

mum, in welchem das Proton energetisch günstig fixiert nur um seine Gleichgewichtslage schwingt. Demgegenüber entsprechen die intramolekularen $N^{\oplus}\cdots H\cdots N$ -Brücken im „nackten“ Dikation, die zu den kürzesten bekannten^[3, 7, 10] mit geringstem Unterschied in den Bindungslängen $N^{\oplus}\cdots H$ und $H\cdots N$ gehören^[3, 7, 9, 10] und bei deren Ausbildung sich der $N\cdots N$ -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 Mimese 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 \approx 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: $C_{24}H_{18}Cl_2N_6$ (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), $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.399$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.32$ mm⁻¹, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, 6843 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, davon 2493 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$. Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-Plus), $N = 2943$, $NP = 182$, $R = 0.033$, $R_w = 0.037$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.00008 F^2$, $GOOF = 2.864$, $\text{Shift/Err} \leq 0.001$, Restelektrodenichte $+ 0.43/-0.30$ e₀ Å⁻³. 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 Aufschlammung 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: $C_{72}H_{58}B_2N_6$ (1028.7); $a = 11.082(6)$, $b = 11.160(7)$, $c = 12.366(6)$ pm; $\alpha = 80.98(5)$, $\beta = 84.87(4)$, $\gamma = 63.68(4)^\circ$, $V = 1353 \times 46$ 10⁶ pm³ (100 K), $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.263$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.07$ mm⁻¹, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, 5461 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, davon 3833 unabhängige mit $I > 1\sigma(I)$. Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-Plus), $N = 3833$, $NP = 478$, $R = 0.054$, $R_w = 0.040$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.0002 F^2$, $GOOF = 1.3660$, $\text{Shift/Err} \leq 0.001$, Restelektrodenichte $+ 0.40/-0.26$ e₀ Å⁻³. Empirische Absorptionskorrektur, Extinktionskorrektur, B-, C- und N-Atome anisotrop, H-Atome (aus Differenz-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*, 320–236; 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 verschiedenartige intramolekulare Brücken O-H \cdots O und O-H \cdots 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 $\Delta H_f = 984$ 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 $N\cdots N$ 320 pm; $\epsilon_1 = 9.06$ eV (exp. IE₁ = 8.1 eV; T. Vaupel, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt, **1992**). b) Die Berechnungen der diprotonierten Verbindungen erfolgten ausgehend von den Kristallstrukturdaten. Dichlorid (Abstand $N^{\oplus}\cdots H$ nach [7c] auf 104 pm korrigiert): $\Delta H_f = 1132$ kJ mol⁻¹ ($[MH_2^+Cl_2^-]$) und 2314 kJ mol⁻¹ ($[MH_2^+]$); Bis(tetraphenylborat): $\Delta H_f = 2411$ kJ mol⁻¹ ($[MH_2^+]$). c) Für die Modellberechnungen $H_3C_3N^{\oplus}\cdots H\cdots NC_3H_5$ wird von der durch Neutronenbeugungsanalyse bestimmten Struktur [9] mit senkrecht zueinander angeordneten Sechsringen ausgegangen und der $N\cdots N$ -Abstand zwischen 280 und 240 pm variiert. Für die einzelnen Potentialkurven $\Delta\Delta H_f/\Delta r$ (Schema 1) ist das Brückenproton 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 $NH\cdots N$ -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 $N^{\oplus}\cdots H\cdots N$ -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 $N\cdots N$ -Abstand wurden 247 pm für *syn*-1,6:8,13-Diiminof[4]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**

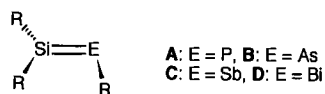
Von Matthias Drieff* und Hans Pritzkow

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

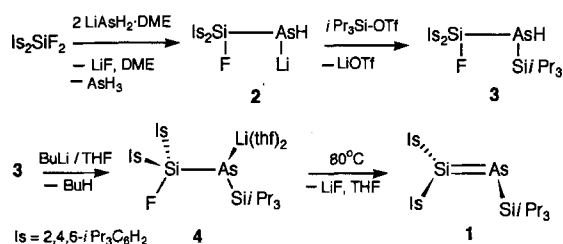
[*] Dr. M. Drieff, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] 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.

