

Elektronenreiche Heterocyclen mit Thiophosphinamid-, Carboxamid-, *O*-Silylurethan- und *O*-Silylisoharnstoff-Funktionalität. Synthese, Spektren, chemische und elektrochemische Reaktivität¹⁾

Christian Bessenbacher, Wolfgang Kaim* und Thomas Stahl

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 11. November 1988

Key Words: Pyrazines / Organosilicon compounds / Organophosphorus compounds / Electrochemistry / ESR spectroscopy

1,4-Dihydropyrazine mit den *N,N'*-Substituenten C(O)OSiMe₃ (5), C(NPh)OSiMe₃ (6), P(S)Me₂ (7) und C(O)Me (9) wurden durch reduktive Addition an Pyrazin (7, 9) oder durch Einschlebung von CO₂ (5) oder Phenylisocyanat (6) in die Si-N-Bindungen des *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-Derivats 3 erhalten. Bei Raumtemperatur läßt sich für 5, 6 und 9, nicht jedoch für 7 oder die C(O)NMe₂-disubstituierte Verbindung 8, eine behinderte Rotation um die N-E(=X)-, Einfachbindungen ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen. NMR-Verschiebungen, Farben, die cyclovoltammetrisch bestimmten Oxidationspotentiale wie auch die Reaktivitäten gegenüber Luft und TCNE zeigen, daß die Elektronendelokalisation aus dem cyclisch konjugierten 8- π -Elektronensystem heraus in der Substituenten-Reihenfolge SiR₃ < C(O)OSiMe₃ < C(NPh)OSiMe₃ \approx P(S)Me₂ < C(O)Me zunimmt. Trotzdem lassen sich selbst 7 und 9 zu beständigen, ESR-spektroskopisch nachweisbaren Radikalkationen umsetzen, während die *O*-Silyl-Verbindungen 5 und 6 zwar bei niedrigeren Potentialen, jedoch nur irreversibel oxidiert werden.

Electron-Rich Compounds with Thiophosphinamide, Carboxamide, *O*-Silylurethane, and *O*-Silylisourea Functionality. Synthesis, Spectroscopy, Chemical and Electrochemical Reactivity¹⁾

1,4-Dihydropyrazines with the *N,N'*-substituents C(O)OSiMe₃ (5), C(NPh)OSiMe₃ (6), P(S)Me₂ (7) and C(O)Me (9) have been synthesized by reductive addition to pyrazine (7, 9) or by insertion of CO₂ (5) or phenyl isocyanate (6) into the N-Si bonds of the *N,N'*-bis(trimethylsilyl) derivative 3. At room temperature, ¹H-NMR spectroscopy reveals hindered rotation around the N-C(=X) "single" bonds in compounds 5, 6, and 9 but not in 7 or in the C(O)NMe₂-disubstituted compound 8. NMR shifts, colours, the oxidation potentials from cyclic voltammetry, and the reactivity towards air and TCNE illustrate that the electron-withdrawing capability increases in the substituent order SiR₃ < C(O)OSiMe₃ < C(NPh)OSiMe₃ \approx P(S)Me₂ < C(O)Me. Notwithstanding, the *N,N'*-bis(thiophosphinyl) (7) and the *N,N'*-diacetyl derivative 9 are easily converted to persistent radical cations whereas the *O*-silylated compounds 5 and 6 are only irreversibly oxidized albeit at very low potentials.

Die 2e/2H-reduzierte Form des Pyrazins, 1,4-Dihydropyrazin (1), hat aus verschiedenen Gründen großes Interesse erweckt²⁻⁴⁾. Zum einen kann dieses System wegen der Verfügbarkeit von acht π -Elektronen in potentiell cyclischer Konjugation als „Anti-Hückel-aromatisch“ gelten; die Stammverbindung 1 konnte bisher weder isoliert noch als Zwischenstufe direkt nachgewiesen werden³⁻⁵⁾. Für die Anwendbarkeit des einfachen Hückel-Modells muß als geometrische Voraussetzung weitgehende Planarität des Systems vorliegen⁶⁾; Geometrie-optimierte MNDO-Rechnungen haben für 1 im Energieminimum eine schwach ausgeprägte C_{2v}-Wannenkonformation ergeben; nur wenig energiereicher war dieser Rechnung zufolge die C_{2h}-Konformation mit ebenem Ringgerüst⁴⁾.

Weiterhin haben einfache Störungsrechnungen für planares 1,4-Dihydropyrazin ein antibindendes besetztes Molekülorbital vorausgesagt⁷⁾. Dies würde bedeuten, daß solche Systeme sehr elektronenreich und daher leicht zu oxidieren sein sollten.

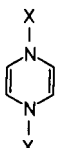
Zum dritten ist das 1,4-Dihydropyrazin-Ringsystem Bestandteil von Naturstoffen, insbesondere der 5,10-Dihydroflavine^{2-4,8,9)}. Die Flavocoenzyme FMN (Flavin-mononucleotid) und FAD (Flavin-adenin-dinucleotid) dienen unter

anderem als universelle Ein- und Zwei-Elektronenüberträger in lebenden Systemen^{8,9)}. Erst kürzlich wurde eine über Antikörper gesteuerte Oxidation von 5,10-Dihydroflavinen gefunden¹⁰⁾.

Obwohl 1,4-Dihydropyrazin (1) selbst offensichtlich sehr instabil ist, sind beständige monocyclische 1,4-Dihydropyrazine in Form hochsubstituierter organischer Derivate bekannt¹¹⁾. Auch *N*-Acylierung stabilisiert durch die π -Akzeptorfunktion der Carbonylgruppe die reduzierte Form des Pyrazins; mehrere *N,N'*-diacylierte 1,4-Dihydropyrazine wie etwa 8 und 9 sind kürzlich von Pfeleiderer und Gottlieb beschrieben worden¹²⁾. Diese Verbindungen zeigen keine ungewöhnlichen Eigenschaften, sie sind farblos, luftbeständig und weisen auch im ¹H-NMR-Spektrum nicht den für ein cyclisch konjugiertes 4n- π -System zu erwartenden paratropen Charakter auf¹²⁾.

