

Insertion von CO₂, COS und CS₂ in die N–Si-Bindung des extrem elektronenreichen 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazins und Bildung eines neuen poly(N,S-) heterocyclischen Systems durch mehrfache Cycloaddition [☆]

Anja Ehlend, H.-D. Hausen, Wolfgang Kaim ^{*}, Alexander Lichtblau, Wolfgang Schwarz

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, D-70550 Stuttgart, Deutschland

Eingegangen den 26. April 1995

Abstract

1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin (**1**), a very-electron-rich *N*-silyl-enamine with eight conjugated π electrons in the planar six-membered ring, exhibits different reactivity with respect to heterocumulenes $X=C=Y$ ($X, Y = O, S$). Carbon dioxide is slowly inserted into one N–Si bond to give an electron-rich *O*-silylurethane functionality. Significant insertion into the second N–Si bond occurs only under CO₂ pressure. ¹H NMR spectroscopy of the products from all insertion reactions reveals strongly solvent-dependent chemical shifts and restricted rotation around the N–C(=X) bonds. Carbonyl sulphide reacts more rapidly with **1** than does CO₂ to yield a structurally characterized *O*-silylthiourethane derivative, only one molecule of COS could be added. Carbon disulphide reacts rapidly with **1** under partial oxidative desilylation as evident from the formation of pyrazine; in addition to some insertion, a novel polyheterocyclic system **4** is formed as the main product. The crystallographically characterized red *5r,10c;6t,9t*-diepiazano-thiocino[4,5-*b*]pyrazine-8-thione derivative **4** is formed by cycloaddition between CS₂ and two equivalents of **1**; the molecule **4** contains one boat- and one chair-shaped polyhydropyrazine ring and a close to tetrahedral arrangement of the four Me₃Si groups.

Zusammenfassung

1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin (**1**), ein sehr elektronenreiches *N*-Silyl-enamin mit acht konjugierten π -Elektronen im planaren Sechsring, reagiert in unterschiedlicher Weise mit den Heterokumulenen $X=C=Y$ ($X, Y = O, S$). Kohlendioxid wird langsam in die N–Si-Bindung inseriert unter Bildung einer *O*-Silylurethan-Funktionalität. Erst unter CO₂-Druck entstehen größere Anteile des Diinsertionsprodukts. Die ¹H-NMR Spektren aller Insertionsprodukte sind durch stark lösungsmittelabhängige chemische Verschiebungen und erniedrigte Symmetrie als Folge eingeschränkter Rotation um die N–C(=X)-Bindungen gekennzeichnet. Carbonylsulfid reagiert rascher als CO₂ mit **1** unter Bildung eines strukturell charakterisierten *O*-Silylthiourethan-Derivats; nur ein Molekül COS wird aufgenommen. Schwefelkohlenstoff reagiert sehr rasch mit **1** unter teilweiser oxidativer Desilylierung (Bildung von Pyrazin); neben der Einschlebung in die N–Si-Bindung wird hauptsächlich die Bildung eines neuartigen polyheterocyclischen Systems **4** beobachtet. Das kristallographisch identifizierte rote *5r,10c;6t,9t*-Diepiazano-thiocino[4,5-*b*]pyrazin-8-thion-Derivat **4** entsteht durch Cycloaddition zwischen CS₂ und zwei Äquivalenten **1**; das Molekül **4** weist einen sessel- und einen wannenförmigen Polyhydropyrazin-Sechsring sowie eine annähernd tetraedrische Anordnung der Trimethylsilyl-Substituenten auf.

Keywords: Organosilicon compounds; Crystal structure; Heterocycles; Cycloaddition; Carbonic acid derivatives

1. Einleitung

Einfache Heterokumule $X=C=Y$ wie etwa CO₂, COS oder CS₂ sind zu Einschlebungreaktionen in die

polaren Einfachbindungen zwischen Metallen und Pnicogenen befähigt [1–3]. Da diese Reaktion den elektrophilen Angriff des elektronenarmen Kohlenstoffatoms in $X=C=Y$ an das Pnicogen-Zentrum beinhaltet, haben wir das extrem elektronenreiche [4] und als cyclisch konjugiertes Enamin aufzufassende 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin (**1**) [5] mit den in dieser Reihenfolge elektronenärmer werdenden Heterokumule-

[☆] Herrn Professor Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet.

^{*} Corresponding author.

nen CO_2 , COS und CS_2 umgesetzt. Verbindungen des Typs **1** sind einzigartig, da sie trotz offener 8 π -Elektronenkongjugation im planaren Sechsring ("Antiheteroaromatizität") [4–6] thermisch beständige Heterocyclen darstellen: eine Folge des vorhandenen, aber noch nicht zu stark ausgeprägten π -Akzeptoreffekts der Trialkylsilylgruppen. Der extrem elektronenreiche Charakter von Verbindungen des Typs **1** mit ersten Ionisationsenergien von ungefähr 6 eV in der Gasphase [4] und Oxidationspotentialen von -0.8 V vs. $\text{FeCp}_2^{+/0}$ in Lösung [7] ermöglicht outer-sphere-Elektronenübertragungsreaktionen gegenüber entsprechenden Akzeptoren [8–10], es sollten dadurch jedoch auch die erwähnten Insertionsreaktionen mit polaren Zwischenstufen begünstigt werden.