die neuere Entwicklung der Siliciumchemie von großer Bedeutung. In den letzten zehn Jahren hat sich die Nutzung von beispielsweise Disilenen, Silaalkenen und Silaniminen zur Darstellung neuer Klassen von Organosiliciumverbindungen eindrucksvoll bewährt^[1]. Bei Untersuchungen zu Struktur und Reaktivität von Verbindungen mit niederkordinierten Si-Atomen kommt der Synthese von ungesättigten Si-Verbindungen des Typs $R_2Si=E$ mit neuen Kombinationen von Element-Silicium-(p-p)_x-Bindungen und λ^4, σ^3 -koordinierten Si-Atomen eine Schlüsselstellung zu. Deshalb suchen wir nach effizienten Wegen zu isolierbaren Verbindungen mit π -Bindungen zwischen Silicium und den schweren Homologen der 15. Gruppe, d.h. Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut. Während Verbindungen mit einer P-Si- π -Bindung („Phosphasilene“) A^[2] bereits bekannt sind, gibt es für die homologen Systeme B–D bisher kein Beispiel.



Kürzlich gelang uns, ausgehend von Is_2SiF_2 ($Is = 2,4,6-iPr_3C_6H_2$) und $LiPH_2 \cdot DME$ ($DME = Dimethoxyethan$), in einer mehrstufigen Reaktion eine einfache Synthese thermisch stabiler und gleichzeitig aktivierter Phosphanyliden-silane („Phosphasilene“) ^[3]. Es hat sich gezeigt, daß dieser Syntheseweg überraschend einfach auch zur Darstellung von **1**, des ersten Arasilens, geeignet ist. So führt die Umsetzung von Is_2SiF_2 mit zwei Äquivalenten $LiAsH_2 \cdot DME$ bei 20 °C in THF quantitativ zum lithiierten Kupplungsprodukt **2**, das in THF einige Tage beständig ist.



2, das nicht isoliert wird, läßt sich mit Trifluormethansulfonsäuretriisopropylsilylester direkt zum Disilylarsan **3** (Tabelle 1) umwandeln. Lithiierung von **3** mit einem Äquivalent $nBuLi$ in einem Hexan/THF-Gemisch führt zum Lithioarsan **4** (Tabelle 1), das in Form farbloser, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle isoliert wird. Das ¹H-NMR-Spektrum und eine Elementaranalyse belegen, daß das Li-Atom in **4** mit zwei Molekülen THF solvatisiert nur dreifach koordiniert vorliegt. Dieser Befund wurde durch eine Kristallstrukturanalyse^[4] von **4** gesichert (Abb. 1).

Im Gegensatz zu $LiAs(SiMe_3)_2 \cdot DME$ ^[5], dem bisher einzigen strukturanalytisch abgesicherten Lithiumdisilylarsanid-Komplex, der sowohl in Lösung als auch im Festzustand dimer vorliegt, ist **4** im Festkörper monomer. Das Li-Atom ist verzerrt trigonal-planar, das As-Atom pyramidal und das fluorsubstituierte Si-Atom aufgrund sterischer Überladung stark verzerrt tetraedrisch koordiniert. Dagegen ist das iPr -substituierte Si-Atom tetraedrisch umgeben. Bemerkenswert ist weiterhin die kurze Li-As-Bindung (2.46 Å)^[5]. Die As-Si-Bindungslängen von 2.29 Å (FSi-As) und 2.32 Å (iPr -Si-As) sind kürzer als As-Si-Einfachbindungen (2.33–2.40 Å) und unterscheiden sich nicht signifikant vom Wert im dimeren $LiAs(SiMe_3)_2 \cdot DME$ (2.30 Å)^[5].

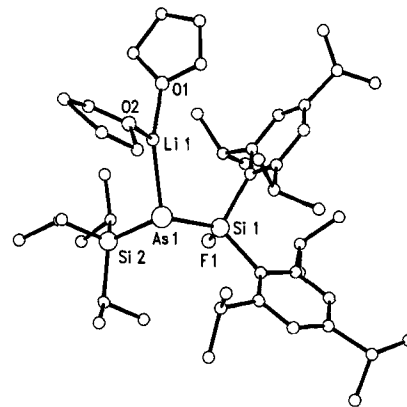


Abb. 1. Molekülstruktur von **4**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1-Si1 2.296(4), As1-Si2 2.320(4), Si1-F1 1.631(8), Li-As1 2.46(3), Li-O1 1.91(3), Li-O2 1.92(4); Si1-As1-Si2 106.4(1), Si1-As1-Li 110.2(7), Si2-As1-Li 109.5(7), As1-Li-O1 143.9(16), As1-Li-O2 114.0(15), O1-Li-O2 101.9(16).

