

- [8] Kristalldaten von **3**: $C_{18}H_{48}Cl_2Cr_2N_6O_{17}$, monoklin, $a = 8.610(3)$, $b = 12.889(7)$, $c = 14.859(9) \text{ \AA}$, $\beta = 102.91(4)^\circ$, $V = 1607.28$, $Z = 2$, Raumgruppe $P2_1/m$ (C_{2h}^2 , Nr. 11), $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.89 \text{ mm}^{-1}$, 1004 unabhängige, beobachtete Reflexe ($I > 2.0\sigma(I)$), $R = 0.087$; $R_w = 0.059$.
- [9] Literatur zur Struktur und Magnetismus der Komplexe **1–16** (Tabelle 1) 1: Lit. [2]; 2: diese Arbeit; 3: diese Arbeit; 4: P. Andersen, A. Dossing, E. Larsen, E. Pedersen, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1987**, *41*, 381; 5: Lit. [5] und S. Kremer, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 887; 6: D. J. Hodgson in [1c], S. 517; 7: Lit. [6]; 8: A. Bencini, M. DiVaira, F. Mani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, *41*; 9: R. Bouma, J. H. Teuben, W. R. Beukema, R. L. Bannister, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2715; 10–16: I. E. Grey, P. W. Smith, *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 73; B. Leuenberger, H. Güdel, P. Fischer, *J. Solid State Chem.* **1986**, *64*, 90; O. Kahn, B. Briat, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *32*, 376; B. Leuenberger, H. U. Güdel, J. K. Kjems, D. Petitgrand, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1035; A. Earnshaw, J. Lewis, *J. Chem. Soc.* **1961**, 396; R. Saillant, R. B. Jackson, W. E. Streib, K. Folting, R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1453.
- [10] Der in Lit. [9] für den Komplex **9** angegebene J -Wert ist um den Faktor 2 zu groß berechnet, weil die dort angegebene Formel zur Anpassung für χ/V gilt und nicht – wie angegeben – für χ_M . Der von Earnshaw und Lewis [9] angegebene J -Wert für **15** ist falsch berechnet. Eine neue Auswertung der publizierten χ_M -Daten für **15** [9], sowie eine neue, eigene Suszeptibilitätsmessung ergaben $J = -1.67 \text{ cm}^{-1}$.
- [11] R. E. Coffman, G. R. Buettner, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2387.
- [12] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.
- [13] Daß flächenverknüpfte Mn^{IV}_2 , Cr^{III}_2 und V^{II}_2 -Komplexe nach Gleichung (b) gut korrelieren, impliziert, daß sich zwei gegenüberliegende Faktoren kompensieren: Die 3d-Metallorbitale von Mn^{IV} -Ionen sind stärker kontrahiert als die der Cr^{III} - bzw. V^{II} -Ionen, wodurch die Mn-X-Bindungen kürzer sind als die entsprechenden Cr-X- bzw. V-X-Bindungen (X = Brückennatom). Dies führt dann bei analogen $M(\mu\text{-X})_3M$ -Verbindungen ($M = Mn^{IV}$, Cr^{III} , V^{II}) zur $M \cdots M$ -Abstandsfolge $Mn^{IV}_2 < Cr^{III}_2 < V^{II}_2$, wodurch der Kontraktionseffekt kompensiert wird.
- [14] B. Leuenberger, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 181.
- [15] I. E. Grey, P. W. Smith, *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 73.

Diprotoniertes Tetra(2-pyridyl)pyrazin und seine chemische Mimese *** mit unterschiedlichen Wasserstoffbrücken **

Von Hans Bock*, Thorsten Vaupel, Christian Näther,
Klaus Ruppert und Zdenek Havlas