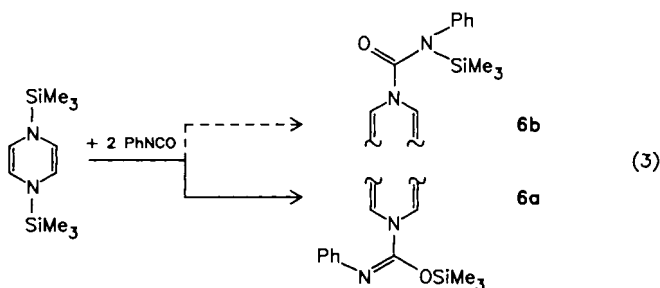
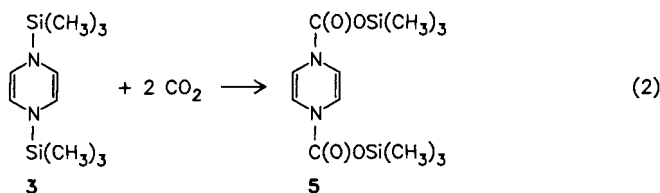
Die durch Reduktion von Pyrazinen in Gegenwart von Organometallhalogeniden des Typs R₃MCl zugänglichen *N,N'*-dimetallierten 1,4-Dihydropyrazine 3, 4¹³⁾ zeigen dagegen ganz andere Eigenschaften wie etwa Farbigkeit, Entflammbarkeit an Luft, sehr niedrige Ionisierungsenergien und paramagnetische Ringstromeffekte¹⁴⁾; hier handelt es sich offenbar noch am ehesten um „echte“ 1,4-Dihydropyr-

azin-Systeme mit den erwarteten anti-aromatischen Eigenschaften³⁾. Strukturuntersuchungen haben gezeigt, daß die Verbindungen **3** und **4** in der Tat ausgezeichnete Modelle für das hypothetische planare 1,4-Dihydropyrazin darstellen¹⁵⁾. Es handelt sich mithin um metallorganisch stabilisierte, Heteroatom-modifizierte Antiaromaten. Zwischen **1** sowie **3** und **4** stehen einfache *N,N'*-Dialkyl-Verbindungen wie **2**; wir haben kürzlich gezeigt, daß diese in der Neutralform wegen 1,3-Verschiebung nicht isolierbaren Systeme^{2,3)} in der 1e-oxidierten Form außerordentlich stabil sind und als kristallographisch charakterisierbare Radikalkationen $2^{+\cdot}$ isoliert werden können¹⁶⁾.

	X	X	
	1	H	
	2	Et	
	3	SiMe ₃	
	4	GeMe ₃	
	5	C(O)OSiMe ₃	
		6	C(NPh)OSiMe ₃
		7	P(S)Me ₂
		8	C(O)NMe ₂
		9	C(O)Me

In dieser Arbeit berichten wir zunächst, wie das 1,4-Dihydropyrazin-System durch die bewährte¹⁷⁾ elementorganische Akzeptorgruppe P(S)Me₂ stabilisiert wird¹⁸⁾ (**7**).

Da in der Literatur Einschiebungsreaktionen von CO₂ und auch OCNR in Silicium-Stickstoff-Bindungen beschrieben worden sind¹⁹⁾, berichten wir hier im weiteren über derartige Reaktionen mit silyliertem 1,4-Dihydropyrazin **3**.



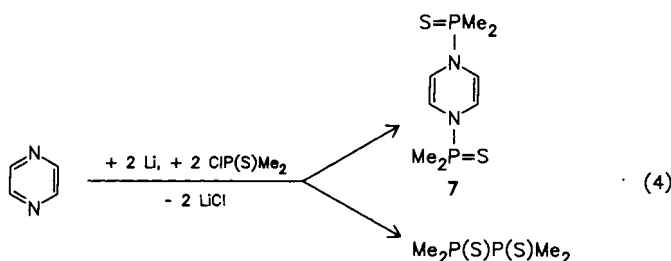
Für die dabei entstehenden Verbindungen **5** und **6** sowie für **7** und **9** sollen elektrochemische und spektroskopische Untersuchungen zeigen, inwieweit sich solche π -Akzeptor-stabilisierten Verbindungen noch als typische 1,4-Dihydropyrazine verhalten. Insbesondere steht dabei die Möglichkeit der Oxidation von π -Akzeptor-stabilisierten Systemen zu beständigen Radikalkationen mit den hierfür ungewöhnlichen funktionellen Gruppen $-\dot{N}C(O)R$, $-\dot{N}C(O)OSiR_3$, $-\dot{N}C(NR)OSiR_3$ und $-\dot{N}P(S)R_2$ im Mittelpunkt. Andere Fragestellungen betreffen das Problem der NMR-spektroskopisch wahrnehmbaren behinderten Rotation um die $N-C(X)Y$ -Einfachbindung (Gleichungen 5, 6)¹²⁾ sowie die

Konstitutionsalternative (**3**) bei der Einschiebung des unsymmetrischen Phenylisocyanats in die Si-N-Bindungen¹⁹⁾.

Darstellung neuer π -Akzeptor-stabilsierter 1,4-Dihydropyrazine

In Analogie zur Bildung der metallorganischen 1,4-Dihydropyrazine **3**, **4** wurde versucht, Pyrazin mit dem System Li/CIP(S)Me₂ reduktiv zu thiophosphinylieren; bislang sind nur wenige Thiophosphinamide mit der interessanten Heteroatomkombination N-P=S eingehender untersucht worden^{18,20)}.

Zur Synthese der neuen Verbindung **7** wurde Pyrazin mit Lithium und Dimethylthiophosphinylchlorid in THF umgesetzt. Da im Gegensatz zur Reaktion der meisten Silane²¹⁾ Kupplung des Halogenids zum stabilen Produkt Tetramethyldiphosphandisulfid auftritt, das ähnliche Löslichkeit wie **7** zeigt (**4**), wurde zur Reinigung von **7** eine Säulenchromatographie notwendig. Die Substanz ist nahezu farblos, aber schon wesentlich luftempfindlicher als das verwandte 1,4-Diacetyl-1,4-dihydropyrazin (**9**)¹²⁾.