Die thermische Eliminierung von LiF und THF aus **4** in Toluol bei ca. 90 °C führt zur intensiv roten Lösung von **1**, das als tiefrotes, ¹H-NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch reines Öl isoliert werden kann (Tabelle 1). Im ²⁹Si-NMR-Spektrum wird für das λ^4, σ^3 -koordinierte Si-Atom, ähnlich wie beim analogen Phosphasilen^[3], ein Signal bei sehr niedrigem Feld ($\delta = 179.1$) beobachtet. Die ²⁹Si-Kerne der $SiPr_3$ -Gruppe ergeben hingegen ein Singulett bei $\delta = 28.0$. Die ²⁹Si-chemischen Verschiebungen von **1** sind wie beim analogen Phosphasilen^[3] und anderen Verbindungen dieses Typs^[2] auffällig temperaturabhängig [$\delta(^{29}Si)$ für $Si = As$ bei 80 °C: 177.2, für $As-SiPr_3$: 27.9], werden jedoch von der Donorfähigkeit des Lösungsmittels, anders als bei

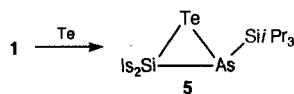
Tabelle 1. NMR-spektroskopische und ausgewählte massenspektrometrische Daten von **1** und **3–6**.

