

Abb. 1. Korrelationsdiagramm für die konrotatorische Öffnung des *cis*-1,2-Divinylcyclobutans (*1a*) zur α,ω -Diallyl-C₄-Kette.

senkrecht zum reagierenden σ -Orbital und zu den π -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-Dienen^[6,7]. In beiden Fällen liegt die an der Reaktion beteiligte σ -Bindung im viergliedrigen Ring, und die obersten besetzten π -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°C etwa 4 Std. reagieren. Nachdem das Ammoniak über Nacht durch einen auf -25°C gekühlten Rückflußkühlrohr 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: Farbwerte Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80, Postfach

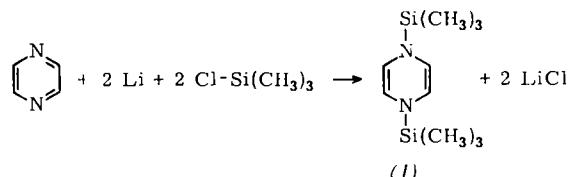
- [1] P. Heimbach u. W. Brenner, Angew. Chem. 79, 813 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 800 (1967).
- [2] P. Heimbach u. H. Hey, Angew. Chem. 82, 550 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 528 (1970).
- [3] P. Heimbach u. H. Hey, unveröffentlicht.
- [4] G. Schomburg, J. Chromatog. 23, 1 (1966).
- [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^[1] und des Pyridins^[2] dürfte die Reduktion über Radikalationen des Pyrazins verlaufen.

Arbeitsvorschrift:

Zu einer Mischung aus 5.2 g (0.75 g-Atom) Lithium (Teilchengröße 1–10 μm), 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°C getropft. Nicht umgesetztes Lithium und ausgefallenes Lithiumchlorid werden abfiltriert. Nach Abdampfen 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 °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]⁺

Von Oskar Glemser und Wolfgang Koch [*]

Schwefelnitridfluorid NSF ($p = 1$ Torr) und die Pentafluoride AsF_5 ($p = 1$ Torr) bzw. SbF_5 ($p = 1$ Torr) reagieren beim gleichzeitigen Einleiten in einen Quarzkolben bei Raumtemperatur^[1] zu Produkten der Bruttozusammensetzung $\text{NSF} \cdot \text{XFS}_5$ ($\text{X} = \text{As}$ bzw. Sb), die nach spektroskopischen Befunden als Ionenverbindungen $[\text{NS}]^+[\text{XFS}_5]^-$ formuliert werden, somit das bisher unbekannte Thiazyl-Kation enthalten.

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