Professor Gerhard Quinkert zum 65. Geburtstag gewidmet

In Tetra(2-pyridyl)pyrazin, das nach cyclovoltammetrischen Messungen^[1] Protonenschwamm-Eigenschaften^[2, 3] aufweist, sind vier Pyridinringe mit einem zentralen Pyrazinring durch vier C-C-Achsen verknüpft, wodurch die insgesamt 132 Freiheitsgrade des 46-Zentren-Moleküls $C_{24}H_{16}N_6$ im wesentlichen auf vier Rotationen beschränkt werden. Durch diesen dynamischen Aspekt stimuliert, haben wir die Kristallstrukturen der Neutralsubstanz^[4] (Abb. 1 oben) sowie ihrer diprotonierten Salze mit den wahlweise „hakten“ oder „Kohlenwasserstoff-umhüllten“ Gegenanionen Cl^{\ominus} ^[5] (Abb. 1 Mitte) bzw. $(C_6H_5)_4B^{\ominus}$ ^[6] (Abb. 1 unten) bestimmt.

[*] Prof. Dr. H. Bock, cand. chem. T. Vaupel, Dipl.-Chem. C. Näther, Dipl.-Chem. K. Ruppert

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main 50

Dr. Z. Havlas

Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften
Flemingova Nam 2, CS-16610 Prag 6 (Tschechoslowakei)

[**] Strukturen ladungsgestörter und räumlich überfüllter Moleküle, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert. – 12. Mitteilung: H. Bock, H. Borrmann, Z. Havlas, H. Oberhammer, K. Ruppert, A. Simon, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1678.

[***] Mimese = Schutztracht mancher Tiere, die sich vor allem in der Färbung (seltener in der Gestalt) belebten und unbelebten Körpern ihrer Umgebung anpassen können (Duden Bd. 5, Fremdwörterbuch, Bibliographisches Institut Mannheim, 1974, S. 465).

In Tetra(2-pyridyl)pyrazin^[4] (Abb. 1 oben) sind die beiden Pyridinringe auf jeder Seite des Pyrazinrings aus dessen Ebene jeweils um etwa 50° nach oben und unten verdrillt. Hierdurch resultiert im inversionssymmetrischen Molekül zwischen entgegengesetzt gedrehten benachbarten Pyridin-Substituenten ein $N \cdots N$ -Abstand von 324 pm, welcher die Summe zweier N-Interferenzradien von je 155 pm^[7b] überschreitet, wodurch die repulsiven Stickstoffelektronenpaar-Wechselwirkungen verringert sind.