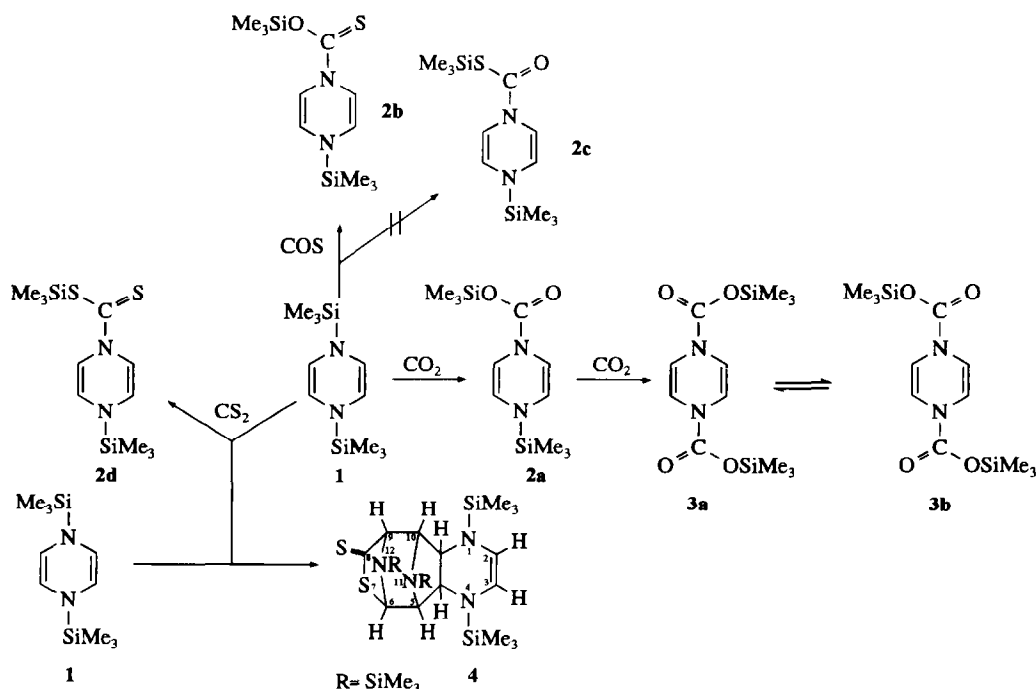
In dieser Arbeit beschreiben wir die überraschend unterschiedliche Produktverteilung (Schema 1), die bei Reaktionen von **1** mit überschüssigem $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}$) in Abwesenheit von Lösungsmitteln erhalten wird.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Reaktion von **1** mit CO_2

Ersetzt man die Argon-Atmosphäre über festem, gelbem **1** durch trockenes CO_2 , so findet innerhalb von mehreren Stunden bei Raumtemperatur eine langsame Verflüssigung und Farbaufhellung statt; gegen Ende der Reaktion, nach zwei Tagen, wird ein nahezu farbloses und bei Raumtemperatur wieder festes Produkt erhalten. Es handelt sich dabei—anders als früher vermerkt [11]

—überwiegend (90%) um das noch sehr luftempfindliche Monoinsertionsprodukt **2a** mit *O*-Silylurethan-Funktion. Die Identifikation wurde zuvor [11] durch die Tatsache erschwert, daß die $^1\text{H-NMR}$ -Aufspaltung der Pyrazin-H-Signale in Chloroform symmetrisch ist (Abb. 1), während in Acetonitril und insbesondere in Benzol eindeutig ein unsymmetrisches ABCD-System beobachtet werden kann (Abb. 1). Die beiden, zuvor im 60 MHz-Spektrum den *cis-trans*-Isomeren von **3** zugeschriebenen Me_3Si -Signale [11] werden jetzt als N-SiMe₃- und O-SiMe₃-Resonanzen identifiziert. Die Aufspaltung in ein ABCD-System für die Pyrazinprotonen deutet bereits darauf hin, daß die Rotation um die N-C(=O)-Bindung eingeschränkt ist [12] und durch Wechselwirkung des Carbonyl- π -Akzeptors mit dem sehr elektronenreichen *N*(Dihydropyrazin)-Donorzentrum eine "partielle Doppelbindung" resultiert [13,14]; auch der auffallende Lösungsmittelleffekt spricht für die Präsenz eines stark polarisierbaren π -Systems. Tabelle 1 enthält die NMR-Daten mit einer vorläufigen Zuordnung, getroffen mit Blick auf die Wirkung der Carbonylgruppe (Akzeptoreffekt, "Anisotropiekegel" [15]) und anhand der Kopplungsmuster.



Schema 1.

Der bei einfacher Reaktionsführung immer nur sehr untergeordnet (weniger als 10%) auftretende Anteil des weniger luftempfindlichen Bis(insertionsprodukts) **3** kann durch längere Umsetzung von **1** mit CO₂ unter Druck (4–5 MPa) soweit erhöht werden, daß eine Abtrennung von der Monoinsetions-Verbindung durch Kugelrohrdestillation möglich wird. Verbindung **3** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum zwei getrennte AA'BB'-Systeme für die Pyrazinprotonen sowie zwei Me₃Si-Singulets, welche jeweils den *cis*-Isomeren (**3a**) und *trans*-Isome-

ren (**3b**) zugeordnet werden. Ebenso wie diese Konsequenz [13,14] relativ langsamer Rotationen um die N–C(=O)-Bindungen weist die auch hier auftretende starke Lösungsmittelabhängigkeit der Spektren (Abb. 2) auf erhebliche π-Konjugation zwischen Carbonyl-Akzeptorgruppen und dem elektronenreichen 1,4-Dihydropyrazin-π-System hin. Während die Aufspaltung im polaren Acetonitril ($\epsilon \approx 36$) nur gering ist, führen aromatische Lösungsmittel zu großen Unterschieden in der chemischen Verschiebung ("aromatic solvent induced

Tabelle 1
¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Insertionsprodukte ^a

