

JOM 23604

Korrelation zwischen Struktur und Elektronentransferverhalten metallorganischer Modellverbindungen für Flavine mit "Butterfly"-Konformation *

Wolfgang Kaim, Alexander Lichtblau und Hans-Dieter Hausen

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)

(Eingegangen den 25. Januar 1993)

Abstract

The crystal structure analysis of a highly substituted 1,4-dihydropyrazine is described by example of the 1,4-bis(tert-butyl-dimethylsilyl)-2,3,5,6-tetramethyl derivative **2**. In the solid state, the heterocycle exhibits pronounced deviation from planarity with a dihedral angle of 140.8° along the N–N' axis of the butterfly-shaped 8 π -electron ring. The alkyl groups of the Si(tert-butyl)Me₂ substituents are arranged to minimize steric repulsion. Despite the strongly reduced π -electron conjugation caused by non-planarity, compound **2** is oxidized reversibly to an ESR detectable radical cation $2^{+\cdot}$ whereas the second oxidation to the fully aromatic dication 2^{2+} is electrochemically irreversible. The strongly diminished difference between the anodic peak potentials for the two oxidation steps correlates with the non-planar conformation as is shown by comparison with similar 1,4-bis(tri-alkyl- or dialkyl-silyl)-1,4-dihydro-1,4-diazines. The results support the concept of structural-controlled one electron *vs.* two electron transfer of flavin prosthetic groups in flavoenzymes.

Zusammenfassung

Die Kristallstrukturanalyse eines hochsubstituierten 1,4-Dihydropyrazins wird am Beispiel des 1,4-Bis(tert-butyl-dimethylsilyl)-2,3,5,6-tetramethyl-Derivats **2** beschrieben. Im Festkörper weist der Heterocyclus eine ausgeprägte Nichtplanarität mit einem Diederwinkel von 140.8° an der N–N'-Achse des "Butterfly"- oder Wannen-förmigen 8 π -Elektronen-enhaltenden Ringes auf. Die Alkylgruppen der Si(tert-Butyl)Me₂-Substituenten sind entsprechend einer Minimierung von Abstoßungswechselwirkungen angeordnet. Trotz der deutlich verminderten π -Elektronenkongjugation aufgrund der Nichtplanarität lässt sich Verbindung **2** elektrochemisch reversibel zu einem ESR-spektroskopisch nachweisbaren Radikalkation $2^{+\cdot}$ oxidieren, die Zweitoxidation zum aromatischen Dikation 2^{2+} verläuft dagegen elektrochemisch irreversibel. Die stark verminderte Differenz zwischen den anodischen Peakpotentialen für die beiden Oxidationsstufen korreliert mit der nicht-planaren Konformation wie im Vergleich mit verwandten 1,4-Bis(trialkyl- oder dialkylsilyl)-1,4-dihydro-1,4-diazinen demonstriert wird. Die Resultate untermauern das Konzept der strukturellen Kontrolle von Ein- *vs.* Zweielektronenübertragung durch Flavine in Flavoenzymen.

1. Einleitung

Der linear verbrückende π -Akzeptorligand Pyrazin **1** zeigt im allgemeinen ein zweistufiges Einelektronen-Redoxverhalten [1,2], besonders in Gegenwart von N,N'-koordinierenden Elektrophilen. Stabile Radikal-zwischenstufen N,N'-diprotonierter [3], -dialkylierter [4,5] und -dimetallierter Pyrazine [6–11] mit sieben

π -Elektronen sind ESR/ENDOR-spektroskopisch, elektrochemisch und teilweise strukturell charakterisiert worden; auch von den formal "antiaromatischen" 8 π -Elektronenformen sind Strukturdaten hochsubstituierter organischer Vertreter und metallorganisch stabilisierter Derivate **3** bekannt [12–14].

Wir berichten hier über die Kristallstrukturanalyse sowie über elektrochemische Untersuchungen eines beständigen 1,4-Dihydropyrazins **2**, in welchem C-Tetramethylsubstitution und die Präsenz zweier sterisch anspruchsvoller Silylsubstituenten an den N,N'-Zentren zu ausgeprägter Nichtplanarität führen sollte.

Correspondence to: Prof. W. Kaim.