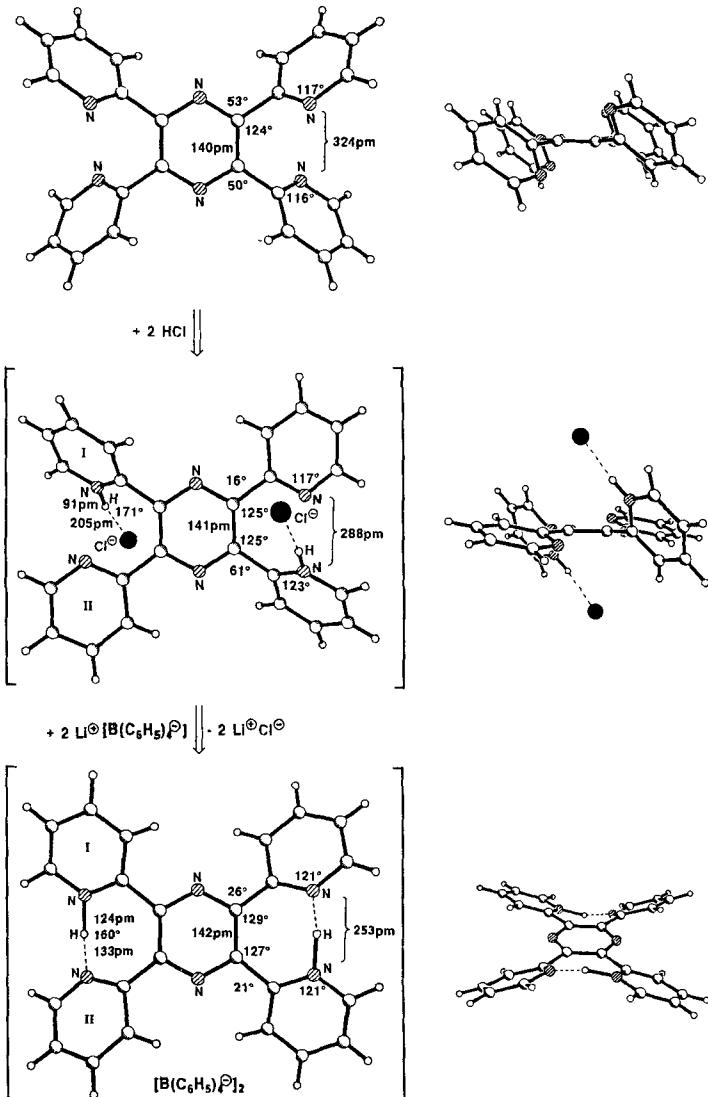


Abb. 1. Strukturen von Tetra(2-pyridyl)pyrazin (oben) und seinen diprotonierten Salzen mit Chlorid- und Tetraphenylborat-Anionen (Mitte bzw. unten). Alle Sechsringgerüste enthalten ein Inversionszentrum. Wesentliche Bindungslängen [pm] ($\pm 1 \text{ pm}$) und Winkel [$^\circ$] ($\pm 1^\circ$) sind eingetragen; weitere Strukturdetails siehe [4–6].

Bei Umsetzung mit HCl werden zwei diagonal gegenüberliegende Pyridinringe protoniert, und es bilden sich zu den beiden elektronenreichen Chlorid-Ionen ($r_{Cl^{\ominus}} = 180 \text{ pm}$ ^[7a]) jeweils Wasserstoffbrücken $N^{\oplus}\text{-H} \cdots Cl^{\ominus}$ mit Abständen zwischen Protonendonator- und Protonenacceptor-Zentrum von 295 pm. Gleichzeitig schwenken die unprotonierten Pyridinringe weitgehend in die Ebene des Pyrazinrings ein ($\phi = 50^\circ \rightarrow 16^\circ$), so daß die Abstände $(H)N^{\oplus} \cdots N$ auf 288 pm und damit unter die Summe zweier N-Interferenzradien von 310 pm sinken^[5] (Abb. 1 Mitte). Die röntgenographisch ermittelten Bindungslängen $N^{\oplus}\text{-H}$ von 91 pm sind nach Vergleich mit Neutronenbeugungsstrukturdaten^[7c] auf etwa 104 pm und

damit die Abstände $H^{\oplus} \cdots Cl^{\ominus}$ in Übereinstimmung mit Literaturangaben^[17b] auf 185 bis 190 pm zu korrigieren. Im Gegensatz hierzu können die ermittelten Winkel $N^{\oplus}HCl^{\ominus} = 171^\circ$ vermutlich unverändert^[17c] übernommen werden.

Austausch des elektronenreichen und daher bevorzugten Protonenacceptorzentrums Chlorid-Anion gegen das Phenyl-umhüllte und daher unter den Reaktionsbedingungen nicht protonierbare Tetraphenylborat gelingt durch Umsalzen des Tetra(2-pyridyl)pyrazin-dihydrochlorids in Acetonitril mit $Li[B(C_6H_5)_4]$, wobei Gelbfärbung erst nach dessen Zugabe beobachtet wird^[6]. Strukturbestimmung der gelben Kristalle ergab drastische Änderungen (Abb. 1 unten): So werden auf 21° und 26° verringerte Verdrillungswinkel der Pyridinringe und damit ein eingeebnetes, die Farbe erklärendes Molekülgerüst ermittelt. Wesentliche Ursache ist die Bildung zweier intramolekularer Wasserstoffbrücken $N^{\oplus}-H \cdots N$ zwischen den jeweils nur noch 253 pm voneinander entfernten N-Zentren benachbarter Pyridinringe, in denen sich die unkorrigierten Abstände $N^{\oplus}-H$ von 124 pm und $H \cdots N$ von 133 pm beidseits des Knickwinkels von 160° um nur 9 pm unterscheiden. Die auch für Protonenschwämme sehr kurzen ($N^{\oplus}(H) \cdots N = 265-254$ pm^[3]) sowie nahezu symmetrischen ($\Delta(N^{\oplus}-H/H \cdots N) = 16-17$ pm^[3]) intramolekularen $N^{\oplus}(H) \cdots N$ -Brücken verändern weitere Strukturparameter von Tetra(2-pyridyl)pyrazin (Abb. 1 oben): So werden die Pyrazin-CCC-Außewinkel teils auf 129° (!) aufgeweitet und die unterschiedlichen Pyridin-*ipso*-Winkel von 123° und 117° im Dihydrochlorid (Abb. 1 Mitte) erwartungsgemäß^[2] auf 121° ausgeglichen.