- 1**: ¹H-NMR (200 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 1.35$ (br.d, 54H, $SiCHMe_2$, *o*-, *p*- $CHMe_2$, $J = 7.0$ Hz), 1.50 (br.m, 3H, $SiCHMe_2$), 2.92 (br.m, 2H, *p*- $CHMe_2$), 4.00 (br., 2H, *o*- $CHMe_2$), 4.16 (br., 2H, *o*- $CHMe_2$), 7.16 (s, 4H, arom. H); ²⁹Si-NMR (INEPT): $\delta = 28.0$ (s, $SiPr$), 179.0 (s, $SiAs$); MS (EI, 70 eV): m/z 666 (M^+ , 71%), 623 ($M - C_3H_7$), 509 ($(M - SiPr_3)^+$), 451 ($(M - SiPr_3 - C_3H_7 - Me)^+$), 433 ($(Is_2Si - 1H)^+$, 100).
- 3**: ¹H-NMR (200 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 1.02$ (br., 18H, $SiCHMe_2$), 1.11 (d, 12H, *p*- $CHMe_2$, $J = 6.9$ Hz), 1.19 (br., 24H, *o*- $CHMe_2$), 2.73 (sept, 2H, *p*- $CHMe_2$, $J = 6.9$ Hz), 3.59 (br.sept 4H, *p*- $CHMe_2$), 7.04 (s, 4H, arom. H) [a]; ¹⁹F-NMR (Standard $CFCl_3$): $\delta = -125.6$ (s, $J(F-Si) = 356$ Hz); ²⁹Si-NMR (INEPT): $\delta = 13.5$ (d, SiF , $J(Si-F) = 355.6$ Hz), 14.4 (s, $SiPr$); MS (EI, 70 eV): m/z 686 (M^+ , 10%), 453 (Is_2SiF^+ , 100).
- 4**: ¹H-NMR (200 MHz, $[D_8]Toluol$, 300 K): $\delta = 1.20$ –1.46 (br.m, 65H, $SiPr$, $CHMe_2$ und 8H von THF), 2.77 (sept, 2H, *p*- $CHMe_2$, $J = 6.9$ Hz), 3.38 (m, 8H, THF), 3.65 (br., 4H, *o*- $CHMe_2$), 7.09 (s, 4H, arom. H); ¹⁹F-NMR (Standard $CFCl_3$): $\delta = -118.3$ (s, $J(F-Si) = 320$ Hz); ²⁹Si-NMR (INEPT): $\delta = 24.4$ (d, SiF , $J(Si-F) = 320.8$ Hz), 26.7 (d, $SiPr$, $J(Si-F) = 3.6$ Hz). Korrekte C,H-Analyse.
- 5**: ¹H-NMR (200 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 0.45$ –1.64 (br.m, 57H, $SiPr$ und $CHMe_2$), 2.75 (sept, 1H, $J = 6.9$ Hz, *p*- $CHMe_2$), 2.78 (sept, 1H, $J = 6.9$ Hz, *p*- $CHMe_2$), 3.87 (br., 4H, *o*- $CHMe_2$), 7.11 (s, 2H, arom. H), 7.19 (s, 2H, arom. H); ²⁹Si-NMR (INEPT): $\delta = 18.5$ (s, $SiPr$), -44.5 (s, $SiTe$); ¹²⁵Te-NMR (C_6D_6 , Standard Me_2Te): $\delta = -1157.5$ (s); MS (EI, 70 eV): m/z 796 (M^+ , 21%), 666 ($(M - Te)^+$, 9), 435 (Is_2SiH^+ , 100).
- 6**: ¹H-NMR (200 MHz, C_6D_6 , 340 K): $\delta = 1.10$ (d, 18H, $SiCHMe_2$, $J = 7.2$ Hz), 1.18 (d, 36H, *o*-, *p*- $CHMe_2$, $J = 6.8$ Hz), 1.42 (sept, 3H, $SiCHMe_2$, $J = 7.2$ Hz), 2.78 (sept, 2H, *p*- $CHMe_2$, $J = 6.8$ Hz), 4.05 (br., 4H, *o*- $CHMe_2$), 6.83–7.06 (m, 10H, Ph), 7.62 (s, 2H, arom. H), 7.66 (s, 2H, arom. H); ¹³C-NMR (50 MHz, C_6D_6 , 340 K): $\delta = 15.428$ (s, $SiCHMe_2$), 20.224 (s, $CHMe_2$), 23.731 (s, $CHMe_2$), 24.901 (br., $CHMe_2$), 34.273 (s, $CHMe_2$), 86.872 (s, AsC), 122.536 (br.), 126.649 (s), 134.713 (s), 150.860 (br.), 151.156 (s), 154.807 (br.); ²⁹Si-NMR (INEPT, C_6D_6): $\delta = -3.24$ (s, Si-O), 23.00 (s, $SiPr$); MS (EI, 70 eV): m/z 848 (M^+ , 2.5%), 666 ($(M - Ph_2CO)^+$, 40), 433 ($(Is_2Si - 1H)^+$, 100); korrekte C,H-Analyse.

[a] AsH-Signal nicht gefunden. Unterhalb 278 K werden zwei anisochrone Methylgruppen der $SiPr_3$ -Gruppe beobachtet.

Silaniminen, nur wenig beeinflusst. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum beweist somit, daß in **1** eine As-Si- π -Bindung mit ähnlichen Polaritätsverhältnissen wie im P-Si- π -System vorliegt.

Die hohe kinetische Stabilität von **1** ermöglichte Untersuchungen zur Reaktivität. So führt die Oxidation von **1** mit elementarem Tellur (Toluol, 25 °C, 1 d) zur gelben, kristallinen Dreiringverbindung **5**. Die Struktur des AsSiTe-Dreirings ist massenspektrometrisch und durch ^{29}Si - sowie ^{125}Te -NMR-Spektren (Tabelle 1) gesichert, zumal die ^{29}Si - und ^{125}Te -chemischen Verschiebungen denen des homologen PSiTe-Dreirings^[16] sehr ähnlich sind.



Da kinetisch stabilisierte Silanimine mit Ketonen in einem Metathese-prozeß zu Azomethin-Derivaten ($\text{R}_2\text{C}=\text{NR}$) und trimeren Cyclosilanonen (R_2SiO)₃ reagieren^[7], untersuchten wir, ob aus **1** und Ketonen $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ ($\text{R} = \text{Ph}, t\text{Bu}$) analog Methylenarsane („Arsaalkene“) erhalten werden. Während Benzophenon bereits bei 0 °C mit **1** zu **6** reagiert, ist mit $t\text{Bu}_2\text{C}=\text{O}$ selbst bei 90 °C in 8 h keine Umsetzung zu erreichen. Die Zusammensetzung und Struktur von **6** sind massenspektrometrisch bzw. NMR-spektroskopisch gesichert (Tabelle 1). Im Massenspektrometer ist als Retroreaktion von **6** nur die Fragmentierung zu 1^+ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ zu beobachten.