* Herrn Professor Dr. Dr. h.c. H. Bock zum 65. Geburtstag am 5.10.1993 gewidmet

TABELLE 1. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung

Summenformel, Molmasse	$C_{20}H_{42}N_2Si_2$; 366.7 g mol^{-1}
Kristallabmessungen	$0.9 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 717.2(1) \text{ pm}$ $b = 1118.6(2) \text{ pm}$ $c = 1502.1(2) \text{ pm}$ $\alpha = 82.09(1)^\circ$ $\beta = 88.72(1)^\circ$ $\gamma = 83.31(1)^\circ$
Zellvolumen	$1185.5(3) \text{ pm}^3 \cdot 10^{-6}$
Z	2
Berechnete Dichte	1.027 g cm^{-3}
Gerät	Syntex P2 ₁
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	-100°C
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	1.49 cm^{-1}
$F(000)$	408
Meßbereich	$3^\circ < 2\theta < 54^\circ$
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \leq h \leq 9, -13 \leq k \leq 14,$ $-19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	5189
Unabhängige Reflexe	5171
Beobachtete Reflexe	4273 (Reflexe mit $F < 9\sigma(F)$ wurden als nicht beobachtet gewertet)
Absorptionskorrektur	keine
Lösung der Struktur	Direkte Methoden
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme, 349 Parameter verfeinert, volle Matrix (24 Nichtwasserstoffatome anisotrop, 33 Wasserstoffatome isotrop, 9 Wasserstoffatome "riding model")
H-Atome	33 H-Atome aus Differenz-Fourier-Synthesen, 9 berechnet
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,048 (Einheitsgewichte)
GOF	0,77
Atomformfaktoren	International Tables for X-ray Crystallography Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, UK, 1974
Programmsystem	SHELXTL PLUS
Rechner	VAX station 3200

Solche Untersuchungen sind im Hinblick auf das Pyrazin-enhaltende Isoalloxazin-System **4** in Flavocoenzymen und entsprechenden Holoenzymen von Be-

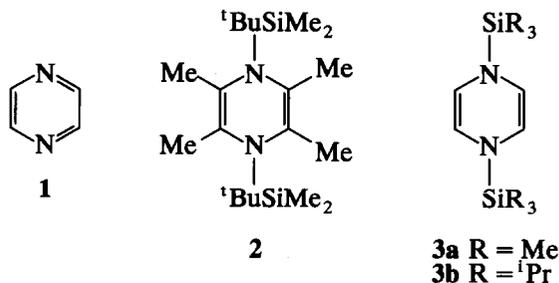


Fig. 1.

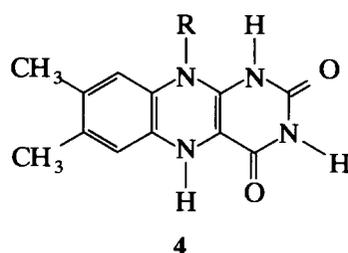


Fig. 2.

deutung, da die Redoxpotentiale und damit auch die biochemisch wichtige $1e/2e$ -Reaktionsalternative über die flexible Konformation [15,16] des reduzierten Pyrazinrings gesteuert werden könnten [17,18]. Die geringe Umlagerungsneigung $N \rightarrow C$ der Silylakzeptorgruppen in 1,4(N,N')-Position stabilisiert den sonst extrem elektronenreichen 8π -Elektronenzustand [1,2,6].

Die Beständigkeit und sterische Abschirmung von **2** sollten es ermöglichen, erstmals zuverlässige elektrochemische Potentiale für die zweistufige Oxidation eines voraussehbar nicht-planaren 1,4-Dihydropyrazins zu erhalten, welche den entsprechend bestimmten Daten von **3b** mit *planarem* Heterocyclus [14] sowie von erstmals elektrochemisch untersuchten dialkylsilyl-substituierten Systemen **5**, **6** gegenübergestellt werden können.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Molekülstruktur

Verbindung **2** wurde durch reduktive Silylierung von Pyrazin hergestellt und spektroskopisch charakterisiert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Hexan erhalten.

Kristalldaten und Angaben zur Tieftemperaturmessung bei *ca.* -100°C sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Lösung der Struktur gelang über direkte Methoden mit Hilfe des Programmsystems SHELXTL PLUS

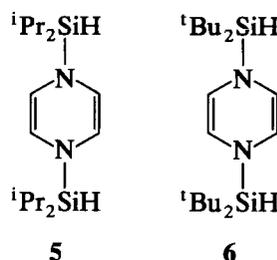


Fig. 3.

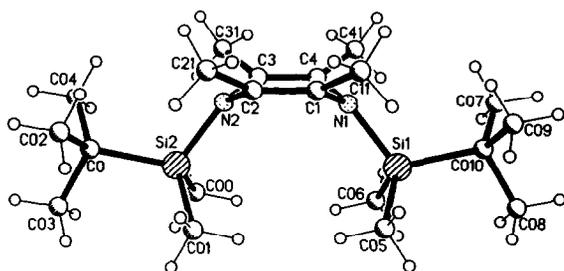


Fig. 4. Seitenansicht der Molekülstruktur von 2 im Kristall.