Zum Problem unterschiedlicher Wasserstoffbrücken in derselben Verbindung^[17e,f] liefern umfangreiche quantenchemische Rechnungen für unser Modellbeispiel^[18] folgende Zusatzinformationen:

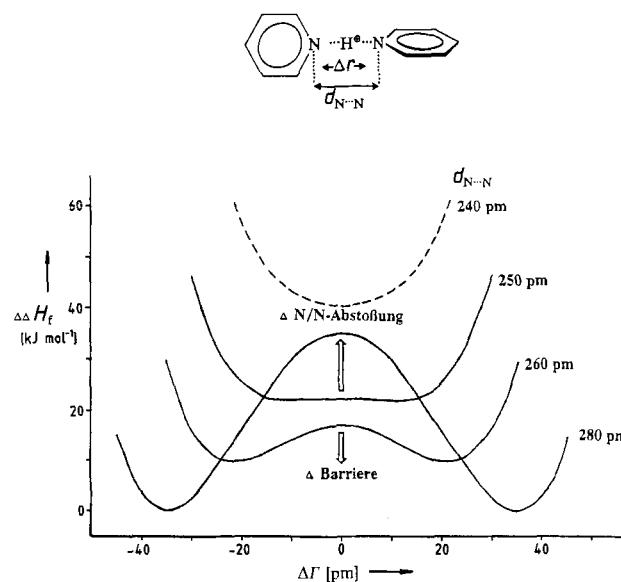
1) Die für den Festkörper ermittelte Vorzugskonformation von Tetra(2-pyridyl)pyrazin (Abb. 1 oben) wird durch eine vollständige AM 1-Geometrieoptimierung ausgehend von Standard-Strukturparametern reproduziert^[18a]. Eine durch Rotation aller Pyridinringe konstruierbare Anordnung mit Triaza-Chelatzangen aus benachbarten Pyrazin- und Pyridin-Stickstoffelektronenpaaren ist offenbar wegen der dann innerhalb der N-Interferenzradiensumme liegenden $N \cdots N$ -Abstände von etwa 290 pm energetisch benachteiligt.

2) Für die doppelte Protonierung und für die Umwandlung der beiden externen in intramolekulare H^{\oplus} -Brücken werden Bildungsenthalpien von $+ 91 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $+ 443 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet^[18b]; diese Gasphasen-Werte sind jedoch um die unbekannten Differenzen der Solvationsenergien sowie der Gitterenergien zu korrigieren.

3) Die mit den Kristallstrukturdaten berechneten AM 1-Ladungsverteilungen für Tetra(2-pyridyl)pyrazin M und seine verschiedenen Diprotonierungsprodukte $[M H_2^{\oplus} Cl_2^{\ominus}]$ und $[M H_2^{\oplus}]$ zeigen signifikante Unterschiede. So werden für die H^{\oplus} -Brückenzentren Restladungen von $+ 0.33$ ($[M H_2^{\oplus} Cl_2^{\ominus}]$) und $+ 0.38$ ($[M H_2^{\oplus}]$) berechnet; für das Chlorid-Ion $- 0.82$. Die Teilladungen an den Pyridin-N-Zentren ändern sich von $- 0.12$ (M) über $- 0.05$ und $- 0.16$ ($[M H_2^{\oplus} Cl_2^{\ominus}]$) zu $- 0.16$ und $- 0.19$ ($[M H_2^{\oplus}]$), so daß als Unterschiede für das Dichlorid mit einseitiger NH^{\oplus} -Brücke $\Delta q_N = 0.11$ und für das Bis(tetraphenylborat) mit nahezu symmetrischer intramolekularer H^{\oplus} -Brücke nur noch $\Delta q_N = 0.03$ vorausgesagt werden. Erwartungsgemäß verteilen sich die durch Diprotonierung eingebrachten positiven Ladungen teilweise auf die peripheren Pyridinwasserstoffzentren.

