

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen (1H -NMR) von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin-Derivaten und Vergleichsverbindungen (60 MHz, $CDCl_3$, 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 C_6D_6 , δ_{SiCH_3} 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].

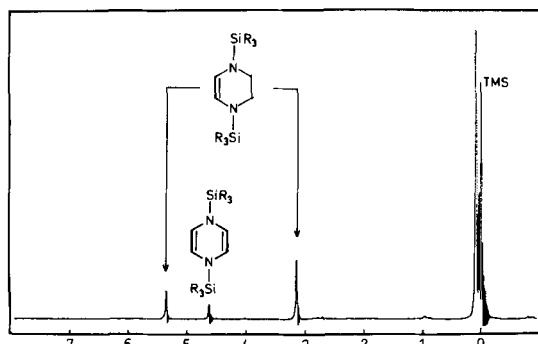


Abb. 1. 1H -NMR-Spektrum des bei unvollständiger Hydrierung von (1) erhaltenen Gemischs aus (5) und (1) (60 MHz, $CDCl_3$). Signal bei $\delta = 2.8$: *N,N*-Bis(trimethylsilyl)piperazin.

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] ($\delta_{CH} > 5.32$) haben diese Verbindungen in der Tat keinen paratropen^[6c] Charakter.

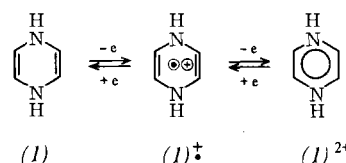
Eingegangen am 27. August 1980 [Z 791 a]

- [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, $K_p \approx 70^\circ C/0.01$ Torr; b) (5) wird durch vorsichtige Hydrierung von (1) erhalten: schwach gelbe Kristalle, $F_p = 25^\circ C$, $K_p = 65^\circ C/1$ Torr; c) N. C. Cook, J. E. Lyons, J. Am. Chem. Soc. 88, 3396 (1966); die NMR-Daten in Tabelle 1 sind auf $\delta(C_6H_6) = 7.27$ 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]:

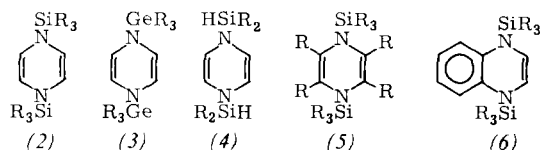


[*] Dr. W. Kaim

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.

Durch reduktive Silylierung von Pyrazin ist 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin (2) zugänglich^[3], das im Gegensatz zu hochsubstituierten organischen Derivaten von (1) eine beträchtliche Konjugation aller acht π -Elektronen aufweist^[4] und als Modellverbindung für (1) gelten kann^[5]. Die Photoelektronen(PE)-Spektren von (2) und von vier weiteren 1,4-Dihydropyrazin-Derivaten (3)–(6)^[6] liefern Informationen über die Radikalkation-Zustände der Verbindungen; um diese Zustände zu beschreiben, lassen sich vorteilhaft Molekülorbitale verwenden^[7].



R = CH₃

In Tabelle 1 sind die jeweils ersten drei Ionisierungsenergien der Verbindungen (2)–(6) zusammen mit ihrer Orbitalzuordnung angegeben.

Tabelle 1. PE-spektroskopisch ermittelte vertikale Ionisierungsenergien IE_{v-1}^* [eV] der 1,4-Dihydropyrazin-Derivate (2)–(6).

Verb.	IE_1^*	IE_2^*	IE_3^*
(2)	6.16 $b_{3u}(\pi_s^*)$ [a]	9.5 $b_{1g}(\pi_s)$	9.5 $b_{2g}(\pi_A)$
(3)	5.87 $b_{3u}(\pi_s^*)$	9.15 $b_{1g}(\pi_s)$	9.50 $b_{2g}(\pi_A)$
(4)	6.33 $b_{3u}(\pi_s^*)$	9.7 $b_{1g}(\pi_s)$	9.7 $b_{2g}(\pi_A)$
(5)	6.48 $b_{3u}(\pi_s^*)$	8.10 $b_{2g}(\pi_A)$	8.70 $b_{1g}(\pi_s)$
(6)	6.50 b_1	8.25 a_2	9.00 b_1

[a] Zur Orbitalkennzeichnung wurden die für eine planare Struktur gültigen Symmetriegruppen D_{2h} für (2)–(5) und C_{2v} für (6) verwendet; Koordinaten in Anlehnung an [8].

Aus den PE-Daten wird ersichtlich:

1) Die Verbindungen (2)–(6) sind außerordentlich elektronenreich^[9]; ihre Ionisationspotentiale sind denen von Tetrakis(dialkylamino)ethenen oder Phosphor-Yliden ähnlich^[10]. Besonders bemerkenswert ist das Trimethylgermyl-Derivat (3), das eine extrem niedrige erste Ionisierung (5.87 eV (!)) hat (Abb. 1).

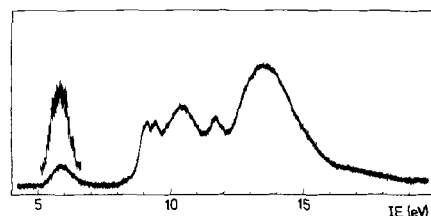


Abb. 1. He(I)-PE-Spektrum von (3) im Bereich von 4 bis 20 eV, erste Bande verstärkt (R = CH₃).