Mit gasförmigem CO₂ reagiert das sehr reaktive 1,4-Dihydro-1,4-bis(trimethylsilyl)pyrazin (**3**)¹³⁾ selbst in Abwesenheit von Lösungsmitteln zum Biscarbamidsäure-silylester **5** (Gleichung 2). Ein Biscarbamidsäure-*ethylester* ist in der Patentliteratur beschrieben²²⁾. Die Reaktion kann auch in THF-Lösung unter CO₂-Gas durchgeführt werden. In ähnlicher Weise reagiert Phenylisocyanat in THF rasch mit **3**. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **3** sind die Produkte der OCNPh- und CO₂-Einschiebereaktion nur noch schwach gelb und erheblich luftstabiler.

¹H-NMR-Spektren

Das Resonanzsignal der olefinischen Protonen von **7** besteht aus einem Doppeldublett bei 5.46 ppm. Dieses Multiplett kommt durch eine größere und eine kleinere Fernkopplung mit den beiden Phosphoratomen zustande. Entsprechendes wurde für vergleichbare Bis(dimethylthiophosphinyl)-substituierte Aromaten beobachtet¹⁷⁾. Die Methylenprotonen zeigen ein Dublett bei 1.70 ppm mit einer für die S=P(CH₃)₂-Gruppierung typischen Kopplungskonstanten¹⁷⁾ von $J = 12$ Hz. Eine behinderte Rotation um die N-P(S)Me₂-Einfachbindung ist ¹H-NMR-spektroskopisch nicht feststellbar.

Abb. 1 zeigt demgegenüber das ¹H-NMR-Spektrum von 1,4-Dihydro-1,4-pyrazindicarbonsäure-bis(trimethylsilylester) (**5**) in CDCl₃. NMR-spektroskopisch wird hier – wie im Falle von *N,N'*-Diacyl-Verbindungen (**9**)¹²⁾ – eine behin-

derte Rotation um die exocyclischen C–N-Bindungen festgestellt, was zum Auftreten von *cis/trans*-Isomeren gemäß (5) führt. Die Absorption der olefinischen Protonen sollte demzufolge aus zwei AA'BB'-Multipletts^{23a)} bestehen. Aufgrund der hohen Rotationsbarriere können die beiden Rotameren vor allem durch die beiden Silylmethyl-Protonensignale unterschieden werden (Abb. 1A).

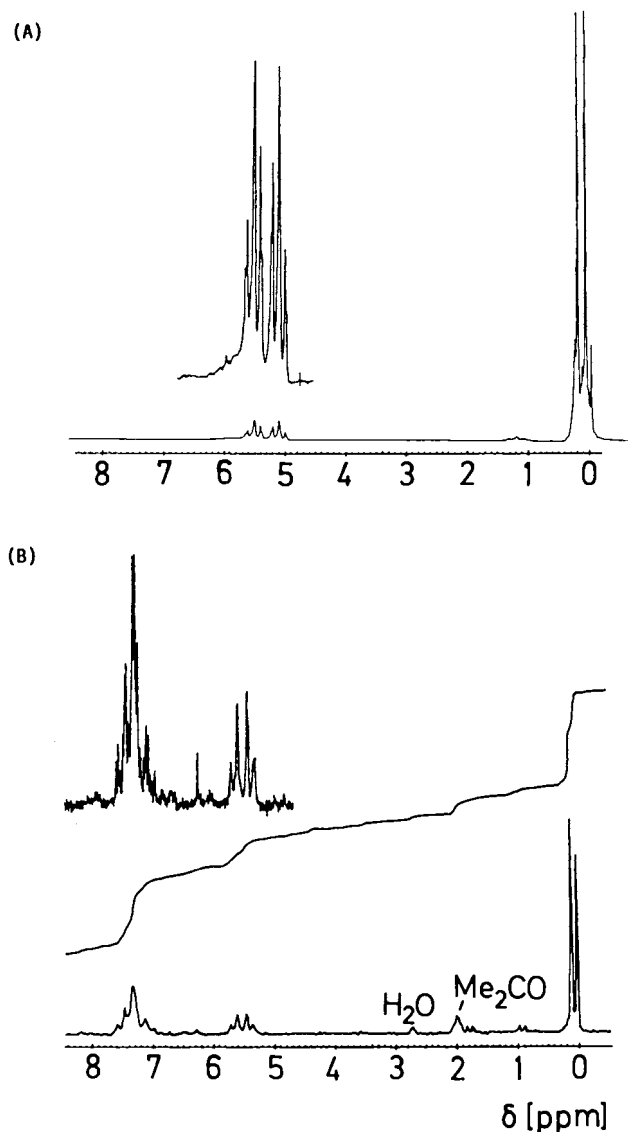
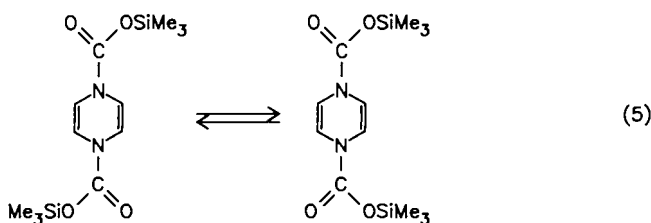


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren (A) von **5** in CDCl₃ und (B) von **6** in [D₆]Aceton



Die gleiche NMR-Charakterisierung wie **5** weist auch das Additionsprodukt **6** von **3** und zwei Äquivalenten Phenylisocyanat auf (Abb. 1B). In Tab. 1 sind die nun verfügbaren

¹H-NMR-Daten von lediglich 1,4-disubstituierten 1,4-Dihydropyrazinen in der Reihenfolge zunehmender chemischer Verschiebung für die olefinischen Protonen zusammengestellt.