[19], welches die Lagen sämtlicher Nicht-Wasserstoffatome lieferte. Hierbei wie auch in späteren partiellen Differenz-Fourier-Synthesen zeigten sich die Kohlenstoffmaxima der an Si(1) gebundenen tert-Butylgruppe als breit und wenig strukturiert; ihre Ausbildung gab allerdings keine Rechtfertigung für ein "Splitten" der Positionen im Sinne einer Fehlordnung mit entsprechenden Populationen. Die thermischen Auslenkungsparameter der betreffenden Atome sind demgemäß deutlich erhöht. Nach Konvergenz der anisotropen Verfeinerung konnten die Koordinaten von 33 der insgesamt 42 Wasserstoffatome abschließenden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden; sie wurden mit isotropen Temperaturparametern in die Verfeinerung einbezogen. Die Positionen der übrigen neun Wasserstoffatome (der tert-Butylgruppe an Si(1)) wurden unter Vorgabe idealer Geometrien mit C-H-Bindungslängen von 96 pm berechnet und mit dem "riding"-Modell verfeinert [20].

Zur Veranschaulichung der Struktur und zur Atombenennung dient die Seitenansicht in Fig. 4; Fig. 5 zeigt die Elementarzelle mit der Butterfly-Konformation der Moleküle.

Die Moleküle 2 zeigen im Kristall keine speziellen intermolekularen Wechselwirkungen (Fig. 5), sie besitzen jedoch im Gegensatz zu am Ring unsubstituierten 1,4-Dihydropyrazinen 3a, 3b [13,14] ein ausgeprägt nicht-ebenes heterocyclisches Ringsystem (Fig. 4).

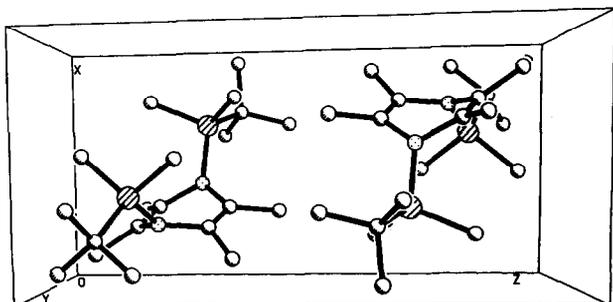


Fig. 5. Elementarzelle von 2 mit Butterfly-Konformation.

TABELLE 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (pm^2) der Nichtwasserstoffatome

	x	y	z	U_{eq} ^a
Si(1)	3810(1)	6840(1)	1756(1)	325(2)
Si(2)	6664(1)	2858(1)	3080(1)	281(2)
N(1)	2692(3)	5584(2)	2226(1)	288(6)
N(2)	4254(3)	3361(2)	2974(1)	270(6)
C(1)	2522(3)	5260(2)	3181(2)	297(7)
C(11)	1295(4)	6156(3)	3663(2)	411(10)
C(2)	3298(3)	4167(2)	3550(2)	290(7)
C(21)	3109(5)	3639(3)	4521(2)	422(10)
C(3)	3325(3)	3470(2)	2114(2)	271(7)
C(31)	3187(4)	2285(2)	1762(2)	343(8)
C(4)	2560(3)	4559(2)	1749(2)	265(7)
C(41)	1381(4)	4817(3)	918(2)	337(8)
C(0)	7276(4)	1272(2)	3721(2)	370(8)
C(00)	7699(4)	2864(3)	1924(2)	426(10)
C(01)	7775(5)	3966(3)	3655(3)	467(11)
C(02)	6757(6)	1198(3)	4723(2)	539(12)
C(03)	9414(5)	946(3)	3647(3)	542(12)
C(04)	6307(6)	321(3)	3326(3)	543(12)
C(05)	5273(6)	7281(3)	2646(3)	595(13)
C(06)	5415(6)	6353(3)	843(3)	541(12)
C(07)	922(7)	7984(3)	535(3)	975(20)
C(08)	3421(7)	9197(3)	849(4)	1016(21)
C(09)	969(7)	8783(4)	1968(3)	1092(21)
C(010)	2194(4)	8236(3)	1259(2)	439(9)

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

Es liegt eine "Butterfly"- [16] oder Wannenkongformation vor, wobei der Diederwinkel α der sich längs der N-N'-Achse schneidenden besten Ebenen $140,8^\circ$ beträgt. Derartige Wannenkongformationen wurden bereits für andere höhersubstituierte 1,4-Dihydropyrazine [12,13] sowie für 5,10-Dihydroflavine beobachtet [21].