2) Variation der *N*-Substituenten in (2)–(4) führt zu charakteristischen Verschiebungen der Ionisierungsenergien und ermöglicht dadurch die Orbitalzuordnung der einzelnen Radikalkation-Zustände. Während eine Ionisierung bei etwa 9.6 eV nahezu konstant bleibt, und der zugehörige Zustand $\tilde{B} = {}^2B_{2g}$ sich daher durch den Molekülorbitaltyp $\pi_A^{(1,8)}$ beschreiben läßt, verringern sich in der Reihenfolge (4) > (2) > (3), d. h. mit abnehmender „Elektronen negativität“ der Stickstoff-Zentren die ersten beiden Ionisierungsenergien in etwa gleichem Maße; diesen Zuständen $\tilde{X} = {}^2B_{3u}$ und $\tilde{A} = {}^2B_{1g}$ können somit Molekülorbitale vom Typ π_s^* und $\pi_s^{(1,8)}$ zugeordnet werden.

3) Vier Methylgruppen in 2,3,5,6-Position bewirken unerwarteterweise keine Erniedrigung^[11], sondern eine Erhöhung der ersten Ionisierungsenergie von (5) relativ zu (2); offenbar wird der CH₃-Elektronendonator-Effekt durch Verminderung der cyclischen Konjugation aufgrund starker sterischer Wechselwirkungen mehr als kompensiert^[4]. Benzoanellierung wie im Chinoxalin-Derivat (6) erhöht ebenfalls das Ionisationspotential relativ zu (2); neben räumlichen Wechselwirkungen kann hier auch die Senkung des antibindenden, besetzten Molekülorbitals^[1] durch Ladungsdelokalisation in den ankondensierten Ring eine Rolle spielen^[9].

Eingegangen am 27. August 1980 [Z 791b]

- [1] A. Streitwieser, Jr.: Molecular Orbital Theory, Wiley, New York 1961, S. 275f.; vgl. auch die Korrelationsdiagramme in E. Heilbronner, H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 165 und 204.
- [2] a) B. L. Barton, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 41, 1455 (1964); b) A. S. Chia, R. F. Trimble, J. Phys. Chem. 65, 863 (1961).
- [3] R. A. Sulzbach, A. F. M. Iqbal, Angew. Chem. 83, 145 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 127 (1971).
- [4] W. Kaim, Angew. Chem. 93, 620 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 6/7 (1981).
- [5] Über das Radikalkation (2)⁺ wurde berichtet: W. Kaim, Angew. Chem. 92, 940 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 911 (1980).
- [6] Die Verbindungen wurden durch reduktive Metallierung von 1,4-Diazinen hergestellt (¹H-NMR in CDCl₃/TMS). (3): hellrote Kristalle, Fp = 85°C; δ = 0.30 (s, 18H), 4.58 (s, 4H); (4): gelbe Flüssigkeit, Kp = 50°C/0.05 Torr; δ = 0.12 (d, 12H), 4.22 (sept, 2H), 4.64 (s, 4H), ³J_{H-SiCH} = 3.2 Hz; (5): farblose Kristalle, Fp = 62°C; δ = 0.14 (s, 18H), 1.69 (s, 12H); (6): gelbe Flüssigkeit, Kp = 80°C/0.005 Torr; δ = 0.25 (s, 18H), 5.28 (s, 2H), 6.52 (m, 4H).
- [7] H. Bock, Angew. Chem. 89, 631 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 613 (1977).
- [8] R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung, Angew. Chem. 82, 878 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 901 (1970).
- [9] Vgl. PE-spektroskopische Untersuchungen an 5,10-Dihydrophenazinen: H. J. Haink, J. R. Huber, Chem. Ber. 108, 1118 (1975).
- [10] a) B. Cetinkaya, G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert, J. B. Pedley, Chem. Commun. 1971, 1370; b) K. A. Ostojka Starzewski, H. Bock, J. Am. Chem. Soc. 98, 8486 (1976).
- [11] Vgl. z. B. H. Bock, W. Kaim, Chem. Ber. 111, 3552 (1978).

Ein Diorganozinn-oxid mit planarem Zinn-Chalkogen-Sechsring^[**]

Von Heinrich Puff, Willi Schuh, Rolf Sievers und René Zimmer^[*]

Professor Rolf Appel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Eigenschaften der meisten Diorganozinn-oxide weisen auf polymere Strukturen hin^[1]. Bei Di-*tert*-butylzinn-oxid wurden zwar durch Molekulargewichtsbestimmung in Lösung Trimere nachgewiesen^[2], aufgrund der Schwerlöslichkeit ihrer Präparate nehmen Chu und Murray für den Festkörper jedoch eine polymere Struktur an.

Wir konnten durch Umsetzung von *t*Bu₂SnCl₂ mit Natronlauge in siedendem Toluol eine Form des Di-*tert*-butylzinn-oxids erhalten, die auch in der Kälte gut in organischen Lösungsmitteln löslich und daher offensichtlich niedermolekular ist. Die Verbindung kristallisiert hexagonal, Raumgruppe $R\bar{3}c-D_{3d}^6$, $a = 1035$, $c = 5144$ pm^[3]. Die Elementarzelle enthält sechs Moleküle (*t*Bu₂SnO)₃. Wie die Röntgen-Strukturanalyse^[4] ($R = 0.045$) zeigte, sind Zinn- und Sauerstoffatome zu einem ebenen Sechsring verknüpft.

[*] Prof. Dr. H. Puff, Dr. R. Sievers, Dr. R. Zimmer, W. Schuh
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.