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)		
	Lösungsmittel C ₆ D ₆	Lösungsmittel CDCl ₃	Lösungsmittel CD ₃ CN
2a	4.81(dd, 1H, H ⁵) ^b 4.85(dd, 1H, H ³) 5.62(dd, 1H, H ²) 5.95(dd, 1H, H ⁶) 0.21(s, 3H, Me ₃ SiO) –0.23(s, 3H, Me ₃ SiN)	5.05(dd, 1H, H ⁵) ^b 5.18(dd, 1H, H ³) 5.45(dd, 1H, H ²) 5.57(dd, 1H, H ⁶) 0.25(s, 3H, Me ₃ SiO) 0.11(s, 3H, Me ₃ SiN)	5.27–5.41(m, 4H, H ^{2,3,5,6}) 0.22(s, 3H, Me ₃ SiO) 0.08(s, 3H, Me ₃ SiN)
2b	4.87(dd, 1H, H ⁵) ^b 5.04(dd, 1H, H ³) 6.10(dd, 1H, H ²) 7.01(dd, 1H, H ⁶) 0.46(s, 3H, Me ₃ SiO) –0.23(s, 3H, Me ₂ SiN)	5.37(dd, 1H, H ⁵) ^b 5.55(dd, 1H, H ³) 6.07(dd, 1H, H ²) 6.59(dd, 1H, H ⁶) 0.34(s, 3H, Me ₃ SiO) 0.14(s, 3H, Me ₃ SiN)	NB
2d	NB	5.65(dd, 1H, H ⁵) ^{b,c} 5.81(dd, 1H, H ³) 6.57(dd, 1H, H ²) 7.28(dd, 1H, H ⁶) 0.50(s, 3H, Me ₃ SiO) 0.20(s, 3H, Me ₃ SiN)	NB
3a (cis)	5.67(m, 2H, H ^{2,3}) 6.14(m, 2H, H ^{5,6}) 0.17(s, 6H, Me ₃ SiO)	5.79(m, 2H, H ³) 6.04(m, 2H, H ^{5,6}) 0.25(s, 6H, Me ₃ SiO)	5.91(m, 2H, H ³) ^d 6.05(m, 2H, H ^{5,6}) 0.28(s, 6H, Me ₃ SiO)
3b (trans)	5.76(dd, 2H, H ^{2,3}) ^b 6.09(dd, 2H, H ^{5,6}) 0.18(s, 6H, Me ₃ SiO)	5.92(AA'BB'-m, 4H, H ^{2,3,5,6}) 0.25(s, 6H, Me ₃ SiO)	5.98(AA'BB'-m, 4H, H ^{2,3,5,6}) ^d 0.28(s, 6H, Me ₃ SiO)
2a	109.0, 109.4(C ^{2,6}) 117.8, 119.1(C ^{3,5}) 0.0, –1.8(Me ₃ Si) 147.9(C=O)	107.8, 108.5(C ^{2,6}) 118.0, 119.2(C ^{3,5}) 0.0, –1.5(Me ₃ Si) 147.6(C=O)	NB
2b	109.3, 112.0(C ^{2,6}) 119.4, 121.1(C ^{3,5}) 1.1, –1.9(Me ₃ Si) 171.3(C=S)	108.7, 110.7(C ^{2,6}) 120.0, 121.2(C ^{3,5}) 1.1, –1.3(Me ₃ Si) 169.5(C=S)	NB
3a (cis) ^e	111.4, 112.4(C ^{2,3,5,6}) –0.4(Me ₃ Si) 148.0(C=O)	111.3, 112.0(C ^{2,3,5,6}) –0.2(Me ₃ Si) 148.0(C=O)	NB
3b (trans) ^e	111.1, 111.7(C ^{2,3,5,6}) –0.4(Me ₃ Si) 148.1(C=O)	110.7, 112.5(C ^{2,3,5,6}) 0–0.2(Me ₃ Si) 148.1(C=O)	NB

^a Chemische Verschiebung δ (ppm), 250 MHz (¹H)- beziehungsweise 62 MHz (¹³C)-Spektren bei Raumtemperatur, wenn nicht anders vermerkt.

^b Kopplungskonstanten: $J_{2,3} \approx J_{5,6} = 6.4\text{--}6.5$ Hz; $J_{2,6} \approx J_{3,5} = 1.5\text{--}2.0$ Hz.

^c Bei 213 K.

^d Bei 275 K.

^e Vorläufige Zuordnungen zu *cis*- und *trans*-Isomer aufgrund der relativen Signal-Intensitäten.

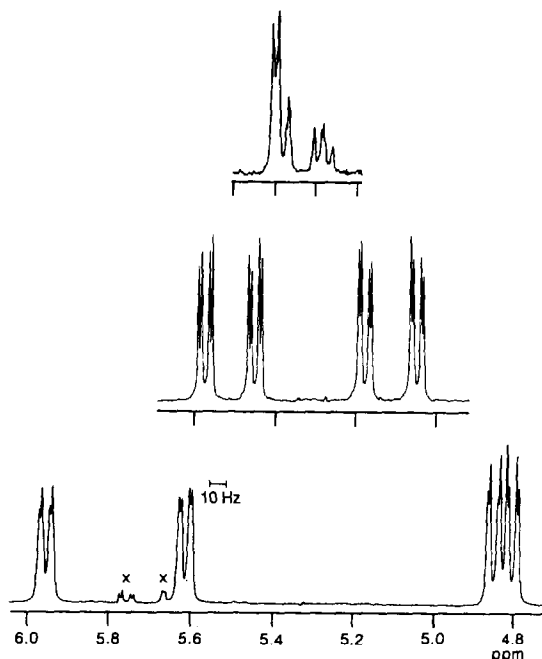


Abb. 1. Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (250 MHz) von **2a** in CD_3CN (oben), CDCl_3 (Mitte) und C_6D_6 (unten) bei 300 K (Dihydropyrazin-Ringprotonenbereich: x, Signale von **3a** und **3b**).

shift" [16]). Erst in Benzol beispielsweise sind die beiden unterschiedlichen O–SiMe₃-Signale für die *cis*- und *trans*-Isomeren unterscheidbar (Tabelle 1).

Bei Verwendung von Toluol-*d*₇ als NMR-Lösungsmittel verändern sich die ^1H -NMR-Spektren von **3a** und **3b** zwischen 230 und 300 K kaum, es existiert jedoch eine vergleichsweise [14] hohe Temperaturabhängigkeit des AA'-Tiefeldteils (**3b**) von ungefähr $-340 \times 10^{-3} \text{ Hz K}^{-1}$. Oberhalb von etwa 310 K tritt in Toluol-*d*₇ starke Verbreiterung ein; Koaleszenz wird bei ca. 345 K beobachtet. In Acetonitril ist die Signalaufspaltung geringer und der Koaleszenzbereich liegt schon bei etwa 300 K (Abb. 2).

Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale (Tabelle 1) erfolgt mit Blick auf die Anisotropieeigenschaften der Carbonylgruppen [14,15]; das stärker aufgespaltene AA'BB'-System mit den offenbar kleineren (*meta*-) Kopplungskonstanten wird dem *cis*-Konformer **3a** zugeschrieben, das geringer aufgespaltene mit den größeren (*ortho*-) Kopplungen dem *trans*-Isomeren **3b**. Das Isomerenverhältnis **3a**/**3b** steigt von etwa 0.3 bei 230 K auf ungefähr 0.8 bei 300 K (in Toluol, Benzol und Chloroform), was einem Energieunterschied von etwa 0.5 kJ mol^{-1} zugunsten des *trans*-Isomeren entspricht—in Einklang mit Ergebnissen für 1,4-Diacyl-1,4-dihydropyrazine [14].

^{13}C -NMR-spektroskopische Ergebnisse (Tabelle 1) bestätigen die Interpretation der ^1H -NMR-Spektren und veranschaulichen die deutlich unterschiedlichen Effekte der Akzeptorsubstituenten Me₃Si und Me₃SiO(O=C) auf das 8π -Elektronensystem des 1,4-Dihydropyrazins.