Im Gegensatz zu 2 sind am Ring unsubstituierte 1,4-Dihydropyrazine wie 3a, 3b trotz der 8 π -Elektronenkongjugation nahezu eben mit sehr geringer Abweichung (ca. 1°) zur Sesselkongformation [13,14]. Die starke Abwinkelung aufgrund intramolekularer

TABELLE 3. Bindungslängen (pm)

Si(1)-N(1)	175.5(2)	Si(1)-C(05)	187.0(5)
Si(1)-C(06)	186.8(4)	Si(1)-C(010)	190.7(3)
Si(2)-N(2)	175.8(2)	Si(2)-C(0)	190.7(3)
Si(2)-C(00)	187.2(3)	Si(2)-C(01)	186.3(4)
N(1)-C(1)	143.7(3)	N(1)-C(4)	144.6(3)
N(2)-C(2)	144.1(3)	N(2)-C(3)	145.1(3)
C(1)-C(11)	150.6(4)	C(1)-C(2)	133.4(3)
C(2)-C(21)	150.6(3)	C(3)-C(31)	150.8(4)
C(3)-C(4)	132.7(3)	C(4)-C(41)	149.9(3)
C(0)-C(02)	153.5(4)	C(0)-C(03)	154.0(4)
C(0)-C(04)	152.6(5)	C(07)-C(010)	151.1(6)
C(08)-C(010)	152.4(5)	C(09)-C(010)	151.5(6)

C-H-Bindungslängen: Mittelwert 96 pm (86-104 pm)

TABELLE 4. Bindungswinkel (°)

N(1)-Si(1)-C(05)	108.2(1)	N(1)-Si(1)-C(06)	107.9(1)
C(05)-Si(1)-C(06)	108.1(2)	N(1)-Si(1)-C(010)	115.8(1)
C(05)-Si(1)-C(010)	108.5(2)	C(06)-Si(1)-C(010)	108.0(1)
N(2)-Si(2)-C(0)	115.6(1)	N(2)-Si(2)-C(00)	108.2(1)
C(0)-Si(2)-C(00)	107.7(1)	N(2)-Si(2)-C(01)	108.0(1)
C(0)-Si(2)-C(01)	108.7(1)	C(00)-Si(2)-C(01)	108.5(2)
Si(1)-N(1)-C(1)	121.9(2)	Si(1)-N(1)-C(4)	121.9(2)
C(1)-N(1)-C(4)	111.9(2)	Si(2)-N(2)-C(2)	122.1(2)
Si(2)-N(2)-C(3)	120.8(1)	C(2)-N(2)-C(3)	111.6(2)
N(1)-C(1)-C(11)	115.7(2)	N(1)-C(1)-C(2)	118.4(2)
C(11)-C(1)-C(2)	125.6(2)	N(2)-C(2)-C(1)	118.7(2)
N(2)-C(2)-C(21)	115.7(2)	C(1)-C(2)-C(21)	125.4(2)
N(2)-C(3)-C(31)	115.1(2)	N(2)-C(3)-C(4)	118.5(2)
C(31)-C(3)-C(4)	126.2(2)	N(1)-C(4)-C(3)	118.5(2)
N(1)-C(4)-C(41)	115.6(2)	C(3)-C(4)-C(41)	125.6(2)
Si(2)-C(0)-C(02)	112.8(2)	Si(2)-C(0)-C(03)	107.6(2)
C(02)-C(0)-C(03)	107.9(3)	Si(2)-C(0)-C(04)	111.9(2)
C(02)-C(0)-C(04)	108.1(3)	C(03)-C(0)-C(04)	108.5(3)
Si(1)-C(010)-C(07)	113.3(2)	Si(1)-C(010)-C(08)	107.9(2)
C(07)-C(010)-C(08)	108.4(3)	Si(1)-C(010)-C(09)	112.1(2)
C(07)-C(010)-C(09)	107.8(3)	C(08)-C(010)-C(09)	107.1(3)
H-C-H Mittelwert	106° (96-116°)		
C-C-H Mittelwert	112° (107-115°)		
Si-C-H Mittelwert	114° (107-119°)		

Wechselwirkungen resultiert aus dem flachen Potentialminimum [15,16] und besitzt insbesondere hinsichtlich der 1e- und 2e-Übertragungsfähigkeit biochemisch wichtiger 5,8-Dihydropterin- und 5,10-Dihydroflavin-Derivate einige Bedeutung [17,18].

