

Journal of Organometallic Chemistry, 296 (1985) 321–337
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

ZUR STRUKTURELLEN FLEXIBILITÄT DER “ANTIAROMATISCHEN” 1,4-DIHYDROPIRAZINE. KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUREN METALLORGANISCHER DERIVATE *

H.D. HAUSEN*, O. MUNDT

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

und W. KAIM

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (BR Deutschland)

(Eingegangen den 13. Mai 1985)

Summary

Molecular and crystal structures of the cyclic conjugated $8-\pi$ -electron systems 1,4-bis(trimethylgermyl)- and 1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazine (I and II) and of 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazine (III) have been determined by X-ray crystallography at low temperatures. Whereas the first two species exhibit virtually planar six-membered ring conformations and very little pyramidalization at the nitrogen centers, the sterically more crowded tetramethyl derivative III has a pronounced boat conformation with a dihedral angle of about 140° between the ring halves. These structural results are in excellent agreement with theoretical calculations as well as spectroscopic data and illustrate the exceptional structural flexibility of the “antiaromatic” 1,4-dihydropyrazine system.

Zusammenfassung

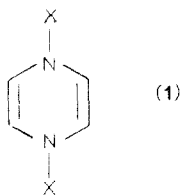
Kristall- und Molekülstrukturen der cyclisch konjugierten $8-\pi$ -Elektronensysteme 1,4-Bis(trimethylgermyl)- und 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin (I und II) sowie des 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazins (III) wurden durch Röntgenstrukturanalysen bei tiefen Temperaturen bestimmt. Während die beiden ersten Moleküle nahezu planare Sechsring-Konformation aufweisen und nur sehr geringe Pyramidalisierung der Stickstoffatome zeigen, besitzt die sterisch stärker gehinderte Tetramethyl-Verbindung III eine ausgeprägte Wannenkonformation mit einem Diederwinkel von etwa 140° zwischen den Ringhälften. Diese strukturellen Resultate stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen und spektroskopischen Ergebnissen; sie demonstrieren die

* Herrn Professor Klaus Krogmann zu seinem 60. Geburtstag am 19. Oktober 1985 gewidmet.

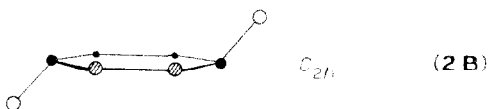
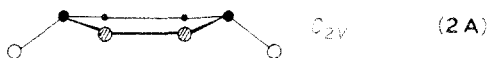
ausserordentlich hohe strukturelle Flexibilität des "antiaromatischen" 1,4-Dihydropyrazin-Systems.

Einleitung

Die 1,4-Dihydropyrazine (**1**) stellen aus mehreren Gründen eine aussergewöhnliche Verbindungsklasse dar [1,2]:

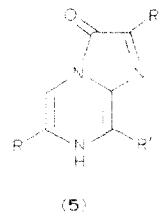
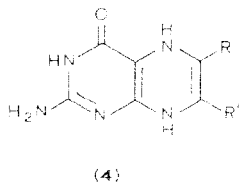
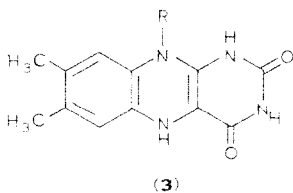


Die Verfügbarkeit von 8π -Elektronen durch zwei C=C-Doppelbindungen und zwei freie Stickstoff-Elektronenpaare in potentiell cyclischer Konjugation macht **1** zu einem heteroatommodifizierten Anti-Hückel-System ($4n-\pi$ -Elektronen) [3] wobei allerdings die Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Hückel-Modells, d.h. Planarität, erfüllt sein muss. Tatsächlich ist die Stammverbindung (**1**, X = H) bislang weder isoliert noch als Zwischenstufe direkt nachgewiesen worden; MNDO-Berechnungen [4] haben im Energieminimum eine schwach ausgeprägte C_2 -Wannenkonformation (**2A**) ergeben, welche offenbar auf Grund eingeschränkter Torsionsbeweglichkeit in einem sechsgliedrigen Ring eine gewisse destabilisierende 8π -Elektronen-Wechselwirkung erzwingt. Nur wenig energiereicher erwies sich dieser Rechnung zufolge die C_{2h} -Konformation (**2B**), d.h. eine ebene Ringstruktur mit Inversionssymmetrie; generell lieferte diese MNDO-Rechnung [4] eine sehr flache Energie-Hyperfläche in bezug auf die Ringplanarität.



