

und (6d) die Pyrrole (10a) und (11a) bzw. (10b) und (11b) im Verhältnis 6:4 bzw. 7:3 liefert. Sterische Faktoren bewirken somit nur eine geringe Regioselektivität der Reaktion.

Die aus (5) und aromatischen Aldehyden in situ erzeugten Benzylidenammoniumionen (12) erweitern schon bei 20°C sehr rasch den Ring zu den Pyrroliniumionen (13),

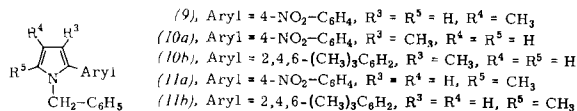


Tabelle 1. Ausbeuten an isolierten Produkten, Schmelz- oder Siedepunkte sowie in CDCl₃ gemessene ¹H-NMR-Daten der aus *trans*-(5)-2 HBr erhaltenen 2-Arylpyrrole (7), (9), (10), (11). Die Werte der Pyrrolprotonen und der Protonen von Methylgruppen am Pyrrolring wurden mit dem Programm LAOCOON III optimiert.

Verbindung	Ausb.	3-H	4-H	5-H	J _{3,4}	Pyrrolring	Me	J _{H, Me} [Hz]	NCH ₂	Aryl-H	Arylgruppen-
Fp [°C]	[%]					J _{3,5}					Substituenten
(Kp [°C/Torr])						[Hz]					
(7a) [a] (103-105/10 ⁻³)	78	6.43	6.37	6.55	3.55	1.87	2.79	—	4.78	6.7-7.4	
(7b) 105	51	6.44	6.32	6.85	3.67	1.88	2.73	—	5.22	6.9-8.3	
(7c) 125	75, 70 [b]	6.17	6.24	6.68	3.54	1.81	2.85	—	5.09	6.6-8.5	2.45 (2 Me)
(7d) 67-68	95	6.10	6.39	6.66	3.49	1.69	2.81	—	4.45	6.9-8.6	1.95 (2 Me), 2.15 (Me)
(7e) (90 [c]/10 ⁻²)	55	6.60	6.22	6.78	3.73	1.83	2.74	—	5.76	6.7-8.2	
(9) (110 [c]/10 ⁻²)	62	6.28	—	6.61	—	1.91	—	2.13	J _{3-H, Me} = 0.51 J _{5-H, Me} = 0.94	5.12	7.0-8.5
(10a) 79-80	38	—	6.16	6.75	—	—	2.71	2.05	J _{4-H, Me} = 0.54	5.05	6.7-8.5
(10b) (90 [c]/10 ⁻²)	[d]	—	6.10	6.69	—	—	2.68	1.95	J _{4-H, Me} = 0.48	4.65	6.8-7.5
(11a) 119-120	29	6.41	6.11	—	3.63	—	—	2.18	J _{4-H, Me} = 0.84	5.20	6.7-8.5
(11b) (90 [c]/10 ⁻²)	[d]	5.91	6.04	—	3.36	—	—	2.21	J _{4-H, Me} = 0.91	4.80	6.8-7.5
											1.86 (2 Me), 2.30 (Me)
											1.82 (2 Me), 2.26 (Me)

[a] ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆. [b] Aus *cis*-(5a). [c] Badtemperatur bei der Destillation in einer Sublimationsapparatur mit einem auf -195°C gekühlten Finger. [d] 57% eines Gemischs aus (10b) und (11b) im Verhältnis 7:3.

die sich durch Abspaltung von Benzylamin zu den Pyrrolen (7) [oder (9)-(11)] stabilisieren. Die Ringerweiterung von (12) dürfte etwa genau so rasch und auf ähnliche Weise wie die der *N*-Benzyliden(1,2,2-triphenylcyclopropyl)amine über Trimethylen-Zwischenstufen^[5] verlaufen. Sie ist ein Beispiel für die enorme Beschleunigung der 1,3-Verschiebung in Vinylcyclopropanen durch Amino- und Alkalimetalloxidgruppen (LiO-, KO-)^[6] am wandernden Kohlenstoffatom. Trotz der Fülle bekannter sind neue, einfache Pyrrolsynthesen unvermindert aktuell^[7].

