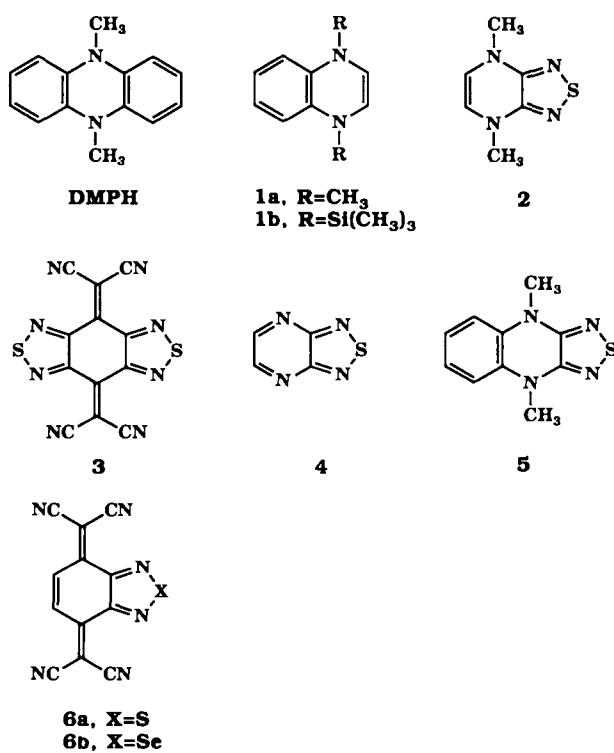


4,7-Dimethyl-4,7-dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*b*]-pyrazin, ein neuer Elektronendonator mit einem 12 π -Elektronensystem

Von Yoshiro Yamashita*, Junko Eguchi, Takanori Suzuki,
Chizuko Kabuto, Tsutomu Miyashi und Shoji Tanaka

Das elektronenreiche 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin (DMPH) ist mit seinem 16π -Elektronensystem ein starker Elektronendonator^[1] und bildet mit Elektronenacceptoren elektrisch leitfähige Charge-Transfer(CT)-Komplexe^[2]. Ein anderer, bisher unbekannter Elektronendonator ist das 1,4-Dimethyl-1,4-dihydrochinoxalin **1a**, das ein 12π -Elektronensystem hat. Die Instabilität von **1a** ist wahrscheinlich auf die extremen Elektronendonoreigenschaften zurückzuführen^[3]. Synthetisiert werden konnte das Derivat **1b**^[4], in dem die beiden Methylgruppen am Stickstoff durch Trimethylsilylgruppen substituiert worden sind. Eine andere Möglichkeit, die Stabilität von **1a** zu erhöhen, ist der Austausch des Benzolringes durch einen elektronenziehenden Heterocyclus, z. B. 1,2,5-Thiadiazol. Man erhält in diesem Fall die Titelverbindung **2**, welche im Festkörper durch Wechselwirkungen zwischen den Schwefel- und Stickstoffatomen zusätzlich stabilisiert werden sollte. Solche Wechselwirkungen sind bekannt für Derivate von Tetracyanochinodimethan (TCNQ), die wie **3** eine Thiadiazoleinheit aufweisen^[5]. Wir berichten hier über Darstellung und Eigenschaften von **2**, einem neuen 12π -Elektronen-Heterocyclus.



2 wird durch Reduktion von [1,2,5]Thiadiazol[3,4-*b*]pyrazin **4**^[6] mit Kalium und anschließender Methylierung mit Methyliodid in 22% Ausbeute erhalten (gelbe Kristalle, Fp = 102–104 °C). **2** ist im festen Zustand auch gegenüber

Sauerstoff stabil und absorbiert bei längeren Wellenlängen^[7] als das Benzoderivat **5**^[8]. Das cyclovoltammetrisch bestimmte^[9] erste Halbstufenoxidationspotential von **2** ($E_1 = + 0.15$ V, $E_2 = + 0.95$ V (irreversibel) gegen die gesättigte Kalomelelektrode) ist aufgrund des elektronenziehenden Heterocyclus höher als das von **1a**; der Wert ist jedoch immer noch sehr niedrig, was dafür spricht, daß **2** ein starker Elektronendonator ist.