Tab. 1. ¹H-NMR-spektroskopische und cyclovoltammetrische Daten für *N,N'*-disubstituierte 1,4-Dihydropyrazine

Substituent	¹ H-NMR ^{a)} δ _{CH} (ppm)	Cyclische Voltammetrie ^{b)} E ^{+•/0}	E ^{2+/+•}
CH ₂ Me	(2) ^{c)}	−0.67	+0.36
SiR ₃	(3) 4.64 ^{d)}	−0.42 ^{e)}	+0.45 (pa)
C(O)OSiMe ₃	(5) 5.30 ^{f)}	+0.07 (pa)	
C(NPh)OSiMe ₃	(6) 5.57 ^{h)}	+0.20 (pa)	
P(S)Me ₂	(7) 5.46	+0.26	+0.79 (pa)
C(O)NMe ₂	(8) 5.86	^{g)}	
C(O)Me	(9) 6.19 ^{f)}	+0.74	+1.12 (pa)

^{a)} NMR-Daten für Lösungen in CDCl₃. — ^{b)} Cyclische Voltammetrie in Acetonitril/0.1 M Bu₄N⁺ClO₄[−], Potentiale in V gegen SCE; (pa): anodisches Peakpotential für irreversible Oxidation. — ^{c)} 8-π-Elektronen-Form instabil. — ^{d)} R = CH₃. — ^{e)} R = CH(CH₃)₂. — ^{f)} Mittelwert für *cis/trans*-Isomere. — ^{g)} Nicht untersucht. — ^{h)} In [D₆]Aceton.

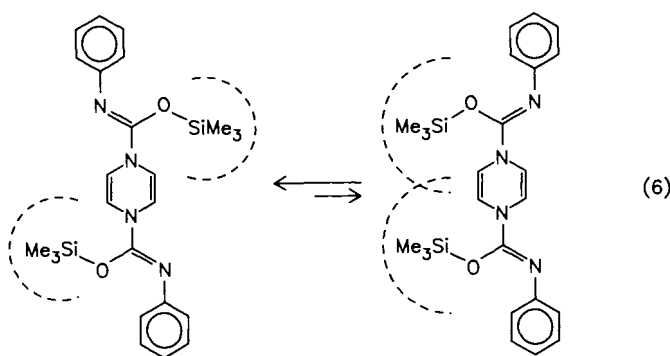
Wie aus Tab. 1 ersichtlich, ist die Ringelektronendichte in 1,4-Dihydro-1,4-pyrazindicarbonsäure-bis(trimethylsilyl-ester) (**5**) höher als bei der Diacetyl- (**9**), der Bis(carbamoyl)- (**8**), der Bis(isocarbamoyl)- (**6**) oder der Bis(thiophosphinyl)-Verbindung **7**, aber wesentlich geringer als bei 1,4-Dihydro-1,4-bis(trimethylsilyl)pyrazin (**3**). Der Trimethylsilyloxycarbonyl-Substituent kann somit als ein schwächerer π-Akzeptor als Acetyl-, Isocarbamoyl- und Thiophosphinyl-Gruppen aufgefaßt werden. Im Falle des *N,N'*-Bis(dimethylcarbamoyl)-Systems **8** (Harnstoff-Gruppierung)¹²⁾ spielt vermutlich sterische Hinderung durch die Dimethylamino-Gruppe eine Rolle. Sowohl wegen einer solchen Verdrehung wie auch wegen der „Konkurrenz“ von zwei Amino-Gruppen um den Carbonyl-Acceptor²⁴⁾ sind hier selbst bei tiefer Temperatur keine *cis/trans*-Rotameren beobachtet worden¹²⁾.

Dieses Resultat stellt auch ein wesentliches Hilfsmittel zur Aufklärung der Konstitutionsisomerie (**3**) bei Verbindung **6** dar: Ein Isomer **6b** mit Harnstoffgruppierung sollte ebenso wie **8**^{12,24)} eine geringe Rotationsbarriere für eine Drehung um die (Pyrazin)N–C(O)NR₂-Einfachbindung aufweisen. Das bei Raumtemperatur erhaltene ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 1B) zeigt jedoch wiederum ein symmetrisch aufgespaltenes Signal (AA'BB'-System) für die olefinischen Protonen in **6**, was eher mit einer behinderten Drehung um die (Pyrazin)N–C(NPh)OSiMe₃-„Amidin“-Bindung²⁴⁾ in einem auch weitgehend planaren (Delokalisation!, **6**) Konstitutionsisomeren **6a** (**3,6**) mit Isoharnstoff-Funktion²⁵⁾ vereinbar ist.

Diese Struktur-Alternative **6a** ist sowohl aufgrund der höheren O–Si-Bindungsenergie^{26a)} als auch der geringeren sterischen Hinderung und demzufolge besseren π-Delokalisation^{26b)} begünstigt. Während Fink für Insertionsprodukte von Phenylisocyanat in einfache Silylamine eine Silylharnstoff-Konstitution formuliert hat¹⁹⁾, sprechen insbesondere die NMR-Daten aus Tab. 1 für eine Isoharnstoff-Konsti-

tution von Verbindung **6**. Der Vergleich mit **8**¹²⁾ zeigt, daß neben der hohen Rotationsbarriere auch die deutlich geringere Tieffeldverschiebung der olefinischen Protonen in **6** nicht gut mit einer Harnstoff-Formulierung **6b** mit stark verdrillter Aminogruppe vereinbar ist. Andererseits weisen **5** und **6** vergleichbare ¹H-NMR-Charakteristik (Abb. 1) und elektrochemische Reaktivität auf (s. u.), so daß entsprechend der sehr ähnlichen Substituentenkonstanten von -C(O)H und -C(NPh)H^{26c)} die Konstitutionsalternative **6a** für wahrscheinlicher gehalten wird. Infrarot-Schwingungsspektroskopie erwies sich als weniger hilfreich bei der Konstitutionsaufklärung. Die intensivste Bande bei 1640 cm⁻¹ kann sowohl einer C=O(Harnstoff)- als auch einer C=NPh(Isoharnstoff)-Strettschwingung zugeordnet werden^{23b)}.

Auch für **6** zeigen insbesondere die Silylmethyl-Protonen das Vorhandensein zweier Isomere (Gl. 6) an. Offenbar ist jedoch hier im Gegensatz zu **5** ein Isomer im Gleichgewicht etwas bevorzugt (Abb. 1 B). Ursache hierfür ist der Raumbedarf von *N*-Phenyl- und *O*-Trimethylsilyl-Substituenten, welcher zu einer Begünstigung des *trans*-Isomeren führen sollte (6).