Die Kristallstrukturanalyse^[8] von **6** zeigt, daß aufgrund der sperrigen Substituenten ungewöhnliche Bindungsverhältnisse vorliegen (Abb. 2). Der SiOCAs-Vierring ist leicht

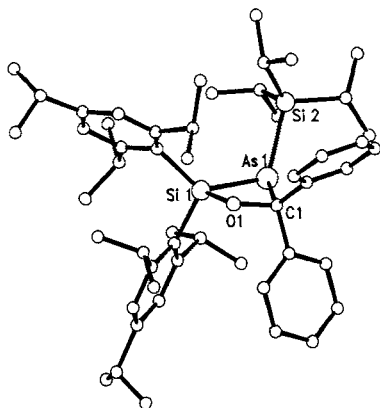
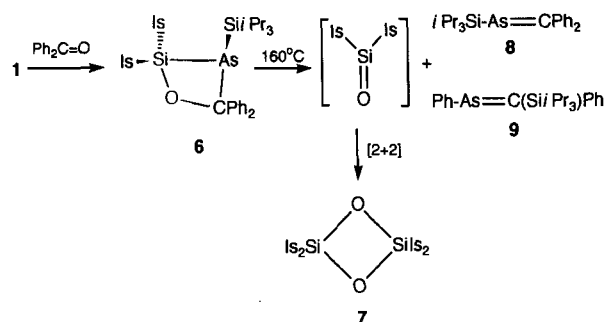


Abb. 2. Molekülstruktur von **6**. Ausgewählte gemittelte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1-Si1 2.382(2), As1-Si2 2.393(2), As1-C1 2.057(7), Si1-O1 1.688(4), C1-O1 1.450(8); Si1-As1-C1 68.6(2), As1-Si1-O1 82.5(1), Si1-O1-C1 105.8(3), O1-C1-As1 101.0(4).

gewinkelt (entlang der As-O-Achse 11.7° und bezüglich Si1-C1 16.2°), die Si-As-, Si-O- und C-O-Bindungslängen entsprechen aufgeweiteten Einfachbindungen, und das As-Atom ist tetraedisch koordiniert (Winkelsumme 299.4°). Besonderes Augenmerk verdient der große As-C-Abstand (2.060(7) Å), der 0.1 Å länger ist als die durchschnittliche Einfachbindung (ca. 1.95 Å); Ursache dürften die sperrigen Substituenten sein. Möglicherweise ist auch das inerte Verhalten von $t\text{Bu}_2\text{C}=\text{O}$ gegenüber **1** auf sterische Hinderung zurückzuführen.

Unter drastischen Bedingungen (160 °C, 10 h) zerfällt **6** tatsächlich in $\text{Is}_2\text{Si}=\text{O}$, das sofort zu **7** dimerisiert (im Gegensatz zu weniger sperrigen Silanonen, die gewöhnlich trimeri-

sieren), und die Arsaalkene **8** und **9**^[9]. Damit eröffnet sich über Arsaalkene in einer Art Pseudo-Wittig-Reaktion ein neuer Weg zu Arsaalkenen^[10].



Experimentelles

4: Eine Lösung von 5.4 g (11.44 mmol) Is_2SiF_2 in 40 mL THF wird mit 3.98 g (22.88 mmol) $\text{LiAsH}_2 \cdot \text{DME}$ versetzt und 3 h bei 0 °C sowie 16 h bei 25 °C gerührt. Zu der orangefarbenen Lösung von **2** werden bei -50 °C 3.5 g (11.44 mmol) $i\text{Pr}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ gegeben, und es wird 30 min bei 25 °C gerührt. Anschließend wird alles Leichtflüchtige bei 10^{-2} Torr abgezogen und das dunkelbraune Rohprodukt in 50 mL Hexan aufgenommen und über eine G3-Fritte filtriert. **3** kann aus einer konzentrierten Lösung kristallisiert werden. Zur Weiterverarbeitung zu **4** ist das aber nicht unbedingt erforderlich. Das Filtrat wird daher mit 10 mL THF verdünnt, auf -78 °C gekühlt und langsam mit 11.44 mmol $n\text{BuLi}$ in Hexan (2.5 M Lösung, Aldrich) umgesetzt. Die klare, orange Lösung wird allmählich auf 25 °C erwärmt, das Solvens im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand aus Hexan bei -30 °C zweimal umkristallisiert. Ausbeute: 5.13 g (6.13 mmol, 53.7%), farblose Kristalle.