2.2. Reaktion von **1** mit COS

Im Gegensatz zu CO₂ reagiert gasförmiges COS innerhalb von nur einer Stunde vollständig mit festem **1** unter Bildung eines einheitlichen, hellgelben und im Vergleich zur Ausgangsverbindung oder zu **2a** deutlich weniger luftempfindlichen Monoinsertionsprodukts **2b** [17]. Eine Zweitinsertion wird auch nach längerer Umsetzung nicht beobachtet. In geringen Mengen entsteht Pyrazin (^1H -NMR; $\delta = 8.64 \text{ ppm}$), möglicherweise als Folge von Elektronenübertragung und Desilylierungsreaktion [9,18].

Verbindung **2b** ist kristallographisch beschrieben worden [17], das Molekül zeigt eindeutig O-Silylierung unter Erhalt der besseren Thiocarbonyl- π -Akzeptorfunktion [19]. Sowohl die S-Silylierung in dem hypothetischen Isomer **2c** als auch ein Ersatz von C=S durch weniger elektronenaffines [19] C=O gegenüber dem extrem elektronenreichen 1,4-Dihydropyrazin-System wären ungünstiger als die vorgefundene O-Silylthiourethan-Situation **2b**.

In der Molekülstruktur von **2b** ist der Heterocyclus leicht wannenförmig abgewinkelt, wobei die Abweichung der CNC- von der CCCC-Ebene auf der Trimethylsilyl-Seite geringer ist als auf der Seite des Me₃SiO(S=)C-Substituenten [17].

^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch macht sich die stärkere π -Akzeptorwirkung der C=S-Funktion im Vergleich zur Carbonylgruppe durch eine generelle

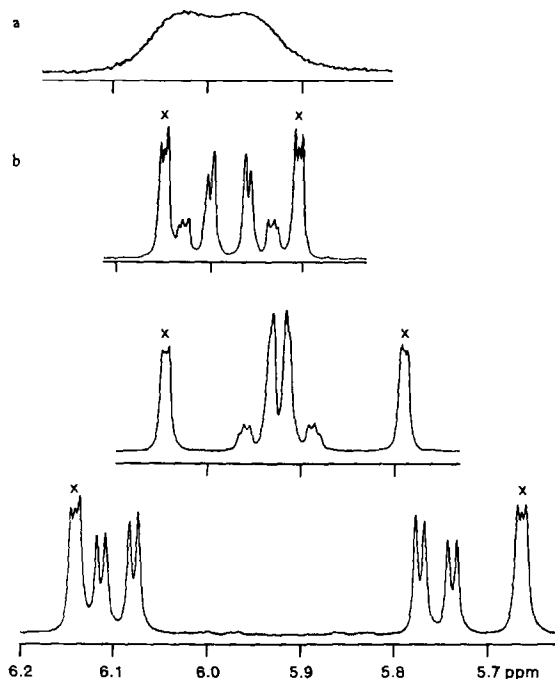


Abb. 2. Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (250 MHz) von **3a** und **3b** in CD_3CN bei 300 K (oben, a) und 275 K (oben, b), in CDCl_3 (Mitte) und C_6D_6 (unten) bei 300 K (Dihydropyrazin-Ringprotonenbereich: x, Signale der *cis*-Form **3a**).

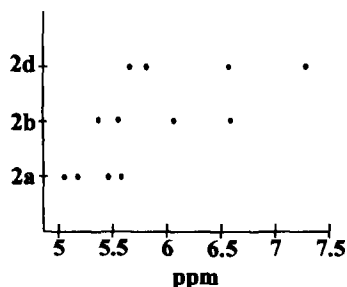


Abb. 3. Graphische Darstellung der chemischen Verschiebungen von Dihydropyrazin-Ringprotonen für 2d, 2b und 2a.

Tiefeldverschiebung der olefinischen Protonen bzw. Kohlenstoffzentren bemerkbar (Tabelle 1 und Abb. 3); es handelt sich aufgrund der Konjugation und eingeschränkten Rotation um die N–C(=S)-Bindung wieder um ein ABCD-System.

2.3. Reaktion von 1 mit CS₂

Selbst auf –30°C gekühltes 1 reagiert sofort mit flüssigem CS₂ unter Rotfärbung. Nach Zugabe von CS₂ im Überschuss enthält die Reaktionsmischung als

Tabelle 2
Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	C ₂₁ H ₄₄ N ₄ S ₂ Si ₄
Formelmasse (g mol ⁻¹)	529.1
Kristallabmessungen (mm)	0.35 × 0.23 × 0.2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten	
a (pm)	1167.8(6)
b (pm)	1166.6(4)
c (pm)	2321.0(5)
β (°)	95.43(2)
Zellvolumen V (pm ³)	3148.0(19) × 10 ⁶
Zahl Z der Formeleinheiten pro Zelle	4
berechnete Dichte (g cm ³)	1.116
Meßgerät	Vierkreis-Diffraktometer Syntex P2 ₁
Strahlung	Mo K α (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur (°C)	–100
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	31 (20° ≤ 2θ ≤ 26°)
Meßbereich; Abtastmodus	3° ≤ 2θ ≤ 58°; ω-Abtastung (Wyckoff)
Messgeschwindigkeit	variabel 5–29° min ⁻¹ (Kristallzerstörung)
Scan-Breite (°)	1.6
gemessener Bereich des reziproken Raumes	0 ≤ h ≤ 15; 0 ≤ k ≤ 15; –30 ≤ l ≤ 30
Zahl der gemessenen Reflexe	7959
Zahl der unabhängigen Reflexe	7612
Zahl der beobachteten Reflexe (I > 3σ(I))	3417
Referenzreflexe	2 nach jeweils 98
F(000)	1144
Absorptionskoeffizient μ(Mo K α) (mm ⁻¹)	0.337
Korrekturen	Lorentz- und Polarisierungseffekte
Strukturaufklärung	Direkte Methode
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme. Minimierte Funktion Σw(F _o – F _c) ² Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren. Volle Matrix (280 Parameter) Berechnet unter Vorgabe idealer Geometrie und C–H-Bindungsabstände von 96 pm; isotrope U-Werte bei 800 pm ² festgehalten; “riding model”
Wasserstoffatome	[20]
Atomformfaktoren	0.064
R ₁ = Σ F _o – F _c / Σ F _o	0.068
R ₂ = Σw(F _o – F _c) ² / Σw F _o ²) ^{1/2}	
w = 1/(σ ² (F) + 0.0076 F ²)	
Goodness of fit = [w(F _o – F _c) ² / n – p] ^{1/2}	0.93
Restelektronendichte minimum; maximum (10 ⁻⁶ electrons pm ⁻³)	–0.49; 0.75
Programmsystem	[21]

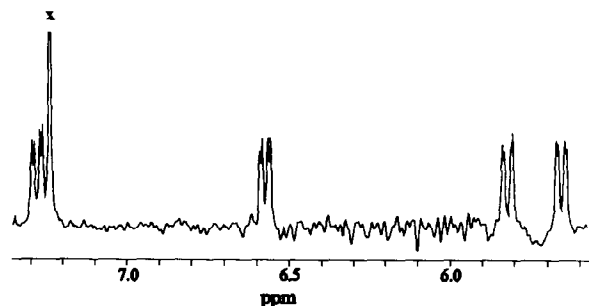


Abb. 4. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz) von **2d** in CDCl_3 bei 213 K (Dihydropyrazin-Ringprotonenbereich: x, Signal von CHCl_3).