Cyclische Voltammetrie

Mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie lassen sich Informationen über die Thermodynamik und die Kinetik von Redoxprozessen erhalten. Bei den vorliegenden Verbindungen waren die Lage und die Reversibilität der Oxidationspotentiale von Interesse, da hierdurch Aussagen über das Ausmaß der Stabilisierung von 1,4-Dihydropyrazinen und ihren Radikalkationen durch verschiedene Akzeptor-Gruppen gewonnen werden konnten.

Die elektrochemischen Experimente zeigen, daß selbst die Verbindungen **7** und **9** bei noch relativ niedrigen Potentialen und zudem reversibel oxidiert werden¹⁸⁾. Die *O*-silylierten Verbindungen **5** und **6** sind zwar noch leichter, jedoch wegen oxidativer Bindungsspaltung²⁷⁾ nur irreversibel oxidierbar (Tab. 1). Der reversiblen ersten Einelektronen-Oxidation zum Radikalkation folgt im Falle von **7** und **9** ein erwarteter zweiter, nun jedoch auch irreversibler Oxidationsschritt zum Pyrazinium-Dikation mit 6 π -Elektronen im Ring¹⁸⁾.

Tab. 1 zeigt, daß die Reihenfolge der Oxidationspotentiale von **2** zu **9** in etwa die gleiche ist wie die der Olefin-CH-Protonenresonanz-Verschiebungen. Beides spiegelt also den zunehmenden Abzug von Elektronendichte aus dem 8- π -Elektronen-Heterocyclus wider.

Luftempfindlichkeit und Reaktionen mit Tetracyanethen (TCNE)

Neben den elektrochemisch in Lösung bestimmten Oxidationspotentialen und den photoelektronen(PE-)spektroskopisch in der Gasphase meßbaren Ionisationsenergien stellen Resultate der chemischen Reaktion eines Moleküls mit dem starken π -Akzeptor TCNE eine dritte Möglichkeit zur quantitativen Festlegung der Fähigkeit zur Elektronenabgabe dar²⁸⁾. Entsprechende Untersuchungen mit siliciumorganischen Verbindungen haben die Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten aufgezeigt^{15b)}. Von ausbleibender Wechselwirkung aufgrund sterischer Hinderung reicht die Palette über die Bildung farbiger Charge-Transfer-Komplexe bis zur vollständigen Elektronenübertragung²⁹⁾, wobei allerdings das Radikalkation nur in den wenigsten Fällen neben dem TCNE-Radikalanion beständig ist²¹⁾.

Letzteres gilt auch für Umsetzungen der elektronenreichen OSi-Verbindungen **5** und **6**, man beobachtet ESR- und UV/VIS-spektroskopisch die Bildung von TCNE^{-•}^{29,30)}. Dagegen findet mit dem weniger elektronenreichen Carboxamid **9** die Elektronen-Übertragung nicht im Grundzustand, sondern erst im Charge-Transfer-angeregten Zustand statt¹⁾. **9** und TCNE liefern in 1,2-Dichlorethan einen blauen Komplex mit einem Absorptionsmaximum bei $\tilde{\nu}_{CT} = 14860$ cm⁻¹. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Oxidationspotential (Tab. 1). Aus der Verknüpfung von $\tilde{\nu}_{CT}$ (TCNE-Komplex) und der Ionisierungsenergie IE (7)²⁸⁾ sowie der etablierten Relation zwischen erster Ionisierungsenergie und Oxidationspotential (8)³¹⁾ läßt sich Beziehung (9) zwischen $\tilde{\nu}_{CT}$ (TCNE-Komplex) und E_{ox} aufstellen, die von dem Komplex [(TCNE)**9**] erfüllt wird: $\tilde{\nu}_{CT}$ (ber) = 15500 cm⁻¹. Diese Übereinstimmung weist auf sterisch unbehinderte Charge-Transfer-Komplexbildung hin²⁸⁾. Coplanarität von Heterocyclus und Acetyl-Substituenten ist auch die Voraussetzung für *cis/trans*-Isomerie (5,6). Für **9** läßt sich aus (7) oder (8) ein (vertikales) Ionisationspotential von ca. 7.5 eV ermitteln.

$$\tilde{\nu}_{CT} = 6133 [\text{cm}^{-1}/\text{eV}] \cdot IE - 30782 \text{ cm}^{-1} \quad (7)$$

$$IE = 1.09 [\text{eV}/V] \cdot E_{ox} + 6.74 \text{ eV} \quad (8)$$

$$\tilde{\nu}_{CT} = 6685 [\text{cm}^{-1}/V] \cdot E_{ox} + 10554 \text{ cm}^{-1} \quad (9)$$

Auch die Serie der 1,4-Dihydropyrazine **2**–**9** zeigt mithin die Variationsbreite der Reaktionen von Donor-Molekülen mit TCNE; die elektronenreichsten Vertreter **2** und **3** sind als Radikalkationen in Gegenwart von TCNE^{-•} stabil^{16b,21)}.

Bezüglich der Beständigkeit und Handhabbarkeit an Luft zeigen die Verbindungen **1**–**9** ebenfalls die ganze Breite der Möglichkeiten: Während **1** noch nicht beobachtet werden konnte^{2–5)} und **2** zwar elektrochemisch nachweisbar, wegen rascher Umlagerung jedoch nicht isolierbar ist¹⁶⁾, stellt **3** bereits eine thermisch recht stabile (5 Tage unzersetzt bei 220°C), wenn auch an Luft selbstentzündliche Verbindung dar¹³⁾. Der 1,4-Dicarbonsäure-bis(trimethylsilylester) **5** ist zwar nicht mehr pyrophor, allerdings – wie auch das Thio-phosphinamid **7** – noch sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich. Erst die sterisch etwas anspruchsvollere Verbindung **6** (6) kann an Luft für kurze Zeit unzersetzt ge-

handhabt werden. Das 1,4-Diacetyl-Derivat **9** schließlich stellt eine „normale“ luftstabile Verbindung dar.