Das Molekül von **2** ist in bezug auf die Nicht-Planarität weitgehend symmetrisch, die Diederwinkel der Ebenen C(1)N(1)C(4) und C(2)N(2)C(3) mit der besten Ebene durch C(1)C(2)C(3)C(4) betragen 148.6° und 148.0°. Sterische Überfüllung [22] und der elektronische Effekt des Silylsubstituenten bewirken eine weitgehend planare Konfiguration an den Stickstoffatomen, die Abweichungen (in pm) von jeweils besten Ebenen betragen 4.3 (Si(1)), -13.9 (N(1)), 4.8 (C(1)), 4.8 (C(4)) und 4.9 (Si(2)), -15.7 (N(2)), 5.5 (C(2)), 5.4 (C(3)).

Die Anordnung der Alkylgruppen in den Silylsubstituenten wird durch Minimierung nicht-bindender Wechselwirkungen determiniert, die voluminösen tert-Butylgruppen nehmen eine quasi-äquatoriale Position in bezug auf den wannenförmigen Sechsring ein (Fig. 4).

2.2. Cyclische Voltammetrie

Siliciumorganische Verbindungen zeigen bei geringer räumlicher Abschirmung oft unbefriedigendes cyclovoltammetrisches Verhalten [23], vermutlich wegen effizienter Elektrodenadsorption [14]; voluminöse Alkylgruppen am Silicium können diesem Effekt jedoch entgegenwirken [14]. Verbindung **2** lässt sich in

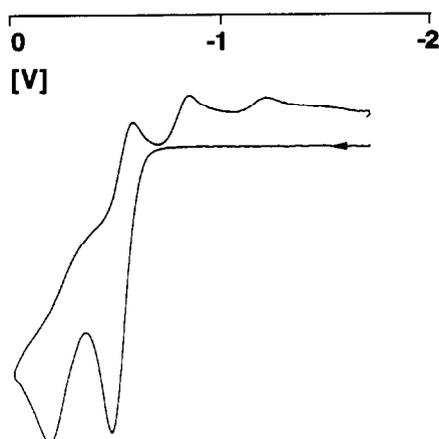


Fig. 6. Cyclovoltammogramm der Oxidation von **2** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ (100 mV s^{-1}).

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ reversibel zum Radikal oxidieren (Fig. 6). Mit -0.52 V gegen Ferrocen ist das Potential dieses Prozesses deutlich weniger negativ als das Oxidationspotential des planaren und am Ring nicht methylsubstituierten **3b** (Tabelle 5) [14]. Auch elektrochemisch zeigt sich hier der ungewöhnliche und in der Strukturänderung begründete Effekt, daß mehrfache Methylsubstitution am π -System die Oxidation nicht erleichtert, sondern im Gegenteil erschwert [6]. Die Zweitoxidation zum aromatischen Dikation 2^{2+} ist dagegen nicht mehr reversibel.

Trotz Irreversibilität der Zweitoxidation lässt die Differenz ΔE_{pa} der anodischen Spitzenpotentiale für die beiden Oxidationsstufen eine deutliche Abhängigkeit von der Geometrie erkennen, wie jetzt anhand von Daten für mehrere Verbindungen **2**, **3b**, **5**, **6** und das 1,4-Dihydrochinoxalin **7** [24] gezeigt werden kann (Tabelle 5, Fig. 8). Bei 100 mV s^{-1} Registriergeschwindigkeit beträgt diese Differenz ΔE_{pa} für planares **3b** nahezu 1 V , für die Verbindungen **5** und **6** mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten und demnach ebenfalls planar vermuteter Ringstruktur werden

TABELLE 5. Cyclovoltammetrische Daten ^a für silylsubstituierte 1,4-Dihydrodiazine

Verbindung	$E(0/+ \cdot)$	$E_{\text{pa}}(+ \cdot / 2+)$	$\Delta E_{\text{pa}}^{\text{b}}$	α^{c}
3b	-0.90(75)	+0.12	0.98	180 ^d
5	-0.85(140)	+0.13	0.91	^e
6	-0.82(75)	+0.26	1.04	^e
7 [24]	-0.59(58)	+0.05	0.61	156.3
2	-0.52(110)	-0.17	0.29	148.6

^a Potentiale in V gegen Ferrocen bei 100 mV s^{-1} Registriergeschwindigkeit, Messungen in Dichlormethan/0.1 M Bu_4NClO_4 . ^b Spitzenpotentialabstand in mV (in Klammern). ^c Abstand der anodischen Spitzenpotentiale in V. ^d Diederwinkel entlang der NN'-Achse. ^e Nahezu planar [14]. ^f Nicht bestimmt.

