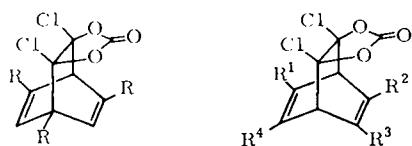


Diese 1,4-Addition fügt sich ein in die Reihe der bisher aufgefundenen 1,2- und 1,3-Cycloadditionen<sup>[3-5]</sup>. Einziges bislang angegebenes Beispiel einer photochemischen Cycloaddition in 1,4-Stellung ist die Umsetzung von Butadien mit Benzol zum Bicyclo[4.2.2]decatrien-Derivat<sup>[6]</sup>, allerdings mit geringer Ausbeute.



- (1a), R = H  
 (1b), R = CH<sub>3</sub>  
 (2a), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = CH<sub>3</sub>  
 (2b), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = CH<sub>3</sub>  
 (2c), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = OCH<sub>3</sub>

Verb.	rel. RG [a]	Quantenausbeute abs. [b]	Fp (°C)	Ausbeute (%) [c]
(1a)	1.00	0.007	1.00	11
(1b)	5.57	0.036	5.15	50
(2a)	1.89	0.011	1.57	44
(2b)	12.33	0.087	12.40	63
(2c)	5.25	0.038	5.43	42

[a] Reaktionsgeschwindigkeit.

[b] Angaben über die Strahlungsleistung der TQ 150 in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Brenndauer wurden vom Hersteller übernommen. Die Quantenausbeute gilt für die ersten 100 min Bestrahlung.

[c] Analysenreines Produkt, bez. auf Dichlorvinylencarbonat.

Die von uns durchgeführte 1,4-Addition gelingt in relativ guter Ausbeute bei direkter Bestrahlung etwa 10-proz. Lösungen von Dichlorvinylencarbonat in aromatischen Verbindungen, läßt sich aber mit Aceton oder Acetophenon um den Faktor 40 beschleunigen. Eine thermische Addition an den Kohlenwasserstoff trat selbst bei 48-stündigem Erhitzen auf 150 °C nicht ein.

Als Beispiel sei der Strukturbeweis für (1b) angegeben. NMR: τ = 4.40 (2 Vinyl-H/M); 6.28 (1 Brückenkopf-H/T); 8.09, 8.11 (2 vinyl-CH<sub>3</sub>/D); 8.37 (1 Brückenkopf-CH<sub>3</sub>/S). UV: λ<sub>max</sub> = 208 nm (ε = 1950). Diese Absorption läßt eindeutig auf ein Bicyclo[2.2.2]octadien-System schließen, denn 1,3-Cyclohexadien absorbiert bei 258 nm (ε = 1600)<sup>[7]</sup>, während für 1,3-Additionsverbindungen Werte bei 220 nm (ε = 3000) gefunden wurden<sup>[4]</sup>. Das analoge Norbornadien hingegen absorbiert bei 205 nm (ε = 2100)<sup>[8]</sup>. IR: Die Lage der Carbonylschwingung bei 1835 cm<sup>-1</sup> zeigt an, daß das cyclische Carbonat noch unverändert ist.

#### 2,6-Dichlor-7,9,10-trimethyl-3,5-dioxatricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undeca-8,10-dien-4-on (1b)

8 g Dichlorvinylencarbonat (51.6 mmol) werden unter N<sub>2</sub> in 80 ml wasserfreiem Mesitylen und 10 ml UV-reinem Aceton gelöst und 65 Std. durch ein Duran-Filter bestrahlt. Nach dem Ab-

- [1] TQ 150, Original Hanau, Quarzlampen GmbH, Hanau.  
 [2] H.-D. Scharf, W. Drostet u. R. Liebig, Angew. Chem. 80, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 215 (1968).  
 [3] H. J. F. Angus u. D. Bryce-Smith, Proc. Chem. Soc. 1959, 326.  
 [4] K. E. Wilzbach u. L. Kaplan, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2066 (1966).  
 [5] D. Bryce-Smith, A. Gilbert u. B. H. Orger, Chem. Commun. 1966, 512.  
 [6] K. Kraft u. G. Koltzenburg, Tetrahedron Lett. 1967, 4357.  
 [7] H. Böhme u. G. Peters, Z. Naturforsch. 12b, 5 (1957).  
 [8] C. F. Wilcox jr., S. Winstein u. W. G. McMillan, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5450 (1960).