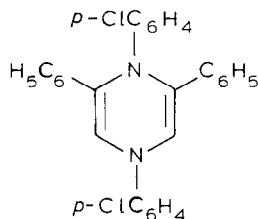
Für ebenes 1,4-Dihydropyrazin hat Streitwieser [5] ein hochliegendes ("antibindendes") besetztes Molekülorbital vorhergesagt. Dies bedeutet, dass planare Systeme (**1**) sehr elektronenreich und daher leicht zu oxidieren sein sollten.

Schliesslich ist das 1,4-Dihydropyrazin-Ringsystem (**1**) Bestandteil wichtiger Naturstoffe wie etwa der 1,5-Dihydroflavine (**3**) [6-8], der 5,8-Dihydropteridine (**4**) [9,10] und bestimmter Luciferine (**5**) [11].



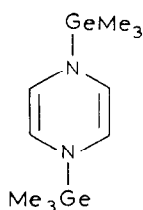
Während es sich bei den Flavinen und Pteridinen um essentielle biochemische Redoxsysteme handelt [6–10], vermögen die relativ beständigen Verbindungen **5** wie auch **3** Sauerstoff im Triplett-Grundzustand zu aktivieren, was sich unter anderem in biolumineszierendem Verhalten manifestiert [11,12].

Stabile monocyclische 1,4-Dihydropyrazine sind bisher einerseits in Form hochsubstituierter organischer Derivate bekannt [13,14]. Für **6** [14] z.B. wurde eine sehr stark von der Planarität abweichende Konformation gefunden [15], in der cyclische 8- π -Elektronen-Konjugation und damit antiaromatische Destabilisierung nicht möglich sind.

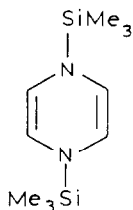


(6)

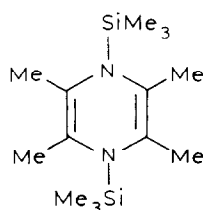
Andererseits existieren aber auch 1,4-Dihydropyrazine ohne Substituenten an den Ring-Kohlenstoffatomen: Während die von Gottlieb und Pfeleiderer [16] synthetisierten *N*-Acyl-Verbindungen (**1**, X = COR, CONR₂) wie auch Thiophosphoryl-Derivate (**1**, X = P(S)R₂) [17] durch Delokalisation des π -Elektronenüberschusses aus dem Sechsring hinaus stabilisiert sind, zeigen die farbigen metallorganischen Vertreter I und II [18,19] ein Verhalten, welches den theoretischen Voraussagen [5] für planares 1,4-Dihydropyrazin nahekommt. Man beobachtet für I und II sowohl paramagnetischen Ringstrom im ¹H-NMR-Spektrum [2,20] als auch extrem niedrige Ionisationspotentiale [19]; die Verbindungen sind überdies äusserst oxidationsempfindlich und neigen an Luft zur Selbstentzündung.



(I)



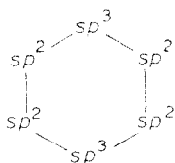
(II)



(III)

Überraschenderweise zeigen jedoch die methylsubstituierten 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazine mit zunehmendem Substitutionsgrad geringere Ausprägung dieses ungewöhnlichen chemischen und spektroskopischen Verhaltens [2,19,20]; das farblose Tetramethyl-Derivat III etwa ist entgegen dem induktiven Effekt von 4 Methylgruppen weniger elektronenreich als die gelbe Verbindung II, ausserdem ist III deutlich luftbeständiger. Es war vermutet worden [2], dass diese Abschwächung der für ungestörte 1,4-Dihydropyrazine zu erwartenden Eigenschaften auf einer weniger effektiven 8- π -Elektronen-Konjugation infolge räumlicher

Wechselwirkungen beruhen könnte: sowohl durch Pyramidalisierung an den Stickstoff-Zentren als auch durch Abwinkelung des Ringsystems sollte sich diese cyclische Wechselwirkung der $8-\pi$ -Elektronen rasch reduzieren. Da als zusätzliches strukturbestimmendes Prinzip die Tendenz zur Planarisierung am Silyl- oder Germeryl-substituierten Amin-Stickstoff [21] zu berücksichtigen ist und Systeme des Typs 7 generell recht unterschiedliche, ebene [22] wie auch deutlich abgewinkelte Ringkonformationen einnehmen können [15,23-25], haben wir für die metallorganischen 1,4-Dihydropyrazine I-III Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.