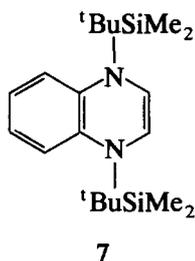


Fig. 7.

ähnliche Werte von 0.91 V (5) und 1.04 V (6) gefunden (Tabelle 5). Für das stark gefaltete 2 beträgt ΔE_{pa} jedoch nur noch 0.29 V, wobei sowohl die Erstoxidation erschwert wie auch die Zweitoxidation erleichtert wird (vgl. Fig. 8). Diese deutliche Verringerung weist auf eine zunehmende elektronische Entkopplung der beiden NCCN-Molekülhälften und damit verminderte π -Konjugation hin, was den Existenzbereich der auf π -Elektronendelokalisation angewiesenen Radikalzwischenstufe zusammenschrumpfen lässt. Im Isoalloxazin-Ring von 5,10-Dihydroflavinen 4 ist die Kopplung aufgrund von Delokalisation im größeren π -System noch geringer, so daß hier der Übergang zwischen Ein- und Zwei-Elektronenprozess erfolgen kann [17b]. Diese Ambivalenz des Flavinsystems ist verantwortlich für dessen biochemische Funktion und seine weite Verbreitung [17,18,21].

Unter Einbeziehung von Daten für das nicht sehr stark abgewinkelte 1,4-Dihydrochinoxalin 7 ergibt sich eine Korrelation (Fig. 8), die für die reversible ($0/+ \cdot$)-Stufe sogar linear scheint und für Diederwinkel α von ca. 140° ein Zusammenfallen der beiden Potentiale zur Zweielektronenoxidation erwarten lässt.

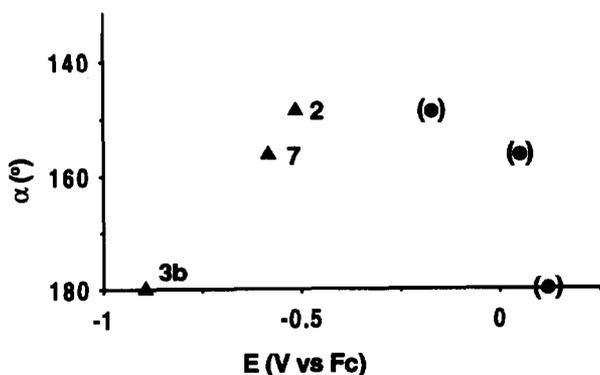


Fig. 8. Korrelation zwischen dem Diederwinkel α (entlang der N-N'-Achse) und den Redox(peak)potentialen für drei silylsubstituierte 1,4-Dihydro-1,4-diazine (Daten aus Tabelle 5, anodische Peakpotentiale für irreversible Oxidationen der Radikalkationen bei 100 mV s^{-1} in Klammern).

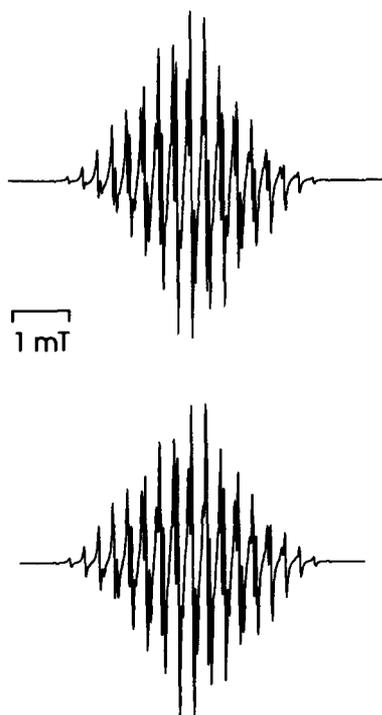


Fig. 9. ESR-Spektrum von $2^{+\cdot}$ in CH_2Cl_2 (oben) mit zugehöriger Computersimulation (unten, 0.037 mT Linienbreite).

Weitere Modifikationen sind vorgesehen, um diese Korrelation zu überprüfen.

2.3. ESR-Spektroskopie

Aufgrund der elektrochemisch reversiblen Bildung von $2^{+\cdot}$ aus 2 in Dichlormethan führte auch die chemische Oxidation von 2 mit dem bei Silylaminen bewährten [24] Einelektronenoxidans $AlCl_3-CH_2Cl_2$ zur Bildung des bei $-60^\circ C$ ESR-spektroskopisch nachweisbaren gelbbraunen Radikalkations $2^{+\cdot}$ (Fig. 9). Das bei $g = 2.0031$ zentrierte ESR-Signal zeigt Aufspaltungen durch 12 Methylprotonen ($a = 0.260$ mT), zwei ^{14}N -Kerne ($a = 0.581$ mT) sowie ^{29}Si in natürlicher Häufigkeit von 4.6% ($a = 0.26$ mT). Die im Vergleich zum N,N'-diprotonierten Radikalkation ($a_N = 0.671$ mT) [3] deutlich verminderte ^{14}N -Kopplungskonstante ist typisch für silylsubstituierte Stickstoff- π -Zentren in Radikalkationen [6,25].