Zur Untersuchung der Molekülstruktur und der intermolekularen Wechselwirkungen ist eine Röntgenstrukturanalyse von **2** durchgeführt worden (Abb. 1)^[10]. Das Molekül ist,

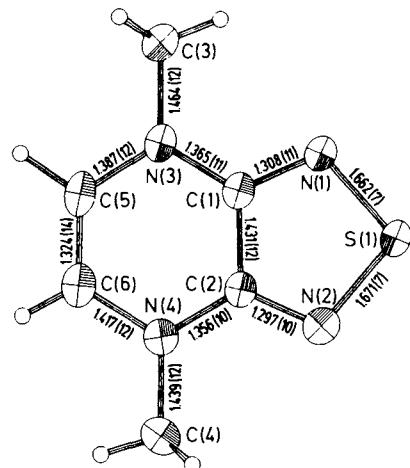


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** mit Bindungslängen [Å] (ORTEP).

abgesehen von den Wasserstoffatomen der Methylgruppe, vollständig planar. Die Bindungslängen weisen eine ausgeprägte Alternanz auf. So entspricht der Abstand zwischen C5 und C6 (1.324 Å) dem einer C-C-Doppelbindung, während der zwischen C5 und N3 (1.387 Å) sowie C6 und N4 (1.417 Å) mehr einer C-N-Einfachbindung entspricht^[11, 12]. Die S-N-Bindung im Thiadiazolteil ist ein wenig länger, die C-N-Bindung ein wenig kürzer im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen in 1,2,5-Thiadiazolen^[13]. Die Zunahme des Doppelbindungscharakters der C-N-Bindungen resultiert aus der Verlängerung der C1-C2-Bindung.

Die Moleküle sind in Richtung der *a*-Achse gestapelt (Abb. 2), wobei die Dihydropyrazineinheiten ziemlich genau übereinander liegen. Der Diederwinkel zwischen zwei benachbarten Molekülen beträgt 0° , der Abstand zwischen den Molekülebenen 3.35 Å. Die Moleküle sind über S···N-Wechselwirkungen verbunden. Der Abstand zwischen zwei Molekülen in einer Ebene ist mit 3.05 Å signifikant kleiner als die

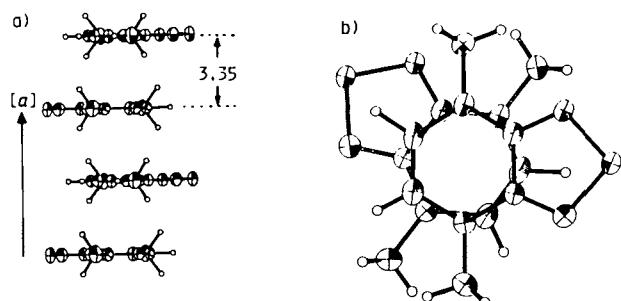


Abb. 2. Kristallstruktur von **2**. a) Eindimensionaler Stapel entlang der *a*-Achse; b) Darstellung der Übereinanderlagerung der Dihydropyrazineinheiten (Projektion).

[*] Prof. Dr. Y. Yamashita, Dr. S. Tanaka
 Institute for Molecular Science
 Myodaiji, Okazaki 444 (Japan)

J. Eguchi, Dr. T. Suzuki, Dr. C. Kabuto, Prof. Dr. T. Miyashita
Department of Chemistry, Faculty of Science
Tohoku University
Aramaki, Sendai 980 (Japan)

Summe der van-der-Waals-Radien (3.35 Å). Die Diaden werden durch Wasserstoffbrücken (2.50 Å) zwischen olefinischen Wasserstoffatomen und Stickstoffatomen des Thiadiazolrings zusammengehalten. Das Molekülnetzwerk (Abb. 3) bildet coplanare Schichten, welche zu einer ungewöhnlichen, graphitähnlichen Kristallstruktur gestapelt sind.