4) Für die Simulation der vor allem vom $N \cdots N$ -Abstand abhängigen Potentiale der H^{\oplus} -Brücken^[18c] wird von der durch Neutronenbeugung bestimmten Struktur des 4-Ami-nopyridin-semiperchlorates (Schema 1) ausgegangen^[19], welche zwischen den zueinander senkrecht angeordneten Pyridin-

ringen $N \cdots N$ -Abstände von 270 pm sowie für die unsymmetrische Wasserstoffbrücke $N^{\oplus}-H$ 117 pm und $H \cdots N$ 152 pm ergibt. Variation des Abstandes $d_{N \cdots N}$ zwischen 280 pm und 240 pm und schrittweises Bewegen des Brückenprotons entlang der N-N-Achse um Δr liefern bei jeweils vollständiger Geometrieoptimierung der Pyridinringe unterschiedliche Potentialkurven (Schema 1).



Schema 1. Potentialkurven für Pyridiniumpyridin [8c] (vgl. Text).

Für $N \cdots N$ -Abstände zwischen 280 pm und 250 pm wird jeweils ein Doppelminimum berechnet; die Höhe der Barriere nimmt von 35 auf 2 kJ mol^{-1} ab, und die Unterschiede in den NH-Bindungslängen sinken von 70 pm auf 22 pm. Für die optimale Bindungslänge von etwa 270 pm resultiert eine $N^{\oplus}-H \cdots N$ -Bindungsenergie von 54 kJ mol^{-1} . Bei Verkürzung des $N \cdots N$ -Abstandes von 260 pm auf 250 pm sagen die AM 1-Berechnungen infolge zunehmender N-N-Abstoßung eine Potentialanhebung voraus und für $d_{N \cdots N} = 245$ pm wird ein Einfachminimum mit gleichen $N-H^{\oplus}$ -Abständen von 122.5 pm gefunden. Alle sonstigen berechneten Größen zeigen nur geringe Änderungen: So variieren die Pyridin-*ipso*-Winkel zwischen 118° ($H \cdots N$ 197 pm) und 120° ($N^{\oplus}-H$ 103 pm) oder die Ladungsordnung $q_{H^{\oplus}}$ zwischen $+ 0.34$ ($N \cdots N$ 280 pm) und $+ 0.36$ ($N \cdots N$ 250 pm).

5) Im diprotonierten Tetra(2-pyridyl)pyrazin mit zwei intramolekularen Wasserstoffbrücken (Abb. 1 unten) sollte die Bewegung des Protons mit einer „Flip-flop“-Moleküldynamik gekoppelt sein: Die um 26° und 21° aus der Pyrazinringebene gedrehten benachbarten Pyridinringe müßten – sofern ihre unterschiedlichen Verdrillungswinkel nicht packungsbedingt sind – bei Übergang von einem in das andere Potentialminimum deren Beträge um $\pm 5^\circ$ ändern. In zusätzlichen AM 1-Modellberechnungen^[18d] werden bei Protonenverschiebung in zehn Schritten entlang der experimentell bestimmten Struktur mit $d_{N \cdots N} = 253$ pm und $\Delta d_{NH} = 9$ pm für die Barriere des Doppelminimums (Schema 1) folgende Ergebnisse erhalten: Höhe $\Delta\Delta H_f = 4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $d_{N-H^{\oplus}} = 128$ pm sowie Knickwinkel $N(H^{\oplus})N = 170^\circ$; Pyridin-*ipso*-Winkel 121° und Protonenladungsordnung $q_{H^{\oplus}} = + 0.38$.

