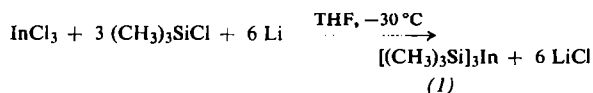


## Tris(trimethylsilyl)indium

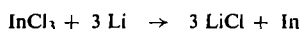
Von H. Bürger und U. Goetze<sup>[\*]</sup>

Im Gegensatz zur Vielzahl der Verbindungen, in denen Silicium an Elemente der 4. bis 7. Hauptgruppe und der Nebengruppen gebunden ist, sind nur wenige Silyl-Derivate der Elektronenmangel-elemente der 1. bis 3. Hauptgruppe bekannt geworden<sup>[1]</sup>. Meist konnte nur aus Folgeprodukten auf ihre Bildung geschlossen werden<sup>[2]</sup>. Die ersten Beispiele relativ beständiger, vollständig silylsubstituierter Derivate eines Elementes der 3. Hauptgruppe sind die Thalliumverbindungen  $(R_3Si)_3Tl$  ( $R = CH_3$ <sup>[3]</sup>,  $C_2H_5$ <sup>[4]</sup>).

Über die Reaktion



die analog bereits die Synthese von  $[(CH_3)_3Si]_4Ge$  und  $[(CH_3)_3Si]_4Sn$  ermöglichte<sup>[4]</sup>, ist es gelungen, Tris(trimethylsilyl)indium (1) darzustellen und zu isolieren. Die Ausbeute erreicht nur bei Beachtung der angegebenen Arbeitsvorschrift 40%, da eine höhere Reaktionstemperatur und langsames Rühren bei längerer Reaktionsdauer die Reduktion des  $InCl_3$  nach



begünstigen und gleichzeitig das Lithium inaktivieren.

Beim Sublimieren schlägt sich reines (1) in Form grünstichgelber Kristalle nieder, die sich unter Vakuum im Dunkeln ab 50°C, beim Bestrahlen mit Tageslicht ab ca. 0°C zu Indium und Hexamethyldisilan zersetzen;  $CH_3In$ -Gruppen konnten nicht nachgewiesen werden. In Lösung oder im Kontakt mit seinen Zersetzungsprodukten zerfällt (1) bereits unterhalb Raumtemperatur.

Gegenüber  $O_2$  ist (1) äußerst reaktiv: an der Luft selbstentzündlich, explodiert es bei Raumtemperatur im  $O_2$ -Strom, so daß wir für eine kontrollierbare Verbrennung bei der CH-Analyse Ar mit zunehmendem  $O_2$ -Anteil verwenden mußten; wegen der Empfindlichkeit der Substanz, die jene des  $[(CH_3)_3Si]_2Hg$  übertrifft, streuen die C-, H- und In-Analysenwerte bis zu  $\pm 10\%$ .

Bei allen Versuchen zur Registrierung eines IR-Spektrums traten auch bei sehr sorgfältigem Präparieren Banden von Oxidationsprodukten (zuerst die starken Banden eines In-Silanolates bei 455 ( $\nu InO$ ) und 895  $cm^{-1}$  ( $\nu SiO$ ), anschließend die von  $[(CH_3)_3Si]_2O$  bei 330 und 1060  $cm^{-1}$ ) auf. Aus der zeitlichen Änderung der Spektren läßt sich extrapolieren, daß (1) neben den auf innere  $Si(CH_3)_3$ -Schwingungen zurückgehenden Banden eine mittelstarke IR-Absorption bei 311  $cm^{-1}$  hat, die  $\nu_{as}Si_3In$  zugeordnet werden kann; die Möglichkeit, daß diese Bande bereits auf Zersetzungsprodukte zurückgeht, läßt sich nicht ganz ausschließen.

Hingegen haben wir bei schneller Registrierung ein HeNe-Laser-angeregtes Raman-Spektrum aufnehmen können<sup>[5]</sup>, das keine Linien von Verunreinigungen zeigt und dessen

Interpretation zusammen mit den Analysenergebnissen und chemischen Eigenschaften den angenommenen Aufbau von (1) stützt. Folgende Linien wurden unterhalb 700  $cm^{-1}$  beobachtet: 111 m ( $\delta_{as}Si_3In$ ), 157 sst ( $\rho SiC_3$ ),  $\sim 165$  Sch ( $\delta_s SiC_3$ ), 224 s ( $\delta_{as}SiC_3$ ), 307 st ( $\nu_s Si_3In$ ), 623 st ( $\nu_s SiC_3$ ) und 682 m ( $\nu_{as}SiC_3$ ). Unter Annahme eines planaren  $Si_3In$ -Systems haben wir für die  $(C_3Si)_3In$ -Einheit ( $C_{3h}$ -Symmetrie) in A' eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt und hierzu die inneren Potentialkonstanten der  $SiC_3$ -Gruppe von anderen Trimethylsilyl-Verbindungen<sup>[6]</sup> übernommen.