1: 912 mg **4** (1.09 mmol) werden in 5 mL Toluol gelöst und 14 h auf 80–90 °C erhitzt. Die rote Lösung wird vollständig eingedampft, mit 5 mL Hexan aufgenommen und zur Abtrennung von LiF durch Zusatz von 1 mL Me_3SiCl 1 d bei 25 °C gerührt. Vom LiCl wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vollständig eingedampft, wobei **1** als tiefrotes, zähes Öl anfällt. Ausbeute: 660 mg (0.99 mmol, 91%).

5: 420 mg (0.63 mmol) **1**, werden in 10 mL Toluol gelöst und mit Te-Pulver im Überschuß 1 d bei 25 °C gerührt. Es wird von überschüssigem Te abfiltriert und das auf ca. 2 mL eingedampfte rote Filtrat bei 10 °C stehen gelassen, so daß nach zweimaliger Kristallisation gelbe Kristalle von **5** anfallen. Ausbeute: 199 mg (0.25 mmol, 39.8%), $\text{Fp} = 164$ °C.

6: 583 mg (0.88 mmol) **1** werden in 10 mL Toluol gelöst und bei ca. 0 °C mit 160 mg Benzophenon, gelöst in 5 mL Toluol, zusammengegeben. Dabei verschwindet sofort die anfänglich dunkelrote Farbe der Lösung. Es wird alles Leichtflüchtige bei 10^{-2} Torr abgezogen und der Rückstand aus 2 mL Hexan bei 25 °C zweimal umkristallisiert. Ausbeute: 621 mg (0.73 mmol, 83.3%), farblose Kristalle, $\text{Fp} = 135$ °C.

Eingegangen am 24. Oktober 1991 [Z 4985]

CAS-Registry-Nummern:

1, 138435-76-4; **2**, 138435-77-5; **3**, 138435-78-6; **4**, 138435-84-4; **5**, 138435-79-7; **6**, 138435-80-0; **7**, 138435-81-1; **8**, 138435-82-2; **9**, 138435-83-3; Is_2SiF_2 , 108202-50-2; $\text{LiAsH}_2 \cdot \text{DME}$, 138435-85-5; $i\text{Pr}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$, 80522-42-5; Ph_2CO , 119-61-9; Te, 13494-80-9.

- [1] Übersichten: Disilene: R. West, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1201; Silaalkene: G. Raabe, J. Michl (*Multiple bonds to silicon*) in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappaport), Wiley, New York, **1987**, S. 1044; Silanimine: *ibid.*, S. 1108.
- [2] C. N. Smit, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1987**, 6, 1156; H. M. M. Bastiaans, F. Bickelhaupt, Y. van den Winkel, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, 49/50, 333; Y. van den Winkel, H. M. M. Bastiaans, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 405, 183; siehe auch [3].
- [3] M. Drieß, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 31, 102.
- [4] Kristallstrukturanalyse von **4**: Monoklin, $P2_1/n$, $a = 18.933(10)$, $b = 12.053(6)$, $c = 24.306(12)$ Å, $\beta = 111.30(6)^\circ$; $V = 5168$ Å³, $Z = 4$; 2667 Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, ω -Scan, $R = 0.091$, $R_w = 0.097$ (As, Si, F, O anisotrop, C isotrop, H in berechneten Lagen, Methylgruppen als starre Gruppen, 332 Parameter). Ein THF-Molekül und die p -ständigen Isopropylgruppen sind fehlgeordnet [11].
- [5] G. Becker, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 492, 28.
- [6] $\text{Is}_2\text{Si-Te-P}(\text{SiPr}_3)_3$: $\delta(^{29}\text{Si}) = -66.5$ (d); $\delta(^{125}\text{Te}) = -1124.8$ (d). M. Drieß, unveröffentlicht.