Hauptprodukt eine weiter unten beschriebene Substanz **4** sowie das Monoinsertionsprodukt **2d** und Pyrazin, letzteres vermutlich als Folge oxidativer Desilylierung [18].

Die wesentlich raschere Reaktion des CS_2 mit **1** im Vergleich zur Umsetzung mit COS oder gar CO_2 ist auf den stärker elektrophilen Charakter des Heterokumulenen-Kohlenstoffzentrums zurückzuführen, der sogar zum

teilweisen Angriff am Dihydropyrazin-Kohlenstoffatom führt (siehe unten). Aus der nach Entfernen überschüssigen Schwefelkohlenstoffs verbleibenden öligen Reaktionsmischung konnte das Monoinsertionsprodukt **2d** nicht rein isoliert werden; das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 4) steht jedoch völlig in Einklang mit einer *S*-Silyl-dithiourethan-Formulierung, d.h. das ABCD-System der Dihydropyrazin-Protonen ist nochmals weiter aufgespalten und tieffeldverschoben (Abb. 3).

Die Identifikation des roten Hauptprodukts **4** der Reaktion von **1** mit CS_2 war nur dadurch möglich, daß nach längerer Kristallisationszeit aus einer *n*-Hexan-Lösung bei -30°C zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden konnten. Die Kristalldaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt, Abb. 5 zeigt die Molekülstruktur im Kristall. Die Tabellen 3–5 enthalten Atomkoordinaten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

In Einklang mit NMR-spektroskopischen und elementaranalytischen Daten (siehe Abschnitt 4) ergibt die Strukturanalyse, daß Verbindung **4** trotz des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs bei der Reaktion aus einem

Tabelle 3
Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ^a

	x ($\times 10^{-4}$)	y ($\times 10^{-4}$)	z ($\times 10^{-4}$)	U_{eq} (pm^2)
N(1)	2471(4)	2443(3)	4691(2)	433(13)
Si(1)	2243(1)	3719(1)	5048(1)	456(5)
C(11)	1325(6)	4690(5)	4554(3)	687(24)
C(12)	1512(6)	3439(7)	5706(3)	742(27)
C(13)	3637(6)	4396(7)	5257(4)	991(37)
C(1)	1727(4)	800(4)	4006(2)	335(13)
C(2)	1778(4)	2117(4)	4154(2)	349(13)
N(2)	2356(4)	21(3)	4420(2)	397(13)
Si(2)	2024(2)	-1427(1)	4457(1)	481(5)
C(21)	1027(5)	-1825(5)	3818(2)	514(19)
C(22)	3375(7)	-2273(6)	4456(4)	829(29)
C(23)	1356(8)	-1714(6)	5132(3)	886(33)
C(3)	3191(5)	1616(5)	4975(2)	496(18)
C(4)	3136(5)	501(4)	4849(2)	484(18)
C(5)	2223(4)	753(4)	3404(2)	329(13)
C(6)	2312(4)	2630(4)	3614(2)	338(13)
N(3)	3038(3)	1712(3)	3439(2)	335(11)
Si(3)	4509(1)	1687(1)	3402(1)	430(4)
C(31)	5153(5)	2849(6)	3888(4)	784(28)
C(32)	5049(5)	248(6)	3650(3)	744(27)
C(33)	4930(6)	1953(9)	2666(3)	977(37)
C(7)	1318(4)	2876(4)	3136(2)	357(13)
C(8)	1246(4)	974(4)	2918(2)	378(14)
N(4)	525(3)	1923(3)	3090(2)	377(12)
Si(4)	-945(1)	2029(2)	2861(1)	562(6)
C(41)	-1620(5)	697(6)	3103(4)	777(29)
C(42)	-1497(6)	3300(7)	3226(4)	940(35)
C(43)	-1245(7)	2122(10)	2073(3)	1141(43)
S(1)	1921(1)	2875(1)	2412(1)	402(4)
C(9)	1769(4)	1412(4)	2374(2)	391(15)
S(2)	2154(2)	576(1)	1861(1)	643(6)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

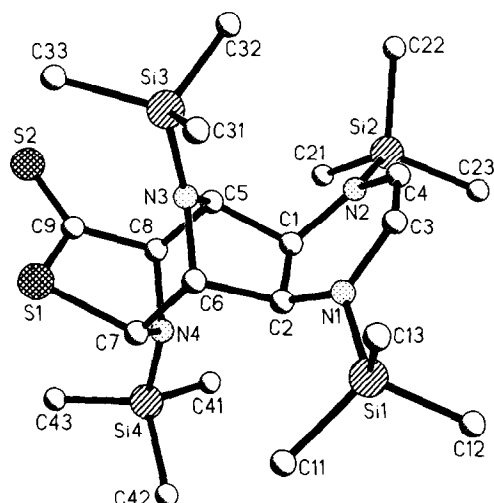


Abb. 5. Molekülstruktur von **4** im Kristall mit Atomnumerierung. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Tabelle 4
Ausgewählte Bindungsabstände (pm)