Folgender Satz abstandsnormierter Symmetriekraftkonstanten gibt die beobachteten Raman-Frequenzen für  $\nu_s SiC_3$  ( $\nu_1$ ),  $\delta_s SiC_3$  ( $\nu_2$ ) und  $\nu_s Si_3In$  ( $\nu_3$ ) auf  $\pm 0,4 cm^{-1}$  wieder:  $F_{11}$  2,93,  $F_{22}$  0,15,  $F_{33}$  1,6,  $F_{12}$  0,05,  $F_{13}$  0,15 und  $F_{23}$   $-0,15$  mdyn/Å. Grenzt man  $f(SiIn/Si'In)$  zwischen die Werte für  $[(CH_3)_3Si]_2Hg$  ( $\angle Si_2Hg$  180°; 0,25) und  $[(CH_3)_3Si]_4Sn$  ( $\angle Si_2Sn$  109°28'; 0,16) zu  $0,2 \pm 0,05$  mdyn/Å ein, so errechnet sich für  $f(SiIn)$  ein Wert von  $1,2 \pm 0,1$  mdyn/Å. Mit der gleichen Annahme erhält man für  $\nu_{as}Si_3In$   $305 \pm 20 cm^{-1}$ ; falls die beobachtete IR-Bande bei 311  $cm^{-1}$  real ist, beträgt  $f(SiIn)$  1,25,  $f(SiIn/Si'In)$  0,17 mdyn/Å. Damit ist (trotz des höchsten s-Charakters der Bindungselektronen beim In)  $f(SiIn)$  kleiner als die SiEl-Valenzkraftkonstanten in (1)-analogen Verbindungen der 5. Periode:  $[(CH_3)_3Si]_4Sn$  (1,66),  $[(CH_3)_3Si]_3Sb$  (1,53),  $[(CH_3)_3Si]_2Te$  (1,64) und  $(CH_3)_3SiJ$  (1,80 mdyn/Å)<sup>[6]</sup>. Dies steht mit der Labilität der Si-In-Bindung im Einklang.

Arbeitsvorschrift:

0,05 mol  $InCl_3$ , 0,3 g-Atom Li (Späne) und 0,3 mol  $(CH_3)_3SiCl$  werden in 300 ml Tetrahydrofuran bei  $-30^\circ C$  unter  $N_2$  und unter schnellem Rühren während 2–4 Std. umgesetzt. Aus der noch kalt filtrierten Lösung entfernt man im Dunkeln bei  $-10$  bis  $0^\circ C$  das Tetrahydrofuran im Vakuum; der orangebraune Rückstand wird mit 100 ml  $-20^\circ C$  kaltem Äther extrahiert (unter diesen Bedingungen ist die orangefarbene ätherische Lösung mehrere Tage haltbar) und der Äther dann bei  $-30^\circ C$  im Dunkeln abgezogen. (1) bleibt mit ca. 40% Ausbeute als kristalliner, orangefarbener Rückstand, der portionsweise bei  $10^{-4}$  Torr und  $40^\circ C$  Badtemperatur an einen Kühlfinger ( $+10^\circ C$ ) sublimiert werden kann. Das Zerfallsprodukt  $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$  muß dabei laufend abgezogen werden.

Eingegangen am 4. November 1968 [Z 919]

[\*] Doz. Dr. H. Bürger und Dr. U. Goetze  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität  
33 Braunschweig, Pockelsstraße 4

[1] Zusammenfassung bei M. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev u. O. A. Kruglaya, Organometallic Chem. Rev. A 3, 323 (1968).

[2] E. Wiberg, O. Stecher, H.-J. Andrascheck, L. Kreuzbichler u. E. Straude, Angew. Chem. 75, 516 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 507 (1963).

[3] E. A. V. Ebsworth, A. G. Lee u. G. M. Sheldrick, Abstr. II<sup>e</sup> symposium internat. sur la Chimie des composés organiques du Silicium, Bordeaux 1968, S. 63.