ESR-Spektren von Radikalkationen

Ausgehend von den cyclovoltammetrischen Messungen wurde erwartet, daß die Verbindungen **7** und **9** nach chemischer oder elektrochemischer Oxidation beständige Radikalkationen liefern. Zur ESR-spektroskopischen Charakterisierung erwies es sich als günstig, das Radikalkation $7^{+\cdot}$ durch $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Oxidation zu erzeugen^{32,33}. Das Radikalkation $9^{+\cdot}$ wurde besser durch anodische Oxidation in einer Elektrolysezelle³³ erhalten. In letzterem Fall war der Elektrolyt eine 0.1 M Lösung von Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) in Acetonitril.

Das ESR-Spektrum von $9^{+\cdot}$ sollte Kopplungen des ungepaarten Elektrons mit ^1H - und ^{14}N -Kernen zeigen. Das Spektrum (Abb. 2) wird aber offenbar durch Existenz von *cis*- und *trans*-Isomeren (vgl. 5) kompliziert. Ähnliche Beobachtungen wurden für das isoelektronische³⁴ 1,4-Diacetylbenzol-Radikalanion³⁵ gemacht. Die daraus resultierende schlechte Auflösung des Spektrums in Verbindung mit einer vermutlich nur geringen Hyperfeinaufspaltung durch die

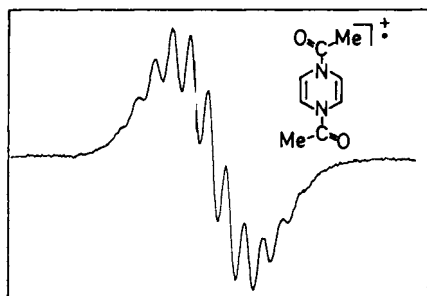


Abb. 2. ESR-Spektrum von $9^{+\cdot}$ in Dichlormethan

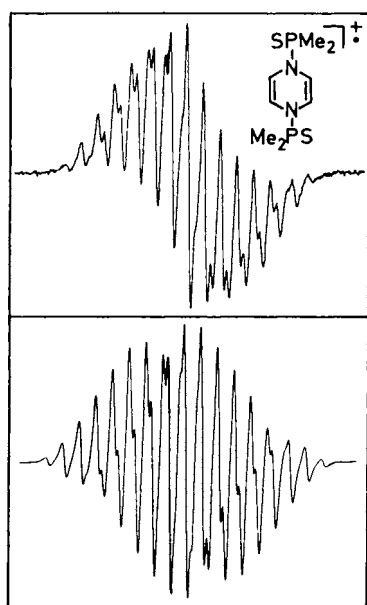


Abb. 3. ESR-Spektrum (oben) von $7^{+\cdot}$ in Acetonitril, Computersimulation (unten) mit den Werten aus Tab. 2

Acetylprotonen erlaubte außer der Bestimmung von Mittelwerten für $a_{^{14}\text{N}}$ und $a_{\text{H}(\text{CH})}$ keine weitergehenden Interpretationen.

Das ESR-Spektrum von $7^{+\cdot}$ ist besser interpretierbar, es treten Kopplungen des ungepaarten Elektrons mit ^1H -, ^{14}N - und ^{31}P -Kernen auf. Die theoretische Linienzahl des Spektrums beträgt $5 \times 5 \times 3 = 75$. Aufgrund von Überlappung zeigt das Spektrum (Abb. 3) erheblich weniger Linien. Trotzdem gelang es, dieses Spektrum bis auf den anisotrop verbreiterten Randbereich befriedigend zu simulieren. Tab. 2 stellt ESR-Parameter für einige 1,4-Dihydropyrazin-Radikalkationen $1^{+\cdot}$ bis $9^{+\cdot}$ zusammen.

Tab. 2. ESR-spektroskopische Daten für *N,N'*-disubstituierte 1,4-Dihydropyrazin-Radikalkationen^{a)}

Substituent	$a(^{14}\text{N})$	$a(\text{H}_{\text{CH}})$	a_x	(X)	g	LM ^{b)}	
H ^{c)}	($1^{+\cdot}$)	0.745	0.316	0.805	(^1H)	2.0034	H ₂ O
Et ^{d)}	($2^{+\cdot}$)	0.850	0.290	0.540	(^1H)	2.0034	H ₂ O
				0.023			
SiMe ₃ ^{e)}	($3^{+\cdot}$)	0.668	0.313	0.279	(^{29}Si)	2.0033	CH ₂ Cl ₂
P(S)Me ₂	($7^{+\cdot}$)	0.68	0.34	0.78	(^{31}P)	2.0031	CH ₃ CN
C(O)Me	($9^{+\cdot}$)	0.58 ^{e)}	0.29 ^{e)}	^{f)}		2.0027	CH ₂ Cl ₂

^{a)} Kopplungskonstanten a in mT (1 T = 10^4 Gauss). — ^{b)} Lösungsmittel. — ^{c)} Lit.¹⁴⁾. — ^{d)} Lit.¹⁶⁾. — ^{e)} Mittelwert für *cis/trans*-Isomere. — ^{f)} Nicht beobachtet.

Sowohl die ^1H - als auch die ^{14}N -Kopplungskonstanten liegen im erwarteten Rahmen^{2,14)} und zeigen, daß durch *N*-Acetyl-Substitution mehr π -Spindichte aus dem heterocyclischen Systemen delokalisiert wird als durch die *N*-P(S)Me₂-Substitution. Auch die Verringerung des g -Faktors bestätigt diesen Sachverhalt. Es handelt sich demnach bei $9^{+\cdot}$ um ein tatsächliches Amid-Radikalkation, eine seltene, aber wie Untersuchungen von Nelsen et al. an Hydraziden kürzlich demonstriert haben³⁶⁾, eine interessante Spezies. Die Größenordnung der ^{31}P -Kopplungskonstanten ist ebenfalls im Einklang mit den Erwartungen¹⁷⁾. Gegenüber dem isoelektronischen³⁷⁾ 1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol-Radikalanion^{17a)} ist dieser Wert um etwa 1/3 erniedrigt.