Eingegangen am 15. Januar 1981 [Z 789]

- [1] H. Quast, J. Stawitz, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3803.
- [2] T. H. Fife, A. M. Pellino, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 3062 (1980); J. B. Lambert, M. W. Majchrzak, *ibid.* 101, 1048 (1979).
- [3] Unsubstituierte 1,2-Cyclopropanamine wurden durch Curtius-Abbau hergestellt: H. A. Staab, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 98, 2691 (1965); T. Shono, T. Morikawa, R.-I. Okayama, R. Oda, *Makromol. Chem.* 81, 142 (1965); D. T. Witiak, H. J. Lee, H. D. Goldman, B. S. Zwillig, *J. Med. Chem.* 21, 1194 (1978).
- [4] In Anlehnung an P. Rosenmund, K. Grubel, *Angew. Chem.* 80, 702 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 733 (1968).
- [5] P. Caramella, R. Huisgen, B. Schmolke, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2997, 2999 (1974); K. H. Schröder, Dissertation, Universität München 1975.
- [6] R. L. Danheiser, C. Martinez-Davila, J. M. Morin, Jr., *J. Org. Chem.* 45, 1340 (1980), zit. Lit.
- [7] N. Engel, W. Steglich, *Angew. Chem.* 90, 719 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 676 (1978); B. M. Trost, E. Keinan, *J. Org. Chem.* 45, 2741 (1980), zit. Lit. B. Merah, F. Texier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1980, 552; T. L. Gilchrist, B. Parton, J. A. Stevens, *Tetrahedron Lett.* 1981, 1059; J.-E. Bäckvall, J.-E. Nyström, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 59.

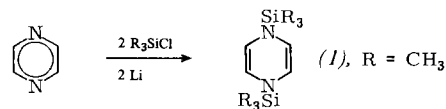
Zur „Antiaromatizität“ von 1,4-Dihydropyrazinen^[**]

Von Wolfgang Kaim^[*]

1,4-Dihydropyrazine sind als cyclische 8π-Elektronensysteme potentielle „Antiaromaten“^[1,2a]; dementsprechend sind nur hochsubstituierte organische Derivate bekannt^[2]. Die reduktive Silylierung von Pyrazin ermöglicht jedoch einen einfachen Zugang zur sehr reaktiven Verbindung (1)^[3].

Nach der Röntgen-Strukturanalyse eines 1,2,4,6-Tetraaryl-1,4-dihydropyrazins liegt der zentrale sechsgliedrige Ring in einer flachen Boot-Konformation vor; allerdings erscheint die cyclische Konjugation durch das Abknicken

des Aryl-Substituenten an N-1 erheblich beeinträchtigt^[4]. Da Silyl-Substituenten die pyramidale Konfiguration am Amin-Stickstoffatom einebnen können^[5], sollte gerade in



einem Molekül wie (1) eine hinreichende Konjugation aller acht π-Elektronen zustandekommen. Als Kriterium „antiaromatischen“ Verhaltens bietet sich das Konzept des paramagnetischen Ringstroms an^[6], das sich – cum grano salis^[7] – gerade für monocyclische Verbindungen eignet^[6] und besonders bei vergleichenden Untersuchungen als heuristisches Prinzip dienen kann^[8].

Aus diesem Grunde wurden neben der Modellverbindung (1) die drei isomeren Dimethyl-Derivate (2)-(4) hergestellt^[9a]; zum Vergleich mit nichtkonjugierten Systemen dienen das 1,2,3,4-Tetrahydropyrazin (5)^[9b] und das 1,4-Dihydropyridin (6)^[9c]. In Tabelle 1 sind die ¹H-NMR-Daten dieser Verbindungen zusammengefaßt.

[*] Dr. W. Kaim

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie durch ein Liebig-Stipendium unterstützt.

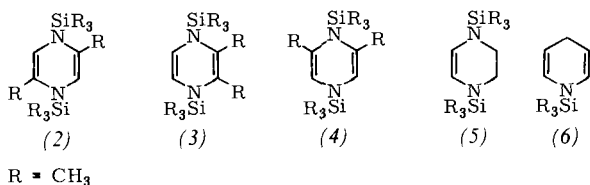


Tabelle 1. Chemische Verschiebungen (¹H-NMR) von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin-Derivaten und Vergleichsverbindungen (60 MHz, CDCl₃, TMS_{int.}, δ-Werte).