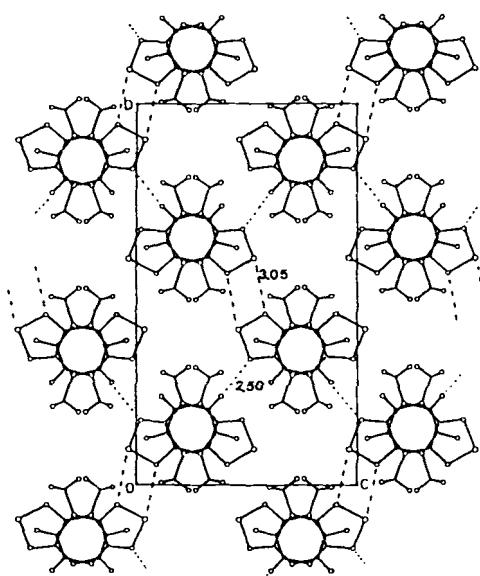


Abb. 3. Schicht-Netzwerk von 2. Gestrichelte Linien: S···N-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen.

Partialladungen, die durch MNDO-Rechnungen^[14] (Abb. 4) ermittelt wurden, sind die Ursache für die elektrostatischen Kräfte, die für die starke S···N-Wechselwirkung verantwortlich sind. Die MNDO-Rechnungen ergaben auch, daß das Schwefelatom des Thiadiazolrings einen sehr großen HOMO-Koeffizienten aufweist.

Der Elektronendonator **2** bildet keine Komplexe mit TCNQ, Chloranil und 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ). Dagegen entstehen elektrisch leitfähige Kom-

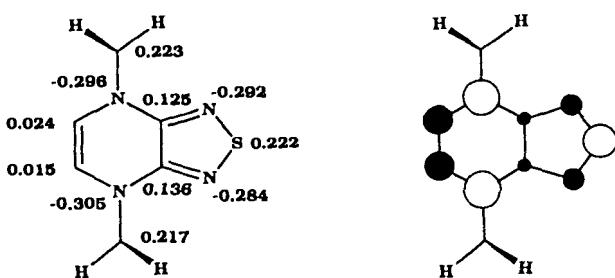


Abb. 4. Die Nettoatomladungen (links) und das HOMO (rechts) von 2 nach MNDO-Rechnungen [14].

Tabelle 1. Eigenschaften der Charge-Transfer-Komplexe der Donors (D) **2** mit Elektronenacceptoren (A).

Acceptor	E_{red} [a] [V]	D:A-Verhältnis [b]	σ [c] [S cm ⁻¹]
3	-0.02	1:1	5.6×10^{-2}
6a	+0.12	2:3	2.6×10^{-2}
6b	+0.04	2:3	1.2×10^{-1}

[a] Gegen die gesättigte Kalomelektrode. [b] Bestimmt durch Elementaranalyse. [c] Die elektrische Leitfähigkeit ist bei Raumtemperatur an geprästen Pillen mit der Zweipunkttechnik bestimmt worden.

plexen mit den Elektronenacceptoren **3**, **6a**^[15] und **6b**^[16], die einen 1,2,5-Thiadiazol- bzw. -Selenadiazolring enthalten. Die Eigenschaften dieser Komplexe sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme, daß die intermolekulare Wechselwirkung zwischen Heteroatomen eine wichtige Rolle bei der Bildung von CT-Komplexen spielt.