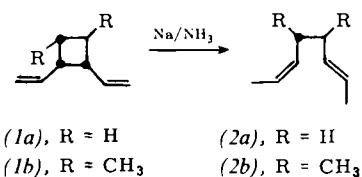
zichen von Aceton und überschüssigem Mesitylen erhält man ein zähes Öl, das bei 80–100 °C/0.5 Torr sublimiert wird. Die so erhaltenen Kristalle werden auf einem Tonteller abgepreßt und aus Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 7.0 g (50%), Fp = 90 °C, analysenrein.

Eingegangen am 14. Dezember 1970 [Z 322]

#### Stereoelektronisch kontrollierte reduktive Ringöffnung von *cis*-1,2-Divinylcyclobutanen

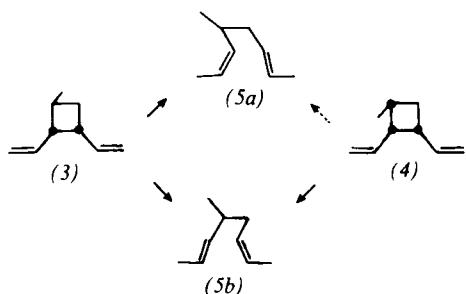
Von Hansjörg Hey<sup>[1]</sup>

Das katalytisch leicht zugängliche *cis*-1,2-Divinylcyclobutan (1a)<sup>[1]</sup> läßt sich mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak unter Ringöffnung zu *cis*, *trans*-2,6-Octadien (2a) mit 69% Ausbeute reduzieren. Das *trans*,*trans*-Isomere entsteht nur zu 5.7% und das *cis*,*cis*-Isomere zu 4.6%.



Reduziert man unter gleichen Bedingungen das Dimethyldivinylcyclobutan (1b)<sup>[2]</sup>, so bildet sich 4,5-Dimethyl-*cis*,*trans*-2,6-octadien (2b) mit einer Ausbeute von 72%.

Die Reduktion der beiden isomeren 3-Methyl-*cis*-1,2-divinylcyclobutane (3) und (4)<sup>[3]</sup> verläuft aus sterischen Gründen unterschiedlich. Aus der *trans*-3-Methylverbindung (3) entstehen die beiden möglichen Methylolefadiene (5a) und (5b) etwa im Verhältnis 1:1 zusammen mit einer Ausbeute von 73%. Aus (4) jedoch bilden sich (5a) und (5b) im Verhältnis 1:4 mit 81% Ausbeute. Die Strukturen von (2a) und (2b) könnten anhand der IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zugeordnet werden. Bei (5a) und (5b) wurden die Strukturen aufgrund der Spektren und des Retentionsverhaltens bestimmt. Die Retentionszeiten sind charakteristisch für allylsubstituierte *trans*- bzw. *cis*-2-Alkene<sup>[4]</sup>.



Die Reduktion der Divinylcyclobutane verläuft vermutlich im ersten Schritt über Radikal-anionen, deren Radikalteil im nächsten Schritt ebenfalls zum Anion wird; dabei werden die viergliedrigen Ringe zwischen C-1 und C-2 geöffnet (vgl.<sup>[5]</sup>). Die Divinylcyclobutane liefern Allylanionen, die dann so protoniert werden, daß thermodynamisch günstige Verbindungen mit dissubstituierten Doppelbindungen entstehen.

Die überraschend hohe Stereospezifität der Reaktion läßt sich zwangslässig erklären, wenn man den Vorgang als stereoelektronisch kontrollierten Prozess betrachtet, bei dem sich durch konrotatorische Ringöffnung zwei Anionen mit einer *cis*- und einer *trans*-Allylgruppierung bilden. Abbildung 1 zeigt hierfür ein Korrelationsdiagramm.

