

- [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. Geoffroy 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.

Yajimas 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

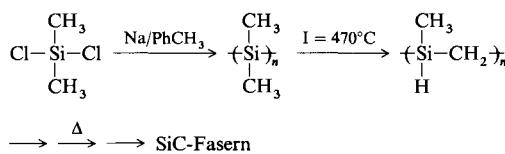
Unité Mixte CNRS/RP/USTL

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:

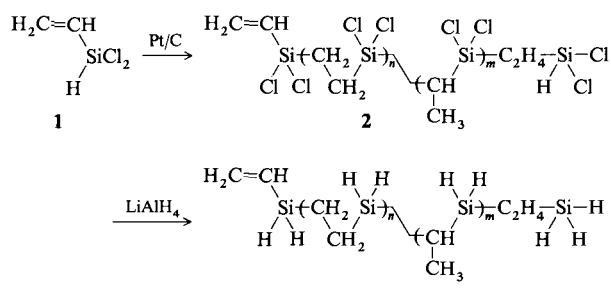
- 1) Es eröffnet keinen allgemeinen Zugang zu präkeramischen Polymeren, da es auf Polysilane als erste Polymerstufe beschränkt ist, benötigt äquimolare Menge Sodium, und es lassen sich lediglich die Substituenten am Silicium variieren.
- 2) Die Struktur des präkeramischen Polymers, das bei der Thermolyse 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.

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren von **3** (Tabelle 1) zeigen, daß hauptsächlich das β -Kohlenstoff-Atom silyliert wurde, statt wie erwartet das α -Kohlenstoff-Atom, also lineare $\text{SiH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -Einheiten entstanden sind, aber wenig $\text{SiH}_2\text{-CHMe}$ -Einheiten gebildet wurden: Das Verhältnis der beiden ^{29}Si -NMR-Hauptsignale beträgt 4/1, und im ^1H -NMR-Spektrum ist das Signal der Methylen-Protonen sehr intensiv.

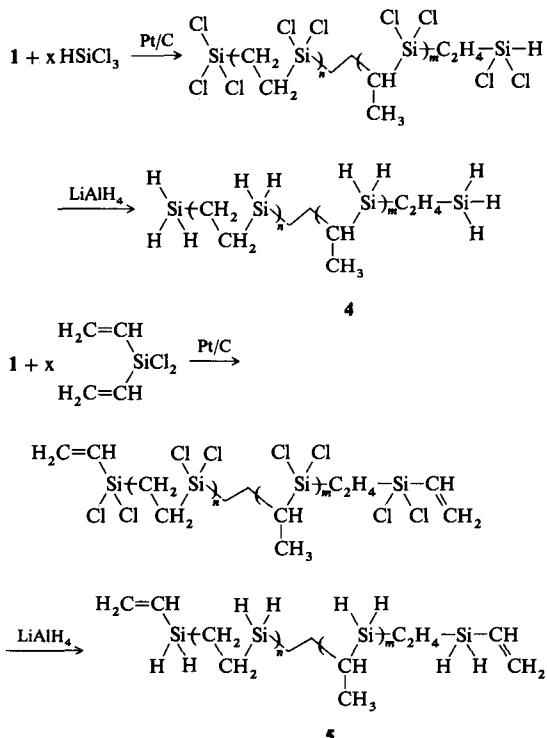
Tabelle 1. NMR-Zuordnungen für Oligomere des Typs **3** (200 MHz- ^{29}Si - und 250 MHz- ^1H -NMR-Spektren).