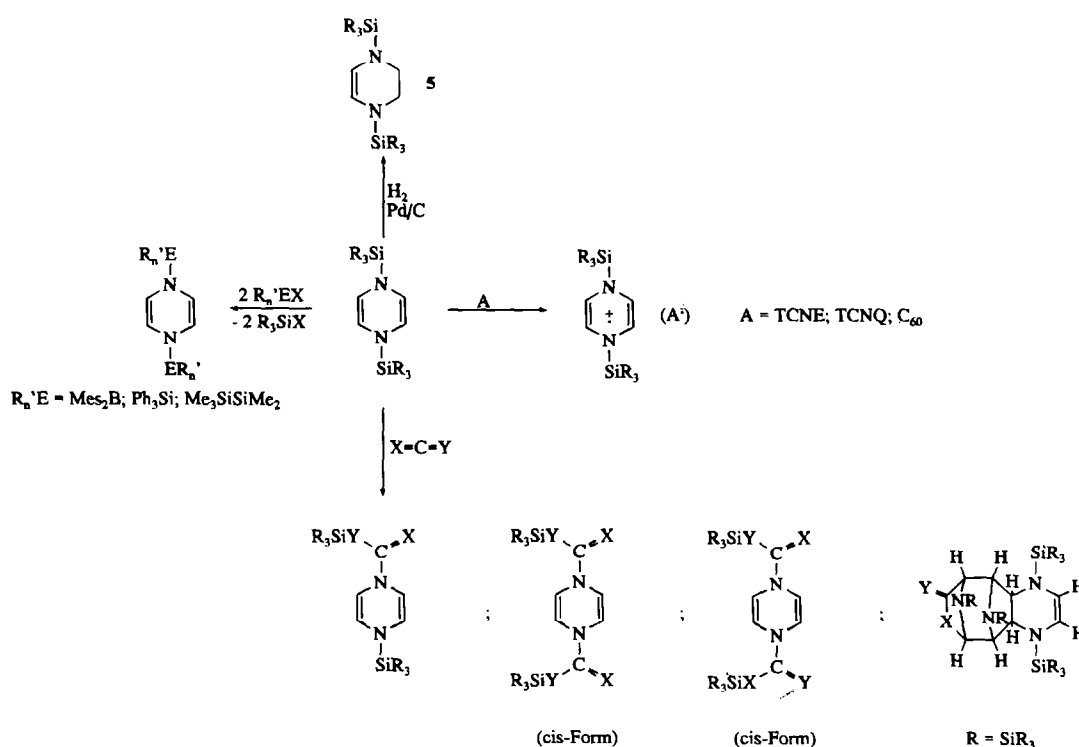
N(1)–Si(1)	173.6(4)	C(5)–C(8)	154.9(6)
N(1)–C(2)	147.0(6)	C(6)–N(3)	144.9(6)
N(1)–C(3)	140.2(7)	C(6)–C(7)	155.4(6)
C(1)–C(2)	157.5(6)	N(3)–Si(3)	172.8(4)
C(1)–N(2)	146.8(6)	C(7)–N(4)	144.5(6)
C(1)–C(5)	156.3(7)	C(7)–S(1)	188.4(5)
C(2)–C(6)	157.0(7)	C(8)–N(4)	147.0(6)
N(2)–Si(2)	173.8(4)	C(8)–C(9)	154.0(7)
N(2)–C(4)	140.1(6)	N(4)–Si(4)	175.3(4)
C(3)–C(4)	133.4(8)	S(1)–C(9)	171.8(5)
C(5)–N(3)	146.7(6)	C(9)–S(2)	163.4(5)

Mittelwerte Bindungsabstände, Si–C, 185.4 pm (183.2(8)–187.5(6) pm).

dung eines zweiten Moleküls **1** an die 3,5-Positionen des ersten 1,4-Bis(trimethylsilyl)1,4-dihydropyrazins.

Das Resultat ist ein neuartiges poly(*N,S*)-heterocyclisches Ringsystem, ein teilhydriertes und -silyliertes 5*r*,10*c*;6*t*,9*t*-Diepiazano-thiocino[4,5-*b*]pyrazin-8-thion (Schema 1 und Abb. 5). Während der eine Pyrazinring durch zweifache [2 + 3]-Cycloaddition völlig reduziert ist und in Sesselform vorliegt, besitzt der Tetrahydropyrazinring eine gering ausgeprägte Wannenkongformation mit einem Diederwinkel von 167.4° zwischen den Ebenen N(1),C(3),C(4),N(2) und N(2),C(1),C(2),N(1). Ein *N,N'*-disilyliertes Tetrahydropyrazin **5** konnte bereits früher durch vorsichtige Hydrierung von **1** erhalten werden (Schema 2) [23]; die normalerweise zu erwar-

Äquivalent CS₂ und zwei Äquivalenten **1** entstanden ist. Vermutet wird hier ein primärer Angriff des elektrophilen Kohlenstoffatoms von CS₂ an einem der C-Ringatome des Dihydropyrazins; entsprechende, unter $\text{S}=\text{C}(\text{=S})-\text{CR}_2-\text{CR}=\text{NR}_2^+$ -Betain-Bildung verlaufende Anlagerungen von CS₂ an Enamine sind bekannt [22]. Es kommt im konkreten Fall zu zwei [2 + 3]-Cycloadditionen von Doppelbindungen an die Dienamin-Einheiten, einerseits des (S=)C=S an die 2,6-Positionen und andererseits einer 2',3'-C=C- Doppelbin-



Schema 2.

Tabelle 5
Ausgewählte Bindungswinkel (°)

Si(1)–N(1)–C(2)	121.9(3)	C(2)–C(6)–C(7)	108.3(4)
Si(1)–N(1)–C(3)	118.6(3)	N(3)–C(6)–C(7)	110.7(4)
C(2)–N(1)–C(3)	118.5(4)	C(5)–N(3)–C(6)	100.7(3)
C(2)–C(1)–N(2)	117.0(4)	C(5)–N(3)–Si(3)	128.9(3)
C(2)–C(1)–C(5)	102.7(4)	C(6)–N(3)–Si(3)	129.6(3)
N(2)–C(1)–C(5)	111.0(4)	C(6)–C(7)–N(4)	110.0(4)
N(1)–C(2)–C(1)	116.4(4)	C(6)–C(7)–S(1)	108.7(3)
N(1)–C(2)–C(6)	110.5(4)	N(4)–C(7)–S(1)	103.0(3)
C(1)–C(2)–C(6)	101.9(4)	C(5)–C(8)–N(4)	109.2(4)
C(1)–N(2)–Si(2)	122.2(3)	C(5)–C(8)–C(9)	109.4(4)
C(1)–N(2)–C(4)	118.0(4)	N(4)–C(8)–C(9)	104.8(4)
Si(2)–N(2)–C(4)	119.1(3)	C(7)–N(4)–C(8)	102.7(4)
N(1)–C(3)–C(4)	123.6(5)	C(7)–N(4)–Si(4)	124.8(3)
N(2)–C(4)–C(3)	124.1(5)	C(8)–N(4)–Si(4)	122.7(3)
C(1)–C(5)–N(3)	102.6(3)	C(7)–S(1)–C(9)	90.0(2)
C(1)–C(5)–C(8)	109.6(4)	C(8)–C(9)–S(1)	109.6(3)
N(3)–C(5)–C(8)	110.0(4)	C(8)–C(9)–S(2)	123.8(4)
C(2)–C(6)–N(3)	103.3(4)	S(1)–C(9)–S(2)	126.6(3)