Eingegangen am 20. Dezember 1989 [Z 3694]

- [1] R. F. Nelson, D. W. Leedy, E. T. Seo, R. N. Adams, *Z. Anal. Chem.* 224 (1967) 184-196; K. Dietz, H. J. Keller, D. Nöthe, D. Wehe, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7581-7585.
- [2] L. R. Melby, *Can. J. Chem.* 43 (1965) 1448-1453.
- [3] W. Kaim, *Heterocycles* 23 (1985) 1363-1366.
- [4] W. Kaim, *Angew. Chem.* 93 (1981) 621-622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 600-601.
- [5] C. Kabuto, T. Suzuki, Y. Yamashita, T. Mukai, *Chem. Lett.* 1986, 1433-1436; T. Suzuki, C. Kabuto, Y. Yamashita, T. Mukai, T. Miyashi, G. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 483-493.
- [6] A. P. Komin, M. Carmack, *J. Heterocycl. Chem.* 13 (1976) 13-22.
- [7] UV (Cyclohexan): $\lambda(\log\epsilon)$ = 354 (3.83), 368 (3.91), 387 (3.86), 410 nm (3.52).
- [8] Y. Yamashita, K. Saito, T. Mukai, T. Miyashi, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 7071-7074.
- [9] Gemessen an einer Platinenelektrode in Acetonitril unter Zusatz von 0.1 M Et₄NClO₄-Lösung als Elektrolyt; Durchlaufgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹. Das irreversible zweite Oxidationspotential wurde aus dem anodischen Peakpotential E_{ox} = 0.03 berechnet. Die unter den gleichen Bedingungen bestimmten Oxidationspotentiale von **5** und Tetraethylfulvalen betragen + 0.54 und + 1.30 V (irreversibel) bzw. + 0.31 und + 0.68 V.
- [10] Röntgenstrukturanalysendaten für **2**: orthorhombisch, Raumgruppe *Cmca* (Nr. 64), $a = 6.707(2)$, $b = 20.248(2)$, $c = 11.503(1)$ Å, $V = 1562.2(5)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{ber} = 1.431$ g cm⁻³. Rigaku AFC-5R, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator; 981 Reflexe für $2\theta_{max} = 52^\circ$; die Lösung der Struktur erfolgte nach Standardmethoden, die Verfeinerung nach der „block-diagonal least-squares Methode“; $R = 0.0637$ für 458 Reflexe mit $|F_0| > 3\sigma|F_0|$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitals angefordert werden.
- [11] Aus den Bindungslängen lassen sich wie in [12] angegebene die π -Bindungsgrade berechnen: für die C5-C6-Bindung beträgt er 1.00, für die C5-N3-Bindung 0.34 und für die C6-N4-Bindung 0.15.
- [12] G. Häfleger, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2902-2921.
- [13] A. Gieren, V. Lamm, R. C. Haddon, M. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7277-7281.
- [14] Den MNDO-Rechnungen [MOPAC-Programm: J. J. P. Stewart, *Q. C. P. E. Bull.* 3 (1983) 43] wurde die Geometrie zugrundegelegt, die sich aus der Röntgenstrukturanalyse ergeben hat. Die Rechnungen sind im Computerzentrum des Institute for Molecular Science durchgeführt worden.
- [15] T. Suzuki, Y. Yamashita, C. Kabuto, T. Miyashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1102-1103.
- [16] **6b** ist kürzlich in unserem Arbeitskreis dargestellt worden.

Strukturelle Charakterisierung pseudoenantiomerer *cis*-Dioxoosmium(vi)-Komplexe mit chiralen Diolen und Cinchona-Alkaloid-Liganden **

Von Ronald M. Pearlstein, Brent K. Blackburn,
William M. Davis und K. Barry Sharpless*

Die allgemeine Anwendbarkeit der katalytischen asymmetrischen Dihydroxylierung (ADH, Schema 1) von Olefinen^[1] mit Cinchona-Alkaloid-Derivaten als chiralen Hilfs-

[*] Prof. Dr. K. B. Sharpless, Dr. R. M. Pearlstein, Dr. B. K. Blackburn, Dr. W. M. Davis
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert (CHE-8303355).