Strukturbestimmungen und -beschreibungen

1,4-Bis(trimethylgermyl)-1,4-dihydropyrazin (I), 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin (II) und 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin (III) wurden durch reduktive Metallierung entsprechender Pyrazine dargestellt [18,19].

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhielt man durch langsame Sublimation bei 0,5 Torr und $40-60^{\circ}\text{C}$ Badtemperatur.

Wegen ihrer extremen Luftempfindlichkeit wurden sie unter Argonatmosphäre ausgesucht und in Glaskapillaren eingeschmolzen.

Sämtliche röntgenographischen Messungen erfolgten bei etwa -110°C an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Gitterkonstanten wurden aus den optimierten Winkelwerten 2θ , ω und χ von jeweils 25 ausgesuchten Reflexen ($30^{\circ} < 2\theta < 40^{\circ}$ für I, $25^{\circ} < 2\theta < 35^{\circ}$ für II und III) ermittelt und verfeinert.

Die Kristalldaten sowie Angaben zur Messung der Intensitäten sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit ω -Abtastung über einen Bereich von 2° und einer Abtastgeschwindigkeit, die in Abhängigkeit von der Intensität zwischen 2° und $30^{\circ}/\text{min}$ variierte. Die gemessenen Intensitäten wurden nach Standardmethoden in relative Strukturformfaktoren umgerechnet. Auf Absorptionskorrekturen konnte verzichtet werden.

Bei I gelang die Strukturbestimmung mit Hilfe der Patterson-Methode, welcher die Lage der Germanium-Atome entnommen werden konnte.

Nachfolgende Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen ergaben die Lagen der übrigen Nichtwasserstoffatome. Die zunächst berechneten Positionen der Wasserstoffatome ließen sich durch Differenz-Fourier-Synthesen bestätigen.

II kristallisiert isostrukturell zu I. Ausgehend von den für I erhaltenen Ortsparametern gelang daher auch die Verfeinerung der Struktur II. Sämtliche Atome dieser Strukturen besetzen die allgemeine vierzählige Lage der Raumgruppe.

Bei III gelang die Lösung des Phasenproblems durch direkte Methoden mit Hilfe des Programms MULTAN [27], welches die Lagen sämtlicher Nichtwasserstoff-

TABELLE 1
KRISTALLDATEN UND ANGABEN ZUR INTENSITÄTSMESSUNG

	I	II	III
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe [26]	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a (pm)	653.7(1)	651.5(2)	939.7(2)
b (pm)	1039.8(2)	1041.2(3)	1440.2(4)
c (pm)	1048.2(2)	1028.0(2)	1453.3(4)
α (°)	90.0	90.0	89.15(2)
β (°)	96.20(1)	97.39(2)	72.81(2)
γ (°)	90.0	90.0	74.14(2)
V (pm ³ × 10 ⁻⁶)	708.3(2)	691.5(3)	1802.82(8)
M (g mol ⁻¹)	315.48	226.47	282.58
Z	2	2	4
$d_{\text{ront.}}$ (g/cm ³)	1.48	1.09	1.04
μ (Mo- K_{α}) (cm ⁻¹)	29.6	2.4	2.0
Kristallgrösse (cm)	0.04 × 0.04 × 0.03	0.04 × 0.03 × 0.02	0.05 × 0.03 × 0.03
Messbereich (°)	2.5 < 2 θ < 60	2.5 < 2 θ < 55	2.5 < 2 θ < 45
N_m^a	2064	1587	5926
N_o^a	1592	1358	4509
R_1^b	0.041	0.041	0.054
R_2^b	0.036	0.033	0.04

^a N_m Zahl der gemessenen unabhängigen Reflexe; N_o Zahl der beobachteten Reflexe. Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet gewertet. $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$. ^b $R_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$.

atome lieferte. Die Koordinaten der Wasserstoffatome konnten im Laufe der Verfeinerung aus Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden.

Alle Verfeinerungen erfolgten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zunächst mit isotropen, für die Nichtwasserstoffatome später mit anisotropen Temperaturfaktoren. Die F_o -Werte waren dabei mit Gewichten versehen, für deren Berechnung die Standardabweichungen aufgrund der statistischen Fehler der Messung dienten. Bei II blieben die Wasserstoffatome von der Verfeinerung ausgeschlossen, bei Strukturfaktorrechnungen erhielten sie den Temperaturparameter des zugehörigen C-Atoms. Bei I und III waren sie in die isotrope Verfeinerung einbezogen.

Soweit nicht anders angegeben, wurden die Rechnungen mit dem Programmsystem X-Ray [28] auf der Rechenanlage CDC 6600/CYBER 174 des Universitätsrechenzentrums und dem Programmsystem XTL [29] auf dem Rechner NOVA 1200 ausgeführt.