Offenbar ist für $2^{+\cdot}$ noch ein Kompromiß zwischen Substituentenabstoßung und möglichst planare Konformation erfordernder π -Delokalisation des ungepaarten Elektrons möglich, allerdings besteht eine Tendenz zur Verminderung nichtbindender Wechselwirkungen durch R_3Si^+/H^+ -Substitution, erkennbar an der Bildung von 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-dihydropyrazin [3] bei Raumtemperatur. Die leichte Substitution von N-gebundenem R_3Si^+ durch wesentlich weniger raumbeanspruchendes H^+ in Radikalkationen

wurde bereits bei einigen anderen Verbindungen mit sterisch gehinderter Ausbildung eines planaren π -Systems festgestellt [26].

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon-Schutzgas mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit der metallorganischen Verbindungen konnten keine Elementaranalysen erhalten werden.

3.1. 1,4-Bis(tert-butyldimethylsilyl)-2,3,5,6-tetramethyl-1,4-dihydropyrazin 2

1.37 g (10 mmol) 2,3,5,6-Tetramethylpyrazin und 3.01 g (20 mmol) tert-Butyldimethylchlorosilan werden in 80 ml Argon-gesättigtem THF gelöst und mit 0.8 g (20 mmol) Kalium versetzt (überschüssiges Kalium reduziert die Produktausbeute). Nach Ultraschallbehandlung bei Raumtemperatur bis zum Verschwinden des Kalium-Metalls wird ausgefallenes KCl von der nahezu farblosen Reaktionslösung durch Zentrifugieren abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Eine Kugelrohrdestillation unter Hochvakuum liefert als zweite von mehreren Fraktionen bei ca. 150°C Badtemperatur ein erstarrendes gelbliches Öl, aus welchem nach Umkristallisation aus Hexan reines **2** in Form blaßgelber, mäßig luftempfindlicher Kristalle erhalten werden kann. Ausbeute: 0.59 g, 16%. Smp. 61°C. ^1H NMR (C_6D_6): δ 0.24 (s, 12H, Si-CH₃); 1.02 (s, 18H, Si-C-CH₃); 1.72 (s, 12H, N(C)C-CH₃). ^{13}C NMR (C_6D_6): δ -3.1 (Si-CH₃); 19.3 (Si-C-CH₃); 20.6 (N(C)C-CH₃); 28.3 (Si-C-CH₃); 127.3 (N(C)C-CH₃).

3.2. 1,4-Bis(diisopropylsilyl)-1,4-dihydropyrazin 5

0.8 g (10 mmol) Pyrazin und 3.0 g (20 mmol) Diisopropylchlorosilan werden in 100 ml Argon-gesättigtem THF gelöst, mit 1.0 g (25 mmol) Kalium versetzt und bei Raumtemperatur 48 Std gerührt. Unverbrauchtes Kalium und ausgefallenes KCl werden von der braunen Reaktionslösung abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels liefert fraktionierte Destillation unter Hochvakuum (10^{-3} Torr) bei ca. 70°C Badtemperatur ein gelbes luftempfindliches Öl in 47% Ausbeute (1.46 g). IR (KBr): $\nu(\text{Si-H})$ 2105 cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6): δ 1.00 (sept, 4H, CH-CH₃); 1.03 (d, 24H, CH₃); 3.65 (s, 2H, Si-H); 4.65 (s, 4H, CH).

3.3. 1,4-Bis(di-tert-butylsilyl)-1,4-dihydropyrazin 6

Nach Herstellung entsprechend **5** wurde bei 125°C im Hochvakuum destilliert, die zitronengelbe Hauptfraktion erstarrt in der Vorlage und liefert das luftempfindliche Produkt in 60% Ausbeute. Smp. 38°C. IR (KBr): $\nu(\text{Si-H})$ 2105 cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6): δ 1.10 (s, 36H, CH₃); 3.59 (s, 2H, Si-H); 4.72 (s, 4H, CH).

3.4. 1,4-Bis(triisopropylsilyl)-1,4-dihydropyrazin

3b wurde entsprechend der Literaturvorschrift hergestellt [14].