[4] H. Bürger u. U. Goetze, Angew. Chem. 80, 192 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 212 (1968).

[5] Wir danken Herrn Dr. G. Rolle, Dortmund, für die Unterstützung bei der Aufnahme des Raman-Spektrums.

[6] H. Bürger, Organometallic Chem. Rev. A 3, 425 (1968).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Der spezifische Trypsininhibitor aus Schweinepankreas

Von H. Tschesche<sup>[\*]</sup>

Die niedermolekularen Trypsininhibitoren sind pflanzliche oder tierische Polypeptide mit Molekulargewichten von 6000 bis 20000 (Seruminhibitoren: Mol.-Gew. = 75000). Sie können entweder spezifisch oder aber polyvalent wirken und an

Stelle von Trypsin auch andere Endopeptidasen hemmen. Neben pflanzlichen Inhibitoren (Mol.-Gew. = 20000) gehören zu den polyvalenten Inhibitoren der Kallikrein-Inaktivator aus Rinderorganen, der mit dem Trypsininhibitor von Kunitz aus dem Pankreas vom Rind identisch ist. Im Rinderpankreas findet sich neben dem intracellulär vorkommenden Kunitz-

[\*] Dr. H. Tschesche  
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

Inhibitor auch ein spezifisch nur gegen das Trypsin gerichteter Inhibitor – Kazals Inhibitor –, der mit dem Saft der Drüse sezerniert wird. Bei anderen Säugetierspezies wie beim Schwein findet man nur den spezifischen Trypsininhibitor vom Kazal-Typ<sup>[1]</sup>.

Die Inhibitoren hemmen die Proteasen durch Komplexbildung, indem sie das aktive Zentrum – meist im Verhältnis 1:1 – maskieren, wie sich auch für den Inhibitor aus Schweinepankreas aus der Hemmkurve ergibt. Die Reaktion ist bei diesem Inhibitor kompetitiv. Die Dissoziationskonstante läßt sich aus der Hemmkurve abschätzen und ist sicher kleiner als  $10^{-11}$  M. Während die polyvalenten Inhibitoren andauernde Hemmwirkung gegenüber Trypsin zeigen, werden die spezifischen Inhibitoren von Trypsin während der Hemmung inaktiviert, sie hemmen nur temporär<sup>[2]</sup>.

Diese Inaktivierung beginnt mit der selektiven Hydrolyse von nur einer Lysinbindung innerhalb der nativen Polypeptidkette des Inhibitors aus Schweinepankreas (Mol.-Gew. = 6000), die vier Lysin- und zwei Argininbindungen enthält. Diese Lysinbindung liegt zwischen zwei Disulfidbrücken (loop)<sup>[3]</sup>. Ihre Hydrolyse liefert einen noch aktiven, modifizierten Inhibitor, der unter physiologischen Bedingungen rascher inaktiviert wird als das native Molekül. Seine Dissoziationskonstante, die aus der Hemmkurve berechnet wurde, ist größer ( $K_D = 10^{-9}$  M) und gestattet damit höhere Wechselzahlen im Verlauf der tryptischen Inaktivierung.

Die selektive, tryptische Hydrolyse (Modifizierung) ist verantwortlich für das Auftreten elektrophoretisch und chromatographisch trennbarer, aktiver Inhibitoren, wie sie von

[1] H. Fritz, F. Woitinas u. E. Werle, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 345, 168 (1966).

[2] M. Laskowski u. F. C. Wu, J. biol. Chemistry 204, 797 (1953).

*Kazal* und von *Fritz* und *Werle* nach Isolierung über wasserunlösliches Trypsinharz aus Säugetieren mehrerer Arten erhalten wurden.

Die Modifizierung tritt beim Inhibitor vom Schwein und vom Hund an einer Lysinbindung, beim Inhibitor vom Rind an einer Argininbindung ein. Diese Bindungen liegen wahrscheinlich im aktiven Zentrum der Inhibitoren<sup>[3,4]</sup>. Eine derartige Modifizierung ist typisch für alle spezifischen Trypsininhibitoren vom Kazal-Typ; sie verläuft im pH-Bereich von 2 bis 10 mit löslichem Trypsin und am wasserunlöslichen Trypsinharz. Das Maximum der tryptischen Modifizierung liegt für den Inhibitor (I) aus Schweinepankreas bei pH = 3,4. Dieser ist damit für das Trypsin (T) ein spezielles Substrat, das aufgrund seiner hohen Affinität zum Trypsin auch in stärker saurer Lösung komplex gebunden wird und das in diesem pH-Bereich wegen der zunehmenden Dissoziation des Komplexes im Gegensatz zu anderen natürlichen und synthetischen Substraten maximal hydrolysiert wird<sup>[5]</sup>. Aus der Tatsache der selektiven Hydrolyse, aus Versuchen mit unlöslichem Trypsinharz, aus der Kinetik und aus dem Modifizierungsmaximum bei niedrigem pH-Wert (pH = 3,4) muß geschlossen werden, daß der Inhibitor direkt im Hemmkomplex (TI) und nicht in einem Michaelis-Menten-Komplex (TIT) nach zusätzlicher Anlagerung von überschüssigem Trypsin modifiziert wird.

