyclen, der Benzo[*b*]stibole^[3].

Bei der Entwicklung einer zirconocengestützten Methode für die organische Synthese konnten wir^[4i, j] und andere^[4a–h] zeigen, daß die Reaktion von Zirconocen(methyl)chlorid mit einem lithiierten Aren und anschließend mit einem Alkin nach Erwärmung die metallacyclische Verbindung **A** liefert. Die allgemeine Anwendbarkeit dieser redu-



tiven Kupplung ist bereits dokumentiert^[4]. Werden die in Benzol gelösten Zirconacyclen **1–3** mit einem Äquivalent XSbCl₂ (**a**, X = Cl; **b**, X = Ph) umgesetzt, so erhält man die Stibaindole **4–6**^[5]. Das als einziges Beiprodukt anfallende Cp₂ZrCl₂ wird durch Flash-Chromatographie an Aluminiumoxid(III) (**4b–6b**) oder an wasserfreiem MgSO₄ (**4a–6a**) abgetrennt.



Die stibacyclischen Verbindungen **4–6** fallen kristallin an und sind relativ luftstabil. Die 1-Chlor-Derivate zersetzen sich langsam bei längerem Aufbewahren an Luft zu bislang noch nicht identifizierten Produkten; in trockener Stickstoffatmosphäre sind sie jedoch unbegrenzt haltbar. Die 1-Phenyl-Derivate sind noch um einiges widerstandsfähiger und lassen sich ohne merkliche Zersetzung an Luft lagern. In Lösung hingegen neigen die Komplexe **4–6** deutlich stärker zur Zersetzung. Alle Verbindungen wurden durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse oder hochauflösende Massenspektrometrie charakterisiert. Molmassenbestimmungen in Benzol zeigen, daß die Stibaindole in Lösung monomer vorliegen^[6].

An einem Einkristall der Verbindung **5b** wurde eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt^[7], deren Ergebnis in Abbildung 1 dargestellt ist. Der Stibaindolring ist wie erwar-

[*] Prof. S. L. Buchwald, R. A. Fisher
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

Prof. B. M. Foxman
Department of Chemistry, Brandeis University
Waltham, MA 02254 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research und von Union Carbide gefördert.