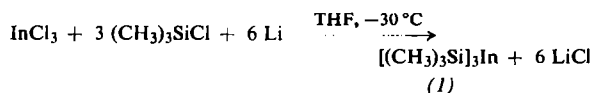


Tris(trimethylsilyl)indium

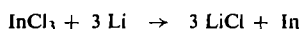
Von H. Bürger und U. Goetze^[*]

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^[1]. Meist konnte nur aus Folgeprodukten auf ihre Bildung geschlossen werden^[2]. Die ersten Beispiele relativ beständiger, vollständig silylsubstituierter Derivate eines Elementes der 3. Hauptgruppe sind die Thalliumverbindungen $(R_3Si)_3Tl$ ($R = CH_3$ ^[3], C_2H_5 ^[11]).

Über die Reaktion



die analog bereits die Synthese von $[(CH_3)_3Si]_4Ge$ und $[(CH_3)_3Si]_4Sn$ ermöglichte^[4], 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 (νInO) und 895 cm^{-1} (νSiO), 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^[5], 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 (ρSiC_3), ~ 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^[6] übernommen.

Folgender Satz abstandsnormierter Symmetriekraftkonstanten gibt die beobachteten Raman-Frequenzen für $\nu_s SiC_3$ (ν_1), $\delta_s SiC_3$ (ν_2) und $\nu_s Si_3In$ (ν_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 den Werten 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)^[6]. 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^e 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^[*]

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