Mittelwerte: C–Si–C, 109.7° (107.8(4)–111.6(5)°); N–Si–C, 109.3° (106.3(3)–113.3(3)°).

tende Twist-Boot-Konformation wird bei **4** durch *cis*-Addition unter Bildung eines Pyrrolidins C(1),C(2),C(6),N(3),C(5) mit "Envelope"-Konformation verhindert. Eine entsprechende Konformation besitzt der 1,3-Thiazolidin-5-thion-Fünfring S(1),C(7),N(4),C(8),C(9). Der ebenfalls die Dithioester-Funktion enthaltende Achtring S(1),C(7),C(6),C(2),C(1),C(5),C(8),C(9) ist aufgrund verbrückender Trimethylsilylimino-Gruppen in "Faltblatt"-Form gewellt. Die vier Me₃Si-Gruppen spannen in erster Näherung einen Tetraeder auf mit Si–Si-Abständen zwischen 538 und 638 pm.

Der primäre Angriff zwischen CS₂ und einem Heterocyclus **1** wird daraus abgeleitet, daß das Kohlenstoffzentrum in CS₂ das einzige elektrophile Zentrum in einer sonst nur nucleophilen Umgebung ist. Cycloadditionsreaktionen zwischen 1,4-Dihydropyrazinen sind nicht bekannt, umgekehrt legt das Auftreten von **1** als hauptsächlichem Abspaltungsprodukt aus **4** im massenspektroskopischen Experiment eine leichte Cycloreversion zwischen dem Tetrahydropyrazin-Teil und dem Addukt aus **1** und CS₂ nahe (siehe Abschnitt 4).

3. Zusammenfassung

Zusätzlich zu den bekannten Reaktionen von **1** (Schema 2), d.h. der Hydrierung [23], der Substitution des Trimethylsilyl-Substituenten [10], der Einelektronenübertragung [8–10] und der hier eingehender beschriebenen Einschlebung von Heterokumulenen in die N–Si-Bindungen [11,17,24] haben wir nun einen elektrophilen Angriff am Enamin-C-Atom und in der Folge eine Cycloadditionssequenz unter Abbau der "antiheteroaromatischen" 8π-Elektronenstruktur nachweisen können. Weitere attraktive Heterokumulene wie etwa

Carbodiimide oder (Di-)Isocyanate [24] bieten sich an, um mit metallorganisch stabilisiertem 1,4-Dihydropyrazin entsprechende heterocyclische Guanidin-, Harnstoff- und Isoharnstoff-Funktionen zu erzeugen.

4. Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter Argon-Schutzgas und unter Verwendung getrockneter Lösungsmittel durchgeführt. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AC 250-Gerät registriert. Ein Shimadzu UV160-Spektrophotometer diente zur Aufnahme von Absorptionsspektren. Massenspektren wurden mit einem Gerät MAT 711 (Varian) bei 20 eV aufgenommen.

4.1. 4-Trimethylsilyl-1,4-dihydropyrazin-1-carbonsäure-trimethylsilylester (**2a**)

Die Verbindung **2a** kann durch zweitägige Umsetzung von **1** [4,23] mit gasförmigem CO₂ bei Raumtemperatur und Normaldruck [11] oder besser als Begleitprodukt der Synthese von **3a** und **3b** gewonnen werden (siehe unten). Von **3a** und **3b** läßt sich **2a** durch Sublimation im Ölpumpenvakuum (10⁻³ Torr) bei ungefähr 90°C Badtemperatur in Form gelblicher Kristalle abtrennen. Weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus *n*-Hexan (typische Ausbeute ungefähr 30%). Wegen der hohen Luftempfindlichkeit der Verbindung konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

4.2. 4-Trimethylsilyl-1,4-dihydropyrazin-1-thiocarbonsäure-O-trimethylsilylester (**2b**)

Über 1.55 g (6.8 mmol) festes **1**, vorgelegt unter Argon-Atmosphäre in einem 250-ml-Dreihalskolben, wird langsam Carbonylsulfid geleitet. Nach Beginn der Verflüssigung wird mit einem Magnetrührer gerührt, nach ungefähr 1 h wird die Mischung schlagartig fest und nimmt auch nach mehrtägigem Stehen unter COS kein Heterokumulen mehr auf. Im Rohprodukt werden bei δ = 8.64 ppm geringe Mengen Pyrazin nachgewiesen. Das hellgelbe, beim Erwärmen zersetzliche Hauptprodukt wird aus *n*-Hexan bei –30°C umkristallisiert, wobei für die Kristallstrukturanalyse [17] geeignete Plättchen entstehen. Ausbeute, 1.04 g (30%). Anal. Gef.: C, 45.62; H, 7.71; N, 9.75. C₁₁H₂₂N₂OSSi₂ (286.6) ber.: C, 46.11; H, 7.76; N, 9.77%.

4.3. 1,4-Dihydropyrazin-1,4-dicarbonsäure-bis(trimethylsilylester) (**3a** und **3b**)

Unter Argon-Atmosphäre werden in einem Reaktionsrohr (250 ml) 5.8 g (25.6 mmol) **1** vorgelegt und durch Einkondensation mit überschüssigem Kohlen-

dioxid versetzt. Das Reaktionsrohr wird rasch in einem mit Argon gespülten Autoklaven plaziert und verschlossen. Unter einem Druck von ungefähr 40–50 bar durch sich verflüchtigendes CO₂ wird die Mischung drei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Druckausgleich wird das ölige, schwach rote Rohprodukt unter Vakuum von flüchtigen Komponenten befreit; das blaßgelbe Monoinsertionsprodukt **2a** wird bei etwa 90°C Badtemperatur durch Sublimation im Hochvakuum (ungefähr 10⁻³ Torr) abgetrennt. Nach Erhöhung der Badtemperatur destilliert bei 110–125°C ein wenig gelbes Öl (Kugelrohrdestillation), bevor ab 135°C nahezu farbloses **3a** und **3b** übergeht und kristallisiert. Umkristallisation aus Pentan liefert 0.5 g (6.4%) farbloses **3a** und **3b** welches sich erst nach einigen Minuten an Luft zu einem gelblichen Öl zersetzt. Schmelzpunkt, 91°C. Anal. Gef.: C, 45.14; H, 7.06; N, 9.16. C₁₂H₂₂N₂O₄Si₂ (314.5) ber.: C, 45.83; H, 7.05; N, 8.91%.