Der Berechnung der Atomformfaktoren lagen die Werte von Cromer und Mann [30] zugrunde.

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 2–4 aufgelistet*.

Die verwendeten Atomsymbole können den Figuren 1 und 2 entnommen werden. Figur 3 zeigt Ausschnitte aus den Kristallstrukturen.

(Fortsetzung s.S. 330)

* Die Listen der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sowie der anisotropen Temperaturparameter können vom Autor (H.-D.H.) angefordert werden.

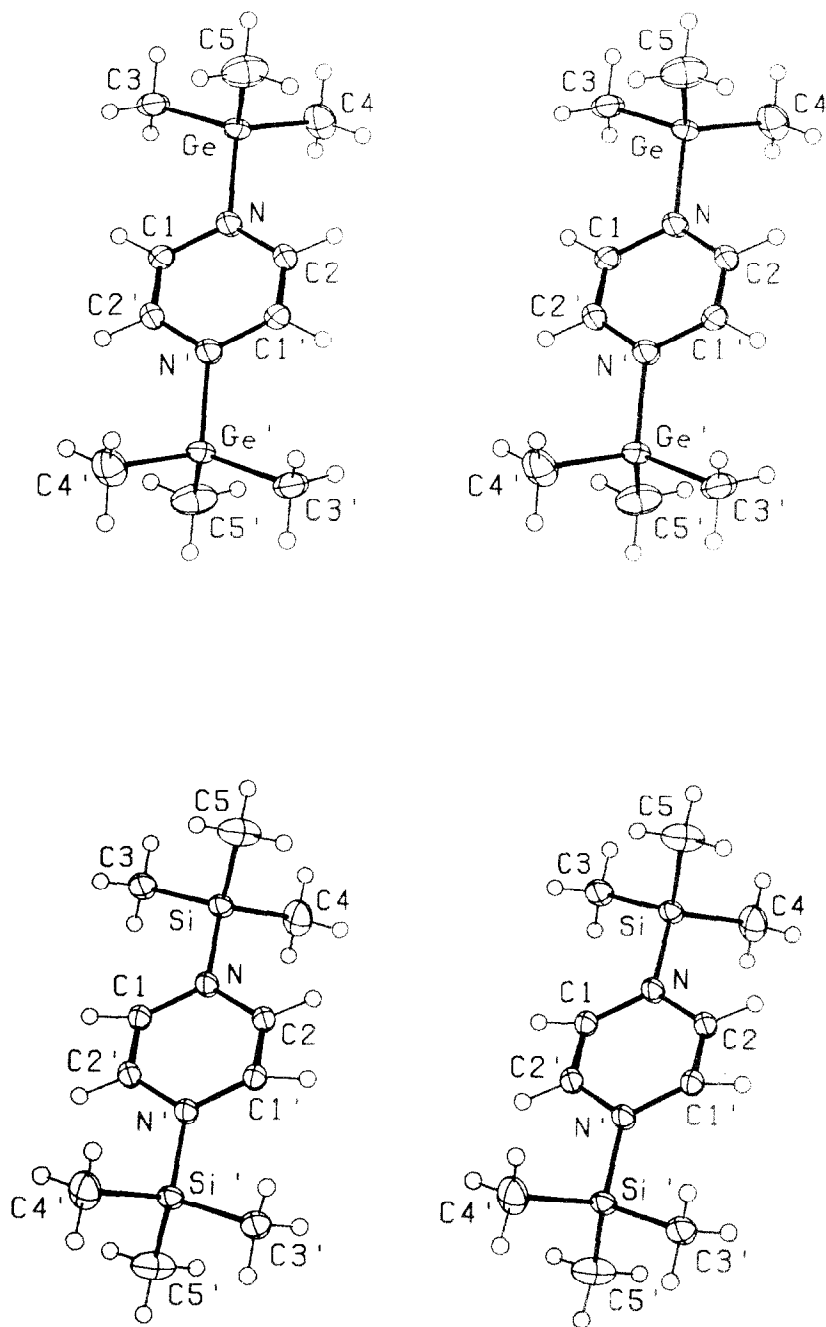


Fig. 1. Molekülstrukturen von I und II. Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde, wie auch in Fig. 2, das Programm ORTEP [31] verwendet.