Diese Arbeit zeigt, daß die 1,4-Dihydropyrazine elektronenreich genug sind, um trotz der *N*-Substitution mit starken π -Akzeptoren wie etwa C(O)Me oder P(S)Me₂ ihre Tendenz zur Oxidation zu einem 6-Zentren-7- π -Elektronensystem beizubehalten. Dadurch werden Radikalkationen mit den hierfür ungewöhnlichen Carboxamid- und Thiophosphinamid-Funktionen leicht zugänglich, so daß Spinverteilung und Stabilität derartiger Systeme untersucht werden können. Aus dem Vergleich der verwandten Verbindungen **5**, **6**, **8** und **9** kann für das Insertionsprodukt aus **3** und Phenylisocyanat die Isoharnstoff-Konstitutionsalternative **6a** abgeleitet werden. ^1H -NMR-Daten, Redoxpotentiale und chemische Reaktivität der vorliegenden Serie von Verbindungen **2–9** zeigen eine sehr große Variationsbreite und erlauben die Aufstellung einer Reihenfolge von Akzeptor-substituenten für ein hetero-antiaromatisches π -System.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk für Förderung dieser Arbeit sowie der

Hoechst AG für Überlassung von Dimethylthiophosphinylchlorid und ein Karl-Winnacker-Stipendium (W. K.).

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden in gereinigten und trockenen Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 und Bruker WP 60. — ESR-Spektren: Varian E 9. — IR-Spektren: JASCO A 100. — UV/VIS-Spektren: Shimadzu UV 160. — Cyclische Voltammetrie: Potentiostat PAR 363, Spannungsgenerator Bank VSG 72, Dreielektroden-Konfiguration mit Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode und ges. Kalomel-Referenzelektrode (SCE). Spannungsvorschub 100 mV/s, Elektrolytlösung bestehend aus getrocknetem Acetonitril und 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat. — Elementaranalysen konnten nur mit den kurzzeitig auch an Luft handhabbaren Verbindungen **6** und **9** durchgeführt werden.

1,4-Dihydro-1,4-pyrazindicarbonsäure-bis(trimethylsilylester) (5): 6.8 g (30 mmol) gelbes 1,4-Dihydro-1,4-bis(trimethylsilyl)pyrazin¹³ werden in einem 100-ml-Kolben unter CO₂-Gas gesetzt. Man beobachtet eine allmähliche Verflüssigung des Kolbeninhaltes, nach 24 h ist die Masse glasartig erstarrt. Durch Sublimation bei 60°C/10⁻⁴ Torr wird zunächst nicht umgesetztes Edukt **3** erhalten, danach wird durch Temperaturerhöhung auf 65°C und weiteres Sublimieren **5** als nur mehr schwach gelber Festkörper gewonnen. Die Ausbeute an sehr oxidations- und hydrolyseempfindlichem Produkt beträgt 3.09 g (33%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1700 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.10, 0.23 (s, 18H, SiCH₃, *cis/trans*-Rotamere), 5.30 (m AA'BB', 4H, NCH).

1,4-Dihydro-1,4-bis[phenylimino(trimethylsilyloxy)methyl]pyrazin (6): Eine Lösung von 1.13 g (5.0 mmol) **3** in 50 ml THF wird mit 1.25 g (10.5 mmol) Phenylisocyanat versetzt (Farbaufhellung). Nach 20stdg. Reaktionsdauer wird eingeeengt. Das Produkt fällt durch Auskristallisieren bei 2°C in 10 ml THF mit 59% Ausb. an (1.36 g). Versuche einer Sublimation im Hochvak. führten bei ca. 100°C zur Zersetzung. Die blaßgelben Nadeln schmelzen zwischen 83 und 92°C (*cis/trans*-Isomere). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1640 cm⁻¹ (s, C=N), 1610 (m, C=C), 1580, 1500 (w, Phenyl). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 0.05, 0.14 (s, 18H, SiCH₃, *cis/trans*-Rotamere), 5.57 (m AA'BB', 4H, NCH), 7.3–7.7 (m, 10H, Ph).

C₂₄H₂₄N₄O₂Si₂ (464.7) Ber. C 62.03 H 6.94 N 12.06
Gef. C 60.64 H 6.95 N 12.04

1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)-1,4-dihydropyrazin (7): Eine Lösung von 0.80 g (10 mmol) Pyrazin und 0.2 g (30 mmol) Lithium in 40 ml THF wird nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. mit 3.9 g (30 mmol) Dimethylthiophosphinylchlorid versetzt. Die Lösung wird so lange weitergerührt, bis alles Lithium verbraucht ist. Nach etwa 24 h wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der hellgelbe Rückstand, der laut ¹H-NMR-Spektrum neben dem gewünschten Produkt auch größere Mengen Tetramethyldiphosphandisulfid enthält, wird säulenchromatographisch gereinigt (40 × 1.5 cm, Florisil/Hexan, Raumtemp.). Mit Toluol/Ether (4:1) eluiert eine blaßgelbe Zone, aus der nach Einengen i. Vak. **7** in 20proz. Ausb. (0.50 g) in Form eines gelblichen Pulvers anfällt. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.70 (d, *J* = 12 Hz, 12H, PCH₃), 5.46 (dd, *J* = 1.8; 2.9 Hz, 4H, PNCH). — Obwohl nicht pyrophor, ist die Verbindung so luftempfindlich, daß keine Elementaranalyse möglich war. Das beschriebene Reaktions- und Reinigungsverfahren stellt eine Optimierung aus zahlreichen Versuchen dar. Die Verwendung anderer Alkalimetalle oder Änderung der Reihenfolge beim Zusammengeben der Reaktionspartner erwiesen sich als weniger erfolgreich.

Die Umsetzung des Pyrazins mit entsprechenden Phosphinylchloriden unter reduktiven Bedingungen lieferte keine Hinweise auf Bildung von 1,4-Dihydropyrazin-Derivaten.

1,4-Diacetyl-1,4-dihydropyrazin (9): Die luftstabile Verbindung wurde nach Gottlieb und Pfeleiderer¹²⁾ erhalten, ihre Reinheit elementaranalytisch und ¹H-NMR-spektroskopisch¹²⁾ bestimmt. Mit TCNE bildet **9** in Dichlormethan einen blauen Charge-Transfer-Komplex (λ_{\max} = 673 nm), in einer gesättigten Lösung von AlCl₃ in Dichlormethan wird **9** zum ESR-spektroskopisch nachweisbaren (Abb. 2) Dicarboxamid-Radikalkation **9⁺⁺** oxidiert.