Verb.	CH	CH _n	SiCH ₃	CH
(1)	4.64	—	0.03	8.64 [b]
(2)	5.00	1.57	0.16	8.31 [c]
(3)	5.37	1.67	0.16	8.23 [d]
(4)	5.46	1.64	0.09 (4) 0.17 (1)	8.27 [e]
(5)	5.38	3.14	0.08	—
(6) [a]	5.97 (2,6) 4.62 (3,5)	3.17	—	—

[a] In C₆D₆, δ_{SiCH₃} nicht berichtet [9c]. [b] Pyrazin. [c] 2,5-Dimethylpyrazin. [d] 2,3-Dimethylpyrazin. [e] 2,6-Dimethylpyrazin.

Der Vergleich der Daten von (5) und (6) mit denen von (1) zeigt deutlich den Effekt der 8π-Elektronenkonjugation, die aufgrund des paramagnetischen Ringstromes zu einer Hochfeldverschiebung für die olefinischen Protonen um ca. 0.75 ppm führt (Abb. 1). Ähnliche Hochfeldverschiebungen wurden auch bei anderen „antiaromatischen“ Molekülen beobachtet^[8], allerdings sind hierbei oft aromatische Verbindungen zum Vergleich herangezogen worden^[8c-e].

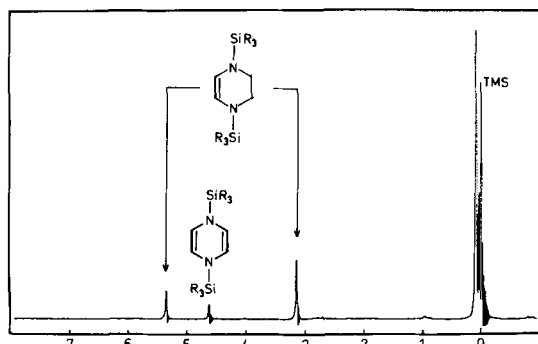


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum des bei unvollständiger Hydrierung von (1) erhaltenen Gemischs aus (5) und (1) (60 MHz, CDCl₃). Signal bei δ = 2.8: N,N'-Bis(trimethylsilyl)piperazin.

Bemerkenswert sind die Dimethyl-Derivate (2)–(4): In diesen Verbindungen sind die Resonanzen der olefinischen und auch die der Methylsilyl-Protonen relativ zum unsubstituierten Molekül (1) *tieffeldverschoben*, obwohl die Methylgruppe als Elektronendonator normalerweise einen entgegengesetzten Einfluß ausübt (vgl. Tabelle 1, Pyrazine). Die chemischen Verschiebungen der CH-Protonen weisen eine charakteristische Reihenfolge auf: Während bei 2,5-Substitution noch ein kleiner paramagnetischer Ringstrom festgestellt werden kann, zeigen das 2,3- und das 2,6-Dimethyl-Derivat keinen signifikanten Unterschied zur nichtkonjugierten Verbindung (5).

Diese Substitutionseffekte sind wahrscheinlich Folgen räumlicher Wechselwirkungen; wie die Röntgen-Strukturanalyse^[4] demonstriert, deformiert gerade die 2,6-Substitution das 1,4-Dihydropyrazingerüst so stark, daß die π-Elektronenkonjugation weitgehend unterbrochen ist.

Ebenso ist bei sterischer Wechselwirkung benachbarter 2,3-Substituenten eine verminderte Konjugation wegen stärkerer Ausprägung der Boot-Struktur zu erwarten. Lediglich 2,5-Substitution ermöglicht noch eine ausreichende cyclische π-Elektronenkonjugation.

Somit wird verständlich, warum alle bekannten organischen 1,4-Dihydropyrazin-Derivate in 2,3-^[2a] oder 2,6-Stellung^[2b-d] Arylsubstituenten tragen; nach den ¹H-NMR-Daten^[2] (δ_{CH} > 5.32) haben diese Verbindungen in der Tat keinen paratropen^[6c] Charakter.