3.5. Geräte

NMR: Bruker WP 60 und AM 250. IR: Perkin-Elmer 684. ESR: Bruker ESP 300. Das Radikalkation $2^{+\cdot}$ wurde nach bekanntem Verfahren [25] mit AlCl_3 in CH_2Cl_2 erzeugt, war jedoch auch noch bei tiefen Temperaturen gegenüber Substitution von $^+\text{Si}(\text{tert-Bu})\text{Me}_2$ durch H^+ instabil. Cyclische Voltammetrie: PAR Potentiostat 273, Glaskohlenstoff-Meßelektrode, Platin-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzsystem; Ferrocen zur internen Eichung.

3.6. Strukturanalyse

Die Gewinnung von für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristallen von **2** erfolgte aus Hexan-Lösung. Geeignete Kristalle wurden unter Nujol ausgesucht und in Glaskapillaren eingeschmolzen.

Alle röntgenographischen Messungen erfolgten bei etwa -100°C an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ mit Mo-K α -Strahlung (Graphitmonochromator). Die optimierten Winkelwerte 2θ , ω und χ von 32 ausgesuchten Reflexen ($20^\circ < \theta < 30^\circ$) und deren Verfeinerung lieferten die Gitterkonstanten. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit ω -Abtastung (Wyckoff-Scan) über einen Bereich von 2° und einer Abtastgeschwindigkeit, die in Abhängigkeit von der Intensität zwischen 2° und $29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ variierte. Die Umrechnung der Intensitäten in relative Strukturformfaktoren ist nach Standardmethoden durchgeführt worden. Die Atomformfaktoren sind Standardquellen entnommen [27]; zusätzliche Korrekturen waren nicht erforderlich. Sämtliche kristallographische Berechnungen erfolgten auf einem Rechner VAX Station 3200 mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS [19].

Dank

Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 W. Kaim, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 201; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 171.
- 2 W. Kaim, *Rev. Chem. Intermed.*, 8 (1987) 247.
- 3 (a) J.R. Bolton, A. Carrington und J. dos Santos-Veiga, *Mol. Phys.*, 5 (1962) 465; (b) B.L. Barton und G.K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 1455.
- 4 A. Schulz, W. Kaim und H.-D. Hausen, *J. Chem. Soc., Farad. Trans., 1*, 84 (1988) 3207.

- 5 H.-D. Hausen, A. Schulz und W. Kaim, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 2059.
- 6 W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 707.
- 7 W. Kaim und W. Lubitz, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 915; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 892; *Angew. Chem., Suppl.*, (1983) 1209.
- 8 W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1712.
- 9 W. Kaim, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 910.
- 10 R. Gross und W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 498.
- 11 W. Kaim, T. Roth, B. Olbrich-Deussner, R. Gross-Lannert, J. Jordanov und E.K.H. Roth, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 5693.
- 12 R.R. Schmidt, M. Dimmler und P. Hemmerich, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2395.
- 13 H.-D. Hausen, O. Mundt und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 321.
- 14 J. Baumgarten, C. Bessenbacher, W. Kaim und T. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 2126, 5017.
- 15 W. Kaim, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 109 (1984) 277. Vgl. auch D.J. Raber und W. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4146.
- 16 L.H. Hall, M.L. Bowers und C.N. Durfor, *Biochemistry*, 26 (1987) 7401, und dort zitierte Literatur.
- 17 (a) P. Hemmerich, V. Veeger und H.C.S. Wood, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 699; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 671; (b) P. Hemmerich, V. Massey, H. Michel und C. Schug, *Struct. Bonding*, 48 (1982) 93.
- 18 C.T. Walsh, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 148; *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 216.
- 19 Siemens Analytical X-Ray Instruments, SHELXTL PLUS, Release 3.4, January, 1989.
- 20 Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56965, und des Literaturzitats angefordert werden.
- 21 (a) W.W. Smith, R.M. Burnett, G.D. Darling und M.L. Ludwig, *J. Mol. Biol.*, 117 (1977) 195; (b) F. Müller (ed.), *Chemistry and Biochemistry of Flavoenzymes*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1992.
- 22 H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle und H. Oberhammer, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 193; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 187.
- 23 H. Bock und U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 295.
- 24 A. Lichtblau, H.-D. Hausen und W. Kaim, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 25 H. Bock, W. Kaim, A. Semkow und H. Nöth, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 308; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 286; *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4421.
- 26 (a) H. tom Dieck, B. Bruder und K.D. Franz, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 136; (b) C. Bessenbacher und W. Kaim, *Z. Naturforsch.*, 44b (1989) 511.
- 27 *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV*, Kynoch Press, Birmingham, UK, 1974.