4.4. Umsetzung von **1** mit CS₂, Isolation von **4**: 4-Triethylsilyl-1,4-dihydropyrazin-1-dithiocarbonsäure-S-trimethylsilylester (**2d**) und 1,4,11,12-Tetrakis(trimethylsilyl)-(4at,10at)-1,4,4a,5,6,9,10,10a-octahydro-5r,10c;6t,9t-diepiazano-thiocino[4,5-b]pyrazin-8-thion (**4**)

Eine Menge von 0.666 g (3.0 mmol) festem **1** wird bei -30°C unter Argon vorgelegt und vorsichtig mit insgesamt 0.35 ml (6.0 mmol) CS₂ versetzt. Bereits beim ersten Kontakt der Reaktanden tritt Rotfärbung ein, es entsteht ein rotes Öl, welches nach 24 h Reaktionsdauer bei Raumtemperatur vom CS₂ befreit und in wenig *n*-Hexan aufgenommen wird. Laut NMR-Analyse enthält das Rohprodukt hauptsächlich **4** sowie **2d** und etwas Pyrazin; erst nach mehrmonatiger Lagerung bei -30°C fallen neben verunreinigtem **2d** rote quaderförmige und für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **4** an (isolierte Ausbeute ungefähr 0.128 g (18%)). Anal. Gef.: C, 44.87; H, 7.96; N, 10.54. C₂₁H₄₄N₄S₂Si₄ (529.03) ber.: C, 47.67; H, 8.38; N, 10.59%. Massenspektroskopie (20 eV): *m/e* 528 (2%, M⁺), 302 (5.6%, M⁺-1), 226 (15.7%, 1⁺), 78 (100%, CS₂⁺). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ -1.50, -0.24, 0.24, 1.02 (SiC), 59.8, 61.4 (C^{6,9}), 70.4, 72.4 (C^{5,10}), 82.4, 82.9 (C^{4a,10a}), 109.7, 110.0 (C^{2,3}), 249.4 ppm (S=C⁸). UV-visible (*n*-Hexan): λ_{max} 506 (sh), 369 nm.

4.5. Kristallstrukturuntersuchung

Nach mehrmonatiger Lagerung einer Lösung von **4** in *n*-Hexan bei -30°C bildeten sich Kristalle mäßiger Qualität (Verwachsungen). Wegen ihrer Zerfließlichkeit an Luft wurden sie unter trockenem Nujol präpariert, geeignete Bruchstücke ausgeschnitten und in zuvor evakuierte, mit Argon gespülte Glaskapillaren einge-

schmolzen. Die Optimierung der Winkelwerte 2θ, ω und χ ausgewählter Reflexe zur Bestimmung der Gitterparameter sowie die spätere Messung der Reflexintensitäten erfolgten bei -100°C. Da sich selbst unter diesen Bedingungen eine allmähliche Zersetzung der Kristalle während der Datensammlung zeigte, wurde der untere Grenzwert der variablen Abtastgeschwindigkeit mit 5° min⁻¹ für sehr schwache Intensitäten vergleichsweise hoch festgesetzt. Weitere experimentelle Angaben sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58943, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen. Frau Dr. Sylvia Ernst (Beilstein-Informationssysteme GmbH, Frankfurt) danken wir für Beratung in Nomenklaturfragen.

Literatur

- [1] H. Schumann, P. Jutzi und M. Schmidt, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 812; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 4 (1965) 787.
- [2] G. Oertel, H. Malz und H. Holtschmidt, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 891.
- [3] M.F. Lappert und B. Prokai, *Adv. Organomet. Chem.*, 5 (1967) 225; K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.*, 140 (1995) 37.
- [4] W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 707.
- [5] H.D. Hausen, O. Mundt und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 321.
- [6] (a) W. Kaim, *Rev. Chem. Intermed.*, 8 (1987) 247; (b) W. Kaim, A. Schulz, F. Hilgers, H.-D. Hausen, M. Moscherosch, A. Lichtblau, J. Jordanov, E. Roth und S. Zalis, *Rev. Chem. Intermed.*, 19 (1993) 603.
- [7] J. Baumgarten, C. Bessenbacher, W. Kaim und T. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 2126, 5017.
- [8] W. Kaim, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 609; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 23 (1984) 613.
- [9] W. Kaim und B. Olbrich-Deussner, in W.C. Troglor, (Hrsg.), *Organometallic Radical Processes*, Elsevier, Amsterdam, 1990, S. 173.
- [10] A. Lichtblau, A. Ehrend, H.-D. Hausen und W. Kaim, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 745.
- [11] C. Bessenbacher, W. Kaim und T. Stahl, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 933.
- [12] (a) W.E. Stewart und T.H. Siddall III, *Chem. Rev.*, 70 (1970) 517; (b) H. Kessler, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 237; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 9 (1970) 219; (c) L.M. Jackman, in L.M. Jackman und F.A. Cotton (Hrsgn.), *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1975, S. 210; (d) K.B. Wiberg und P.R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 2201.
- [13] R. Gottlieb und W. Pfeleiderer, *Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 1451.

- [14] G. Kollmannsberger, R. Gottlieb und W. Pfeleiderer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 85 (1981) 1148.
- [15] H. Fribolin, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim, 1988.
- [16] I. Ando und G.A. Webb, *Org. Magn. Reson.*, 15 (1981) 111.
- [17] A. Ehlend, H.-D. Hausen und W. Kaim, in N. Auner und J. Weis (Hrsg.) *Organosilicon Chemistry 2*, VCH, Weinheim, im Druck.
- [18] H.-D. Hausen, C. Bessenbacher und W. Kaim, *Z. Naturforsch.*, 43b (1988) 1087.
- [19] A. Modelli, D. Jones, S. Rossini und G. Distefano, *Tetrahedron*, 40 (1984) 3257.
- [20] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch, Birmingham, 1974.
- [21] *SHELXTL PC, Release 4.1*, Siemens Analytical X-ray Instruments, May 1990.
- [22] R. Gompper, B. Wetzel und W. Elser, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 5519.
- [23] W. Kaim, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 620; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 20 (1981) 599.
- [24] W. Kaim, A. Lichtblau, T. Stahl und E. Wissing in N. Auner und J. Weis, (Hrsg.), *Organosilicon Chemistry*, VCH, Weinheim, 1994, S. 41.