[Colloquium im Max-Planck-Institut für Ernährungsphysiologie, am 14. Oktober 1968 in Dortmund] [VB 176]

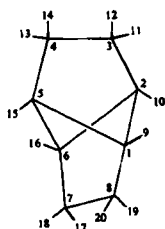
[3] H. Tschesche, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 348, 1216, 1635 (1967).

[4] K. Ozawa u. M. Laskowski jr., J. biol. Chemistry 241, 3955 (1966).

[5] H. Tschesche u. H. Klein, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 349, im Druck.

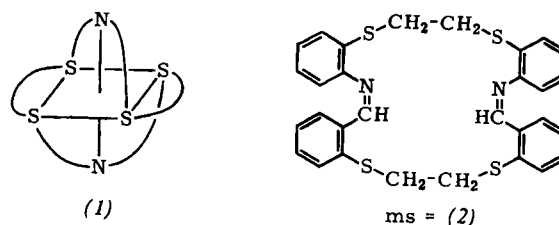
## RUNDSCHAU

**Die Struktur von Tricyclo[3.3.0.0<sup>2,6</sup>]octan (1),** hergestellt durch quecksilber-sensibilisierte Photoisomerisierung von *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien, bestimmten *J. F. Chiang* und *S. H. Bauer* durch Beugung von 70-keV-Elektronen. Die Symmetrie des Moleküls ist D<sub>2d</sub> (vierzählige Drehspiegelsymmetrie durch die Mitte von C<sup>3</sup>-C<sup>4</sup> und C<sup>7</sup>-C<sup>8</sup>; zwei zweizählige



Achsen durch die Mitte von C<sup>1</sup>–C<sup>2</sup>, C<sup>5</sup>–C<sup>6</sup> und C<sup>2</sup>–C<sup>6</sup>, C<sup>1</sup>–C<sup>5</sup>; zwei Symmetrieebenen halbieren die Winkel zwischen den zweizähligen Achsen). Auffallend ist der niedrige H<sup>11</sup>–C<sup>3</sup>–H<sup>12</sup>-Winkel ( $105,8 \pm 1,8^\circ$ ). Auch der Diederwinkel im Cyclobutanring ( $126,7 \pm 0,3^\circ$ ) ist ungewöhnlich niedrig (bei Cyclobutanen  $145$ – $147^\circ$ ). Das Molekülgerüst ist, gemessen an den mittleren Schwingungsamplituden der C–C-Bindungen von  $0,046 \text{ \AA}$ , ähnlich Starr wie das des Cyclopropane. / *Trans. Faraday Soc.* **64**, 2247 (1968) / –Hz.

[Rd 951]



1,2-Bis(2-aminophenylthio)äthan und 1,2-Bis(2-formylphenylthio)äthan, gelöst im stöchiometrischen Verhältnis, in Form der Verbindungen  $(M\ ms)X_2$  ( $M = Ni$ ,  $X = ClO_4$ ,  $J$ ;  $M = Co$ ,  $X = ClO_4$ ) hergestellt. Die braunen Komplexe  $(Ni\ ms)X_2$  ( $X = ClO_4$ ,  $J$ ) haben bei Raumtemperatur magnetische Momente von 3,07 bzw. 3,12 B.M. Beim Erhitzen von  $(Ni\ ms)(ClO_4)_2$  in DMF läßt sich der freie Makrocyclus (2) in Form gelber Kristalle isolieren. / Chem. Commun. 1968, 1589 / -Ma. [Rd 963]

**Die Bildung von Cycloaddukten durch Reaktion von Azibenzil (1) mit SO<sub>2</sub> beobachten T. Nagai, M. Tanaka und N. Tokura.** In siedendem Benzol wurden die viergliedrigen cyclischen Sulfone (2) und (3) neben (4) und (5) erhalten.