CAS-Registry-Nummern

1⁺: 35862-59-0 / **2**: 119209-57-3 / **2⁺⁺**: 98753-55-0 / **3** (R = CH₃): 31639-80-2 / **3⁺** (R = CH₃): 75533-79-8 / **3⁺⁺** [R = CH(CH₃)₂]: 92011-47-7 / **5**: 119209-58-4 / **6**: 119209-59-5 / **7**: 101330-13-6 / **7⁺⁺**: 101330-15-8 / **8**: 79458-17-6 / **9**: 79458-14-3 / **9⁺⁺**: 101330-14-7 / **9**(TCNE): 119209-60-8 / CIP(S)Me₂: 993-12-4 / PhNCO: 103-71-9 / Pyrazin: 290-37-9

- ¹⁾ 4. Mitteilung über elektronenreiche Olefine. — 3. Mitteilung: C. Bessenbacher, W. Kaim, *Z. Naturforsch.*, eingereicht.
- ²⁾ W. Kaim, *Angew. Chem.* **95** (1983) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 171.
- ³⁾ W. Kaim, *Rev. Chem. Intermed.* **8** (1987) 247.
- ⁴⁾ W. Kaim, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **109** (1984) 277.
- ⁵⁾ J. Swartz, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* **114** (1980) 117.
- ⁶⁾ E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- ⁷⁾ A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York 1961.
- ⁸⁾ ^{8a)} P. Hemmerich, C. Veeger, H. C. S. Wood, *Angew. Chem.* **77** (1965) 699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 617. — ^{8b)} P. Hemmerich, V. Massey, H. Michel, C. Schug, *Struct. Bonding (Berlin)* **48** (1982) 93.
- ⁹⁾ ^{9a)} T. C. Bruice, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 256. — ^{9b)} C. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 148.
- ¹⁰⁾ K. M. Shokat, C. H. Leumann, R. Sugawara, P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1172.
- ¹¹⁾ ^{11a)} R. R. Schmidt, M. Dimmler, P. Hemmerich, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2395. — ^{11b)} J. J. Stezowski, *Cryst. Struct. Commun.* **4** (1975) 21.
- ¹²⁾ R. Gottlieb, W. Pfeleiderer, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1451; G. Kollmannsberger, R. Gottlieb, W. Pfeleiderer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85** (1981) 1148.
- ¹³⁾ ^{13a)} R. A. Sulzbach, A. F. M. Iqbal, *Angew. Chem.* **83** (1971) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 127. — ^{13b)} H. P. Becker, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **37** (1972) 57. — ^{13c)} W. Kaim, *Angew. Chem.* **93** (1981) 621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 599.
- ¹⁴⁾ W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 707.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} H. D. Hausen, O. Mundt, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **296** (1985) 321. — ^{15b)} J. Baumgarten, C. Bessenbacher, W. Kaim, T. Stahl, *J. Am. Chem. Soc., im Druck*.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} W. Kaim, *Heterocycles* **23** (1985) 1363. — ^{16b)} H. D. Hausen, A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2059.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} W. Kaim, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 150. — ^{17b)} W. Kaim, P. Hänel, U. Lechner-Knoblach, H. Bock, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1265.
- ¹⁸⁾ C. Bessenbacher, R. Groß, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1369.
- ¹⁹⁾ R. H. Cragg, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 82. Vgl. auch W. Fink, *Chem. Ber.* **97** (1964) 1433.
- ²⁰⁾ K. Sasse in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), Bd. XII/1, S. 286, Thieme, Stuttgart 1963.
- ²¹⁾ W. Kaim, *Angew. Chem.* **96** (1984) 609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 613.
- ²²⁾ D. Michelet, Fr. Pat.-Anmeldung 2444030 [*Chem. Abstr.* **94** (1981) 164821 k].
- ²³⁾ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart 1987; ^{23a)} S. 77–79, ^{23b)} S. 47, 48.

- ²⁴⁾ W. E. Stewart, T. H. Siddall III, *Chem. Rev.* **70** (1970) 517. Vgl. auch H. Kessler, *Angew. Chem.* **82** (1970) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 219, oder L. M. Jackman in *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (L. M. Jackman, F. A. Cotton, Hrsg.), S. 210, Academic Press, New York 1975.
- ²⁵⁾ A. Mitrowsky in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), Bd. VIII, S. 170, Thieme, Stuttgart 1952.
- ²⁶⁾ ^{26a)} F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., S. 112, Verlag Chemie 1974. — ^{26b)} Vgl. die Spindelokalisation in 1,4-Diaryl-1,4-diazabutadienen: K. D. Franz, H. tom Dieck, U. Krynitz, I. W. Renk, *Tetrahedron* **31** (1975) 1465. — ^{26c)} D. D. Perrin, B. Dempsey, E. P. Serjeant, *pK_a Prediction for Organic Acids and Bases*, Chapman and Hall, London 1981.
- ²⁷⁾ W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **282** (1985) 1. Vgl. auch R. F. Stewart, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4999.
- ²⁸⁾ H. Bock, W. Kaim, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3552.
- ²⁹⁾ H. D. Hausen, C. Bessenbacher, W. Kaim, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 1087.
- ³⁰⁾ D. A. Dixon, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3656.
- ³¹⁾ L. L. Miller, G. D. Nordblom, E. A. Mayer, *J. Organomet. Chem.* **37** (1972) 916. Vgl. auch S. F. Nelsen, *Isr. J. Chem.* **18** (1979) 45.
- ³²⁾ H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 9.
- ³³⁾ W. Kaim, *Dissertation*, Universität Frankfurt, 1978.
- ³⁴⁾ W. Kaim, *Angew. Chem.* **92** (1980) 940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 911.
- ³⁵⁾ P. H. Rieger, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 2811.
- ³⁶⁾ S. F. Nelsen, S. C. Blackstock, P. A. Petillo, I. Agmon, M. Kaf-tory, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5724.
- ³⁷⁾ W. Kaim, *Angew. Chem.* **92** (1980) 940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 911.

[311/88]