Oligomer		$\delta(^{29}\text{Si})$ [a]	$\delta(^1\text{H})$
$\text{H}_2\text{C=CH}-\overset{2}{\text{Si}}(\text{H}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2-\overset{1}{\text{Si}}(\text{H}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiH}_3$	a	Si1 -21.9	Ha 3.9
	b	Si2 -31.8	Hb 3.75
	c	Si3 -55.0	Hc 3.5
$\text{H}_2\text{C=CH}-\overset{2}{\text{Si}}(\text{H}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2-\overset{1}{\text{Si}}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-SiH}_3$	d	Si1 -19.8	Hd 0.75
	f	Si2 -28.9	0.77
		Si3 -51.9	He 0.35
		Hf 1.25	

[a] Diese Zuordnungen sind durch Spin-Echo-Experimente und Vergleich mit den Spektren der Oligomere **4** und **5** bestätigt worden.

Das Zahlenmittel der Molmasse, M_n , wurde sowohl durch Gelpermeationschromatographie als auch durch Gasphasen-Osmometrie bestimmt und ergibt für **3** einen DP_n -Wert von 15 bis 20 Einheiten. In allen Polymerisationsexperimenten wurde zudem die Bildung di- und trimerer Spezies als Isomerengemische aus Verbindungen mit sechs- und fünfgliedrigen Ringen beobachtet. Als Endgruppen von **3** wurden (Vinyl) H_2Si - und H_3Si -Einheiten ermittelt.

Durch Polymerisation in Gegenwart von Abbruchreagentien haben wir die Oligomere **4** und **5** hergestellt, die jeweils an beiden Enden die gleichen Gruppen aufweisen (Schema 3). Diese Oligomere dienen zur Bestätigung der Endgruppen-Zuordnung bei **3**.



Schema 3. Synthese von Oligomeren mit identischen Anfangs- und Endgruppen. $x = 0.1, 0.2$.

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) unter gleichmäßigem Erhitzen (5 K pro min) auf 1300 °C trat bei **4** ein sehr hoher Gewichtsverlust auf, und man erhielt nur 12% keramischen Rückstand statt der für die theoretische Umwandlung $\text{SiC}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiC}$ erwarteten 69%. Anders als **5** (Abb. 1) und **3** zeigt **4** (Abb. 1) bei 180 °C keine Exothermie bei der Differentialthermoanalyse (DTA). Ferner entspricht die TGA-Kurve von **4** einem gleichmäßigen Gewichtsverlust. Offenbar nimmt der Keramisierungsprozeß im Fall von **4** einen anderen Verlauf als bei **3** und **5**. Diese Beobachtung kann mit dem Vorhandensein von Vinylgruppen in Zusammenhang gebracht werden: **5** weist mit 52% eine hohe und wesentlich bessere Keramik-Ausbeute auf als das nur eine Vinylgruppe enthaltende **3** (32%).

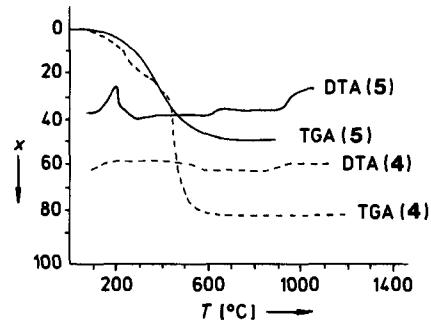


Abb. 1. DTA- und TGA-Kurven der Oligomere **4** (---) und **5** (—). x = Massenverlust in %.

Die einfachste Erklärung ist, daß die Vinylgruppen von den Si-H-Funktionen hydrosilyliert werden. Diese Reaktion führte zu der in den DTA-Kurven beobachteten Exothermie und ergäbe ein stärker vernetztes Polymer. Die Abspaltung flüchtiger Verbindungen würde so vermieden. Wie wirksam die Ausbeute an keramischem Rückstand durch Quervernetzung gesteigert wird, ist für Siliciumnitrid^[8] und Siliciumcarbid^[9] bereits gut belegt.