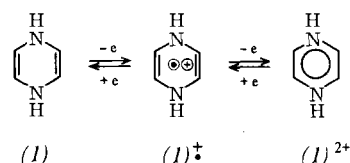
Eingegangen am 27. August 1980 [Z 791 a]

- [1] R. R. Schmidt, Angew. Chem. 87, 603 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 581 (1975). Vgl. auch A. Streitwieser, Jr.: Molecular Orbital Theory, Wiley, New York 1961, S. 275 f.
- [2] a) S. J. Chen, F. W. Fowler, J. Org. Chem. 36, 4025 (1971); b) J. W. Lown, M. H. Akhtar, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1973, 683; c) J. W. Lown, M. H. Akhtar, R. S. McDaniel, J. Org. Chem. 39, 1998 (1974); d) R. R. Schmidt, M. Dimmler, P. Hemmerich, Chem. Ber. 109, 2395 (1976).
- [3] R. A. Sulzbach, A. F. M. Iqbal, Angew. Chem. 83, 145 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 127 (1971) und US-Pat. 3781 291; Chem. Abstr. 80, 60030w (1974). Vgl. auch H. P. Becker, W. P. Neumann, J. Organomet. Chem. 37, 57 (1972).
- [4] J. Stezowski, Cryst. Struct. Commun. 4, 21 (1975); siehe auch [1] und [2d].
- [5] Vgl. W. Airey, C. Glidewell, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, J. M. Freeman, J. Mol. Struct. 8, 423 (1971); 4, 215 (1969), zit. Lit.
- [6] a) J. A. Pople, K. G. Untch, J. Am. Chem. Soc. 88, 4811 (1966); b) R. C. Haddon, V. R. Haddon, L. M. Jackman, Fortsch. Chem. Forsch. 16, 103 (1971); c) F. Sondheimer, Acc. Chem. Res. 5, 81 (1972).
- [7] a) J. F. Labarre, F. Crasnier, Fortsch. Chem. Forsch. 24, 33 (1971); b) G. Binsch, Naturwissenschaften 60, 369 (1973); c) R. B. Mallion, Pure Appl. Chem. 52, 1541 (1980); Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 13, 303 (1980).
- [8] Vgl. a) Tri-*tert*-butylcyclobutadien: G. Maier, A. Alzérreca, Angew. Chem. 85, 1056 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1015 (1973); S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, J. Am. Chem. Soc. 95, 8481 (1973); b) 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen: K. Hafner, H. U. Süss, Angew. Chem. 85, 626 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 575 (1973); c) 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzocyclobutadien: K. P. C. Vollhardt, L. S. Yee, J. Am. Chem. Soc. 99, 2010 (1977); Pure Appl. Chem. 52, 1645 (1980); d) Methano[12]annulene: E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen, J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 229, 231 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 281, 283 (1974); e) [16]Annulen: J. F. M. Oth, J. M. Gilles, Tetrahedron Lett. 1968, 6259.
- [9] a) Die Verbindungen (2)–(4) wurden durch reduktive Silylierung [3] entsprechender Dimethylpyrazine hergestellt, es sind luftempfindliche, gelbe Flüssigkeiten, Kp ≈ 70 °C/0.01 Torr; b) (5) wird durch vorsichtige Hydrierung von (1) erhalten: schwach gelbe Kristalle, Fp = 25 °C, Kp = 65 °C/1 Torr; c) N. C. Cook, J. E. Lyons, J. Am. Chem. Soc. 88, 3396 (1966); die NMR-Daten in Tabelle 1 sind auf δ(C₆H₆) = 7.27 korrigiert.

Organometall-stabilisierte 1,4-Dihydropyrazine: Extrem elektronenreiche Heterocyclen^[**]

Von Wolfgang Kaim^[*]

Für 1,4-Dihydropyrazin (1) wird nach HMO-Berechnungen ein stark antibindendes, besetztes Molekülorbital und damit hohe Reaktivität vorausgesagt^[1]. Konnte (1) bisher nicht synthetisiert werden, so ließen sich jedoch die Ein- und Zweielektronen-Oxidationsprodukte (1)⁺ bzw. (1)²⁺ nachweisen^[2]:



[*] Dr. W. Kaim

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie durch ein Liebig-Stipendium unterstützt.