Nach den quantenchemischen Näherungsberechnungen unterscheiden sich Tetra(2-pyridyl)pyrazin-dihydrochlorid und -bis(tetraphenylborat) somit auch in der Art ihrer Wasserstoffbrücke: Für das elektronenreiche Chlorid-Ion als Protonenacceptor resultiert wegen des langen $N \cdots N$ -Abstandes von 288 pm angenähert ein einfaches Potentialmini-

mum, in welchem das Proton energetisch günstig fixiert nur um seine Gleichgewichtslage schwingt. Demgegenüber entsprechen die intramolekularen $\text{N}^{\oplus}\text{-H}\cdots\text{N}$ -Brücken im „nackten“ Dikation, die zu den kürzesten bekannten^[3, 7, 10] mit geringstem Unterschied in den Bindungslängen $\text{N}^{\oplus}\text{-H}$ und $\text{H}\cdots\text{N}$ gehören^[3, 7, 9, 10] und bei deren Ausbildung sich der $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abstand um 35 pm (!) verkürzt (Abb. 1 Mitte und 1 unten), einem flachen Doppelminimumpotential mit niedriger Barriere. Die mit Moleküldynamik gekoppelte Protonenbewegung wird jedoch im Kristall bei 100 K^[6] offenbar unter Bildung eines Inversionszentrums weitgehend eingefroren.

Die hier für Tetra(2-pyridyl)pyrazin beim Umsalzen seines Dihydrochlorids in Acetonitril bei Zugabe von Lithiumtetraphenylborat beobachtete chemische Mimeose tritt vermutlich auch bei anderen protonierbaren Stickstoffbasen auf und ist möglicherweise biologisch wichtig. In weiterführenden Untersuchungen wird die Einkristallzüchtung von bekannten Metallkation-Chelatkomplexen^[11] des Tetra(2-pyridyl)pyrazins angestrebt.

Eingegangen am 14. November 1991 [Z 5019]

CAS-Registry-Nummern:

Tetra(2-pyridyl)pyrazin-dihydrochlorid, 138901-51-6; Tetra(2-pyridyl)pyrazin, 25005-97-4; Tetra(2-pyridyl)pyrazin-bis(tetraphenylborat), 138901-52-7.