Insgesamt sind vier Molekülorbitale des *cis*-1,2-Divinylcyclobutans an der Umlagerung beteiligt. Die Symmetrieeigenschaften der Molekülorbitale bezüglich einer zweizähligen Symmetriechse C<sub>2</sub> sind im Diagramm eingetragen. C<sub>2</sub> verläuft

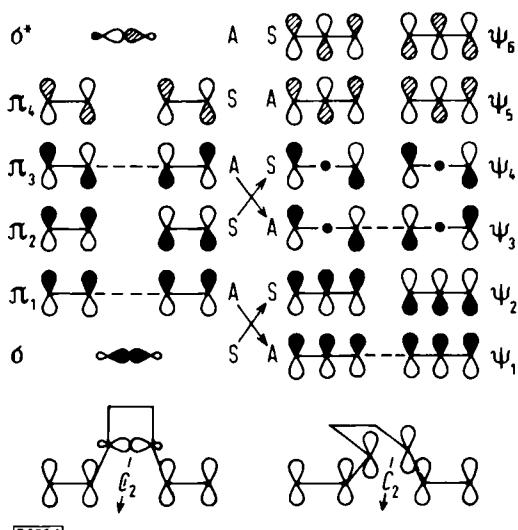


Abb. 1. Korrelationsdiagramm für die konrotatorische Öffnung des *cis*-1,2-Divinylcyclobutans (1a) zur  $\alpha,\omega$ -Diallyl-C<sub>4</sub>-Kette.

senkrecht zum reagierenden  $\sigma$ -Orbital und zu den  $\pi$ -Orbitalen durch das Molekül und bleibt bezüglich der an der Reaktion beteiligten Molekülorbitale erhalten, wie das für einen konrotatorischen Prozess zu fordern ist.

Die untersuchten Beispiele gehören nicht zu den elektrocyclischen Reaktionen, da keine Umwandlung einer cyclischen Verbindung in ihr konjugiertes Polyenismeres stattfindet. Trotzdem besteht eine formale Ähnlichkeit z. B. zur konrotatorischen Öffnung *cis*-3,4-disubstituierter Cyclobutene zu *cis,trans*-2,4-Diolen<sup>[6,7]</sup>. In beiden Fällen liegt die an der Reaktion beteiligte  $\sigma$ -Bindung im viergliedrigen Ring, und die obersten besetzten  $\pi$ -Orbitale besitzen gleiche Symmetrie.

Auch bei der konrotatorischen Öffnung der substituierten *cis*-1,2-Divinylcyclobutane (3) und (4) wird der absolute Drehsinn sterisch beeinflußt, so daß eine unterschiedliche Verteilung der Isomeren (5a) und (5b) bei der reduktiven Ringöffnung resultiert.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

In ca. 100 ml flüssigem Ammoniak und 10 ml Äther werden 11.9 g (0.11 mol) *cis*-1,2-Divinylcyclobutan gelöst. Dazu gibt man 6.3 g (0.274 mol) Natrium. Die blaue Lösung läßt man bei  $-33^{\circ}\text{C}$  etwa 4 Std. reagieren. Nachdem das Ammoniak über Nacht durch einen auf  $-25^{\circ}\text{C}$  gekühlten Rückflußkühler verdampft ist, versetzt man die zurückbleibende Reaktionsmischung mit 50 ml Pentan und filtriert. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird das Gemisch gaschromatographisch analysiert.

Eingegangen am 21. Dezember 1970 [Z. 325]

[\*] Dr. H. Hey  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim-Ruhr  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Neue Anschrift: Farbwerke Hoechst AG  
623 Frankfurt/Main 80, Postfach

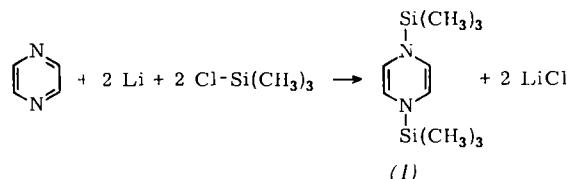
- [1] P. Heimbach u. W. Brenner, Angew. Chem. 79, 813 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 800 (1967).  
 [2] P. Heimbach u. H. Hey, Angew. Chem. 82, 550 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 528 (1970).  
 [3] P. Heimbach u. H. Hey, unveröffentlicht.  
 [4] G. Schomburg, J. Chromatog. 23, 1 (1966).  
 [5] H. Nozaki, I. Otani, R. Nogovi u. M. Kawanisi, Tetrahedron 24, 2183 (1968).  
 [6] R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen u. H. A. Brunc. Chem. Ber. 98, 2339 (1965), und dort zit. Lit.  
 [7] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 87, 395 (1965).

## 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin durch reduktive Silylierung von Pyrazin

Von Reinhard A. Sulzbach und Abul F. M. Iqbal[\*]

Das 1,4-Dihydropyrazin-System, das eine interessante Anordnung von zwei Enamin-Strukturen enthält, hat bisher keine Beachtung gefunden. Dies mag auf einen Mangel an einfachen, selektiven Synthesemethoden für 1,4-Dihydropyrazine zurückzuführen sein.