- [7] N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, 141; S. Vollbrecht, U. Klingebiel, D. Schmidt-Bäse, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 709.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **6**: Monoklin, $P2_1/a$, $a = 17.919(18)$, $b = 16.238(16)$, $c = 34.53(3)$ Å, $\beta = 90.83(6)^\circ$, $V = 10047$ Å³, $Z = 8$; 7051 Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ω -Scan, $R = 0.065$, $R_w = 0.059$ (As, Si, O, C anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren, Phenylringe als starre Gruppen, 921 Parameter) [11].
- [9] Die Aarsalkene **8** und **9** wurden ¹H- sowie ¹³C-NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert. Das 1,3,2,4-Dioxadisiletan **7** [$\delta(^{29}\text{Si}) = -6.38$; MS (EI, 70 eV): m/z 900 (M^+ , 84%), 435 (Is_2SiH^+ , 100)] ist identisch mit dem Produkt der Oxidation von $\text{Is}_2\text{Si}=\text{SiIs}_2$ mit Sauerstoff: R. West, A. Millevolte, 24th. Organosilicon Symposium, 12. und 13. April 1991, El Paso, USA.
- [10] T. C. Klebach, H. van Dongen, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 395; G. Becker, G. Gutekunst, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 470, 144.
- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55937, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Haben Pheromonrezeptoren, die gleiche oder ähnliche Signalmoleküle empfangen, gleiche oder ähnliche Struktur? **

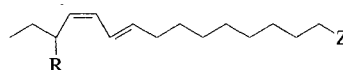
Von Hans Jürgen Bestmann*, Wu Caihong, Claudia Rehefeld, Friedrich Kern und Barbara Leinemann

Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet

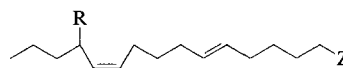
Treffen Pheromonmoleküle auf eine Insektenantenne, so wird in der Dendritenmembran von Nervenzellen die Öffnung von Ionenkanälen initiiert. Der entstehende Ionenfluß durch die Membran verändert das ursprüngliche Ruhepotential. Es entsteht ein Rezeptorpotential, das sich elektrotisch an der Membran ausbreitet und später in Aktionspotentialen umgesetzt wird, die gegebenenfalls über Zwischenneuronen in das Zentralnervensystem weitergeleitet und dort verarbeitet werden, was ein bestimmtes Verhalten auslösen kann. Der Mechanismus der Ionenkanalbildung ist für Pheromonsysteme noch weitgehend unbekannt. Jüngste Untersuchungen^[1] deuten daraufhin, daß, wie auch beim olfaktorischen System von Vertebraten^[2], Second-messenger-Kaskaden beteiligt sind. Aufgrund von Struktur-Aktivitäts-Studien^[3] darf man annehmen, daß am Beginn einer solchen Kaskade eine funktionell flexible Wechselwirkung^[4] zwischen den Signalmolekülen und einem Rezeptor steht, die mehr oder weniger stark von der Stereochemie der Pheromone determiniert sein kann^[5].

Im allgemeinen erfolgt die chemische Kommunikation bei Schmetterlingen durch Gemische unterschiedlicher Moleküle, die in einem bestimmten Mengenverhältnis vorliegen^[3]. Die Strukturen der Komponenten eines solchen Pheromonkomplexes unterscheiden sich in vielen Fällen nur geringfügig, oft nur in einer funktionellen Endgruppe. Für jede Komponente gibt es auf der Antenne der entsprechenden Spezies Rezeptorzellen, die spezifisch auf Pheromone oder davon abgeleitete Verbindungen antworten, wenn letztere die rich-

tige funktionelle Endgruppe tragen. So findet man z.B. bei *Bombyx mori* einen Alkohol- und einen Aldehydrezeptor für Bombykol **1a** und Bombykal **1b**^[6] und bei *Antheraea*-Arten einen Acetat- und einen Aldehydrezeptor für (6E, 11Z)-6,11-Hexadecadienylacetat **3a** und den entsprechenden Aldehyd **3b**^[7,8]. Bei verschiedenen Spezies sind häufig gleiche Moleküle Komponenten des Pheromonkomplexes, z.B. Bombykal **1b** bei *Bombyx mori* und bei *Manduca sexta*^[9].