- [1] H. Bock, D. Jaculi, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1091.
- [2] Vgl. hierzu: H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, im Druck (Maiheft) und zit. Lit.
- [3] H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 865; T. Barth, C. Krieger, F. A. Neugebauer, H. A. Staab, *ibid.* **1991**, *103*, 1006 bzw. **1991**, *30*, 1030 und jeweils zit. Lit.
- [4] Tetra(2-pyridyl)pyrazin (Alpha): 100 mg werden aus 3 mL trockenem HCCl_3 in *n*-Hexan-Atmosphäre kristallisiert. Farblose Blättchen; für die Kristallstrukturanalyse danken wir Dr. J. W. Bats, Universität Frankfurt; vgl. T. Vaupel, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt, **1992**. Das Molekül ist um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet. Winkelsummen aller Sechsringe 720°, Bindungslängen C-N 134, C-C(Ring) 138–139, C-C 149.
- [5] a) Tetra(2-pyridyl)pyrazin-dihydrochlorid: 520 mg (1.3 mmol) Tetra(2-pyridyl)pyrazin werden in 60 mL wässriger 1 N HCl bei Raumtemperatur 2 h gerührt, das Wasser im Vakuum abgezogen und der getrocknete Rückstand aus 200 mL Acetonitril umkristallisiert. Einkristalle; 70 mg werden in 100 mL siedendem Acetonitril gelöst und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt; nach 2 d sind farblose Polyeder gewachsen. Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_6$ (461.23), $a = 940.5(2)$, $b = 771.8(2)$, $c = 1563.2(6)$ pm, $\beta = 105.13(3)^{\circ}$, $V = 1095.3 \times 10^6$ pm³ (100 K), $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.399 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.32 \text{ mm}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, 6843 gemessene Reflexe im Bereich $3^{\circ} \leq \theta \leq 60^{\circ}$, davon 2493 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$. Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-Plus), $N = 2943$, $NP = 182$, $R = 0.033$, $R_w = 0.037$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.00008 F^2$, GOOF = 2.864, Shift/Err ≤ 0.001, Restelektrodenichte + 0.43/− 0.30 e₀ Å³. Empirische Absorptionskorrektur, Extinktionskorrektur, alle C-, N-, und Cl-Atome anisotrop, H-Atome (aus Differenz-Fourier-Analyse) isotrop verfeinert. Das Dihydrochlorid ist um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet. Winkelsummen aller Ringe 720°, Bindungslängen C-N 134, C-C(Ring) 139, C-C 149. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56020, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [6] Tetraphenylborat des diprotonierten Tetra(2-pyridyl)pyrazins: Eine Aufschämmung von 200 mg (0.04 mmol) Dihydrochlorid in 20 mL Acetonitril wird durch langsame Methanolzugabe gelöst. Bei Zusatz von 800 mg (2.5 mmol) Lithiumtetraphenylborat in 5 mL Acetonitril tritt Gelbfärbung ein; nach 3 h sind gelbliche Quader gewachsen. Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{72}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{N}_6$ (1028.7); $a = 11.082(6)$, $b = 11.160(7)$, $c = 12.366(6)$ pm, $\alpha = 80.98(5)$, $\beta = 84.87(4)$, $\gamma = 63.68(4)^{\circ}$, $V = 1353 \times 46 \times 10^6$ pm³ (100 K), $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.263 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.07 \text{ mm}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, 5461 gemessene Reflexe im Bereich $3^{\circ} \leq \theta \leq 55^{\circ}$, davon 3833 unabhängige mit $I > 1\sigma(I)$. Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-Plus), $N = 3833$, $NP = 478$, $R = 0.054$, $R_w = 0.040$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.0002 F^2$, GOOF 1.3660, Shift/Err ≤ 0.001, Restelektrodenichte + 0.40/− 0.26 e₀ Å³. Empirische Absorptionskorrektur, Extinktionskorrektur, B-, C- und N-Atome anisotrop, H-Atome (aus Diffe-
- renz-Fourier-Analyse) isotrop verfeinert. Das Dikation ist um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet. Winkelsummen aller Ringe 720°, Bindungslängen C-N 134, C-C(Ring) 139, C-C 150. Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur vgl. [5b].
- [7] Ausgewählte Übersichtsartikel zu Wasserstoffbrückenbindungen: a) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, 1987, S. 355–376; b) J. Elmsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 91–24; c) R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 320–326; d) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290. e) Unter den Beispielen für unterschiedliche Wasserstoffbrücken in der gleichen Verbindung sei vor allem auf die gelben und weißen polymorphen Formen des 3,6-Dichlor-2,5-dihydroxyterephthalsäuredimethylesters hingewiesen (Q.-C. Yang, M. F. Richardson, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1988**, *45*, 312), in denen verschiedene intramolekulare Brücken O-H···O und O-H···Cl vorliegen. f) Für Mono- und Diprotonierung vgl. beispielsweise R. Schwesinger, M. Missfeldt, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1165.