Das aus **3** und **5** erhaltene SiC blieb bis 1000–1100 °C amorph. Oberhalb von 1100 °C trat Kristallisation ein: β - SiC wurde durch Röntgenbeugung identifiziert. Die Mikroanalyse einer bei 950 °C hergestellten Probe ergab genau ein Si/C-Verhältnis von 1/1. Der Sauerstoffgehalt (0.3–3%) hängt stark von den experimentellen Bedingungen bei der Herstellung des Oligomers und der Keramisierung ab. Der Sauerstoffgehalt kann durch sorgfältige Versuchsführung minimiert werden. Der erhaltene Rückstand ist ein kompakter Feststoff mit einer Dichte von 2.1 g cm^{-3} – niedriger als die von β - SiC (3.12) – und einer spezifischen Oberfläche zwischen 0.5 und $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, abhängig von der thermischen Behandlung.

Die hier beschriebenen Versuche haben gezeigt, daß unter Pt-Katalyse präkeramische Oligomere, die Vorstufen von SiC -Keramiken sind, direkt synthetisiert werden können. In Anbetracht der vielfältigen chemischen Variationsmöglichkeiten bei der Hydrosilylierung ist zu hoffen, daß dieser Weg zu vielen neuen SiC -Keramik-Vorstufen führen wird. Da wir zudem mit oligomeren Carbosilanen eine gute Ausbeute an SiC -Keramik erhielten, ist es offenbar nicht notwendig, Polymere mit hoher Molmasse für die Keramisierung zu verwenden. Der springende Punkt ist die Quervernetzung der Ketten mit chemischen Mitteln (in unserem Fall durch Hydrosilylierung).

Schließlich zeigt ein Vergleich des Verhaltens unseres Oligomers mit $\text{SiH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -Einheiten während der Pyrolyse mit dem des Polymers, das aus $-\text{SiHMe-CH}_2$ -Einheiten be-

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. 2853 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. Dunoguès, M. Biro, 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. Seyerth, 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. Seyerth, 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.

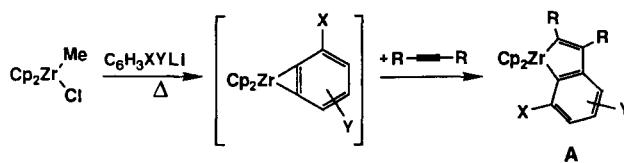
Synthese und Struktur von Stibaindolen **

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

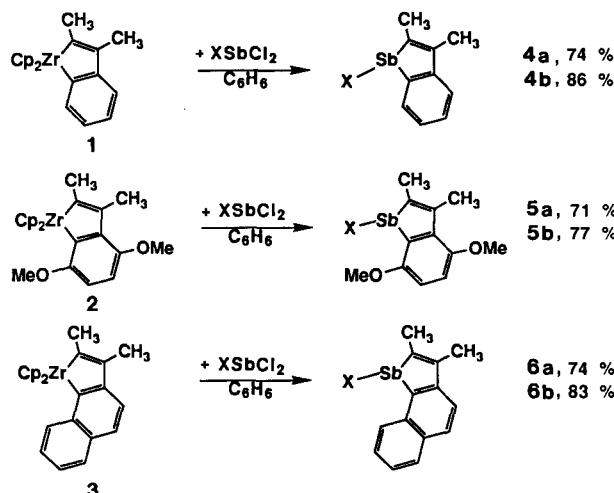
Heterocyclische Verbindungen sind in der Organischen Chemie allgegenwärtig und aus diesem Grund ein beliebtes Syntheseziel. Der weitaus größte Teil der Bemühungen konzentrierte sich auf die Synthese heterocyclischer Systeme, die in der Natur zu finden sind und Elemente aus der zweiten und dritten Reihe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

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 redukti-



tiven Kupplung ist bereits dokumentiert^[4]. Werden die in Benzol gelösten Zirconacyclen **1–3** mit einem Äquivalent XSB₂Cl₂ (**a**, X=Cl; **b**, X=Ph) umgesetzt, so erhält man die Stibaindole **4–6**^[5]. Das als 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. Molekulargewichtsbestimmungen 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.