1a, R = H, Z = CH₂OH; **1b**, R = H, Z = CHO
2a, R = Me, Z = CH₂OH; **2b**, R = Me, Z = CHO



3a, R = H, Z = CH₂O₂CMe; **3b**, R = H, Z = CHO
4a, R = Me, Z = CH₂O₂CMe; **4b**, R = Me, Z = CHO

Es erheben sich nun die grundsätzlichen Fragen, ob 1.) die Rezeptoren auf den Antennen verschiedener Spezies, die gleiche Signalmoleküle aufnehmen sollen, gleiche Struktur haben und ob 2.) Rezeptoren bei gleichen Spezies, die sehr ähnliche Moleküle mit nur unterschiedlicher Endgruppe (z.B. **1a** und **1b** oder **3a** und **3b**) empfangen müssen, sich nur im komplementären Teil für die funktionelle Endgruppe unterscheiden oder auch in anderen Teilen^[10].

Beantworten lassen sich diese Fragen mit elektrophysiologischen Messungen chiraler Pheromonderivate. Bei früheren Untersuchungen, die zeigen sollten, ob Rezeptoren für achirale Signalmoleküle chirale Derivate differenzieren können^[11], haben wir die Methode der elektrophysiologischen Summenableitung^[12] verwendet. Bei unseren jetzigen Versuchen wurden Einzelzellableitungen^[13] herangezogen, da nur sie genaue Aussagen zur obigen Fragestellung ermöglichen. Unsere Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen (vgl. Tabelle 1):

Frage 1: Der „Aldehydrezeptor“ von *Bombyx mori* differenziert kaum zwischen den Enantiomeren von 14-Methylbombykal **2b**. **2b** ist 50fach weniger wirksam als Bombykal **1b**. Der Aldehydrezeptor von *Manduca sexta* differenziert dagegen zwischen beiden Enantiomeren von **2b** um den Faktor 100 mit $R > S$. Das (*R*)-Enantiomer ist jedoch nur um den Faktor 10 weniger wirksam als das Pheromon **1b**.

Daraus darf man folgern, daß die Strukturen beider Bombykal-Rezeptoren unterschiedlich sind, da a) sie das gleiche

Tabelle 1. Ergebnisse elektrophysiologischer Messungen (Einzelzellableitungen) mit optisch aktiven Pheromonderivaten.

Tierart	Substanz [a]	Vergleich	Faktor	n [b]
<i>Bombyx mori</i>	2a	$R > S$	3	20
	1a/(R)-2a	$1a > (R)-2a$	10	12
	2b	$R \geq S$	–	20
	1b/(R)-2b	$1b > (R)-2b$	50	17
<i>Manduca sexta</i>	2b	$S > R$	100	24
	1b/(R)-2b	$1b > (R)-2b$	10	11
<i>Antheraea pernyi</i>	4a	$S > R$	3	24
	4b	$R > S$	10	22
	3a/(S)-4a	$3a > (S)-4a$	100	22
	3b/(R)-4b	$3b > (R)-4b$	400	18
<i>Antheraea polyphemus</i>	4a	$S > R$	3	20
	4b	$R > S$	50	20
	3a/(S)-4a	$3a > (S)-4a$	400	18
	3b/(R)-4b	$3b > (R)-4b$	10	12

[a] **2a**: (14*R*)- und (14*S*)-Enantiomer; **2b**: (14*R*)- und (14*S*)-Enantiomer; **4a**: (13*R*)- und (13*S*)-Enantiomer; **4b**: (13*R*)- und (13*S*)-Enantiomer. [b] n = Anzahl der Messungen.

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. C. Rehefeld, Dipl.-Biol. F. Kern, B. Leinemann
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Henkestraße 42, W-8520 Erlangen
 Prof. C. Wu
 Department of Biology
 Peking University, Beijing 100871 (China)

[**] Pheromone, 85. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Volkswagen-Stiftung gefördert. – 84. Mitteilung: H. J. Bestmann, F. Kern, A. Mineif, H. Platz, O. Vostrowsky, *Z. Naturforsch. C*, im Druck.