- [8] Alle quantenchemischen Berechnungen sind mit dem AM1-Verfahren (M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902; Programm-Version SCAMP 4.0, T. Clark, Universität Erlangen) durchgeführt worden. a) Für das Neutralmolekül liefert vollständige Geometrieoptimierung ausgehend von Standard-Strukturparametern $\Delta H_f = 984 \text{ kJ mol}^{-1}$, C-N 135 pm, C-C(Ring) 140 pm, C-C 149 pm, *ipso*-Winkel in Pyridin 117°, Verdrillungswinkel 54°, nichtbindender Abstand N···N 320 pm; $e_1 = 9.06 \text{ eV}$ (exp. $\text{IE}_1^+ = 8.1 \text{ eV}$; T. Vaupel, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt, **1992**). b) Die Berechnungen der diprotonierten Verbindungen erfolgten ausgehend von den Kristallstrukturdaten. Dichlorid (Abstand N···H nach [7c] auf 104 pm korrigiert): $\Delta H_f = 1132 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($M\text{H}_2^{\oplus}\text{Cl}_2^{\ominus}$) und 2314 kJ mol^{-1} ($M\text{H}_2^{\oplus}$); Bis(tetraphenylborat): $\Delta H_f = 2411 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($M\text{H}_2^{\oplus}$). c) Für die Modellberechnungen $\text{H}_5\text{C}_5\text{N}^{\oplus}\text{-H}\cdots\text{NC}_5\text{H}_5$ wird von der durch Neutronenbeugungsanalyse bestimmten Struktur [9] mit senkrecht zueinander angeordneten Sechsringen ausgegangen und der N···N-Abstand zwischen 280 und 240 pm variiert. Für die einzelnen Potentialkurven $\Delta\Delta H_f/\Delta r$ (Schema 1) ist das Brückensproton in 5 pm-Schritten entlang der N-N-Achse bewegt und das Gesamtsystem einschließlich beider Pyridinringe jeweils vollständig geometrieoptimiert worden. Zusätzliche Berechnungen mit coplanaren Pyridinringen führen zu gleichartigen Potentialkurven, deren $\Delta\Delta H_f$ -Werte um 2 bis 3 kJ mol^{-1} höher liegen. Hingewiesen sei darauf, daß semiempirische Rechenverfahren wegen unzureichender NH···N-Parametrisierung häufig N-N-Abstoßung gegenüber H^{\oplus} -Brückenanziehung überbetonen. d) Für die Berechnungen an diprotoniertem Tetra(2-pyridyl)pyrazin mit zwei intramolekularen H^{\oplus} -Brücken unter Simulation der „Flip-flop“-Moleküldynamik wird von den kartesischen Koordinaten der experimentellen Struktur (Abb. 1 unten) ausgegangen und diese in zehn gleichgewichteten Schritten in die des Spiegelbildes überführt. Hierbei steigt die Bildungsenthalpie von 2410 kJ mol^{-1} bis auf 2414 kJ mol^{-1} im fünften Berechnungsschritt an. Die angegebenen Strukturparameter entsprechen den Interpolationswerten.
- [9] J. Roziere, J. M. Williams, E. Grech, Z. Malarski, L. Sobczyk, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 6117; vgl. auch: P. Tenlon, R. G. Delaplane, I. Olovson, J. Roziere, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, *41*, 479.
- [10] Eine angesichts der Vielzahl von Veröffentlichungen [7c] unvollständige Literaturrecherche ergibt eine mit 252.6 pm vergleichbar kurze N···H···N-Brücke in 1,6-Diazabicyclo[4.4.4]tetradecan-hydrochlorid (R. W. Alder, A. G. Orpen, R. B. Sessions, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 999); die Position des H^{\oplus} -Zentrums wird nicht angegeben. Als bislang kürzester N···N-Abstand wurden 247 pm für *syn*-1,6:8,13-Diimino[14]annulen-perchlorat gefunden (R. Sestro, T. Pilati, M. Simonetta, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3185).
- [11] Vgl. z.B. die Zusammenfassung: S. Hünig, H. Quast, *Neuere Farbige Systeme* (Abstr. II. Int. Farbensymposium, Elmau, 1964), Verlag Chemie, Weinheim, **1964**, S. 17–19 und 35–43; T. Vaupel, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt, **1992**. Vgl. auch H. A. Goodwin, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6415.

Ein Arsanylidensilan („Arsasilen“) und seine Derivatisierung mit Tellur und Benzophenon**

Von Matthias Drieb^{*} und Hans Pritzkow

Organosiliciumverbindungen mit niederkoordinierten Si-Atomen und Mehrfachbindungen zum Silicium waren für

[*] Dr. M. Drieb, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) gefördert. Der Messer-Griesheim GmbH, Duisburg, danken wir für Chemikalien. Herrn Prof. Dr. W. Siebert, Heidelberg, für Unterstützung.