Wir haben gefunden, daß sich das 1,4-Dihydropyrazin-System sehr einfach durch reduktive Silylierung von Pyrazin mit Alkalimetallen und Halogensilanen darstellen läßt. Setzt man Pyrazin mit Lithium und Trimethylchlorsilan um, so entsteht in fast quantitativer Ausbeute das extrem oxidationsempfindliche, gelbe 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin (1) nach:



In Analogie zur reduktiven Silylierung des Benzols<sup>[1]</sup> und des Pyridins<sup>[2]</sup> dürfte die Reduktion über Radikalationen des Pyrazins verlaufen.

#### Arbeitsvorschrift:

Zu einer Mischung aus 5.2 g (0.75 g-Atom) Lithium (Teilchengröße 1–10  $\mu\text{m}$ ), 81.5 g (0.75 mol) Trimethylchlorsilan und 75 ml Tetrahydrofuran (THF) wird eine Lösung von 20 g (0.25 mol) Pyrazin in 75 ml THF während 1 Std. bei  $0^{\circ}\text{C}$  getropft. Nicht umgesetztes Lithium und ausgefallenes Lithiumchlorid werden abfiltriert. Nach Abdestillieren des überschüssigen Trimethylchlorsilans und des Lösungsmittels verbleibt ein fester, gelber Rückstand. Umkristallisation aus Diäthyläther ergibt (1) als gelbe Nadeln. Ausbeute 50 g (88%); Fp: 65  $^{\circ}\text{C}$ ; NMR:  $\tau = 5.34$  (H-Ring), 10.03 ( $-\text{CH}_3$ ). Da sich (1) bei Luftzutritt spontan zersetzt, müssen alle Operationen unter Inertgas ausgeführt werden.

Eingegangen am 20. November 1970 [Z. 327]

[\*] Dr. R. A. Sulzbach und Dr. A. F. M. Iqbal  
Monsanto Research S. A.  
CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)

[1] D. R. Weyenberg u. L. H. Toporcer, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2843 (1962).

[2] R. A. Sulzbach, J. Organometal. Chem. 24, 307 (1970).

## Über das Thiazyl-Kation [NS]<sup>+</sup>

Von Oskar Glemser und Wolfgang Koch[\*]

Schwefelnitridfluorid  $\text{NSF}$  ( $p = 1$  Torr) und die Pentafluoride  $\text{AsF}_5$  ( $p = 1$  Torr) bzw.  $\text{SbF}_5$  ( $p = 1$  Torr) reagieren beim gleichzeitigen Einleiten in einen Quarzkolben bei Raumtemperatur<sup>[1]</sup> zu Produkten der Bruttozusammensetzung  $\text{NSF} \cdot \text{XF}_5$  ( $\text{X} = \text{As}$  bzw.  $\text{Sb}$ ), die nach spektroskopischen Befunden als Ionenverbindungen  $[\text{NS}]^+[\text{XF}_6]^-$  formuliert werden, somit das bisher unbekannte Thiazyl-Kation enthalten.

Zum Strukturbeweis dient das Raman-Spektrum von  $[\text{NS}]^+[\text{AsF}_6]^-$ , das folgende Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ; rel. Intensität in Klammern) aufweist: 1437 (6), 684 (10), 557 (3), 368 (4). Die Banden bei 684, 557 und 368  $\text{cm}^{-1}$  lassen sich eindeutig dem  $[\text{AsF}_6]^-$ -Ion zuordnen: vgl. z. B.  $\text{Cs}[\text{AsF}_6]$ <sup>[2]</sup>:  $\tilde{\nu}_1$  685,  $\tilde{\nu}_2$  576,  $\tilde{\nu}_3$  372  $\text{cm}^{-1}$  und  $[\text{SF}_3][\text{AsF}_6]$ <sup>[3]</sup>:  $\tilde{\nu}_1$  676,  $\tilde{\nu}_2$  551,  $\tilde{\nu}_3$  366  $\text{cm}^{-1}$ . Das Signal bei 1437  $\text{cm}^{-1}$  entspricht der Wellenzahl der NS-Schwingung. Sie ist erwartungsgemäß höher als bei  $\text{NSF}$  mit