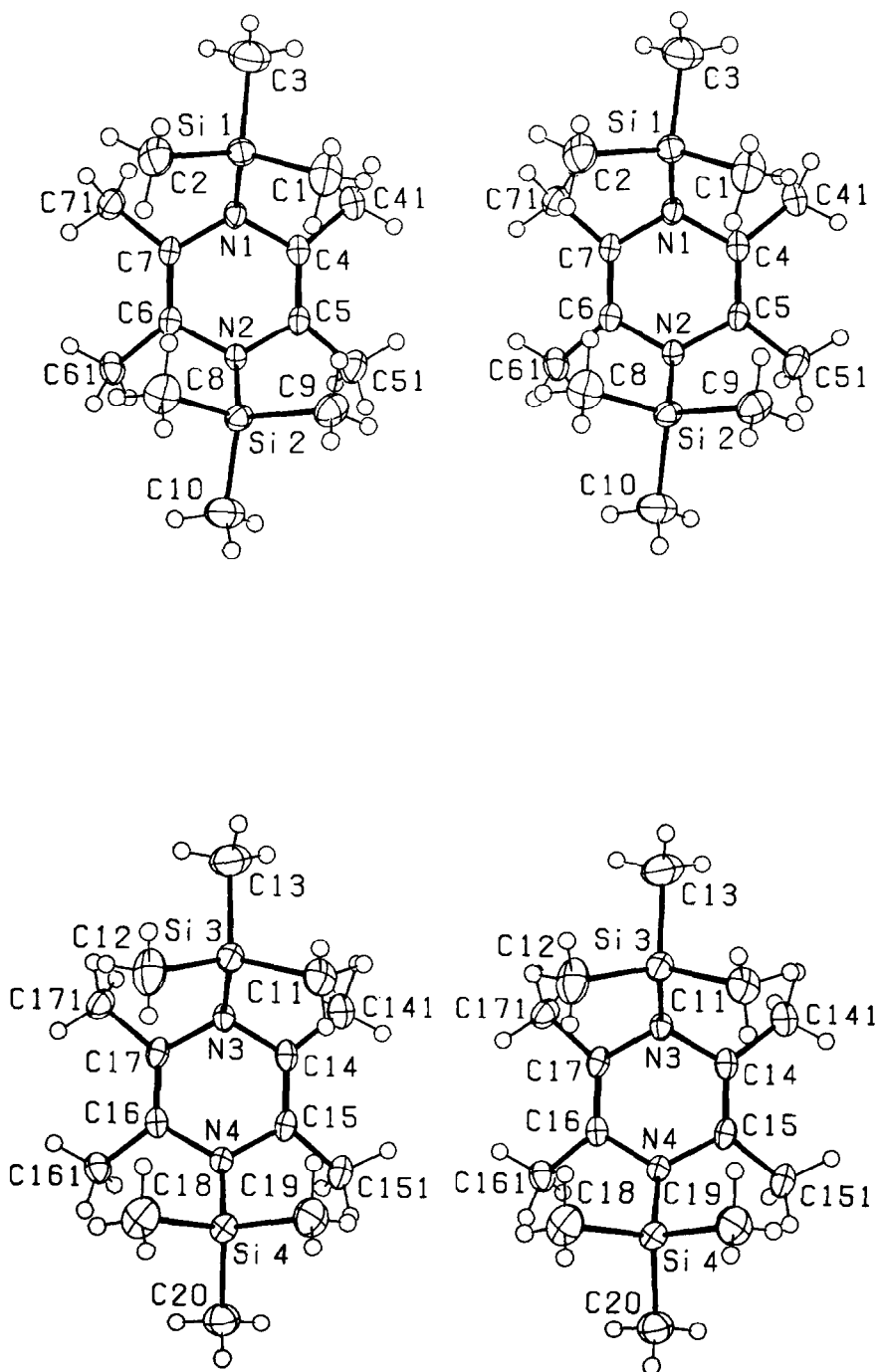


Fig. 2. Strukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von III.

TABELLE 2

ORTSPARAMETER ($\times 10^4$) UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DER NICHTWASSERSTOFFATOME (Der Parameter U des isotropen Temperaturfaktors $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ ist in Einheiten von pm^2 angegeben. In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen)

	Atom	x/a	y/b	z/c	U
I	Ge	1246(<1)	2091(<1)	2253(<1)	234(2)
	N	705(5)	682(3)	1178(3)	295(13)
	C(1)	2003(5)	340(4)	232(4)	269(15)
	C(2)	-1364(6)	308(4)	822(4)	295(16)
	C(3)	4209(6)	2325(4)	2504(4)	356(18)
	C(4)	95(7)	1684(5)	3810(4)	402(19)
	C(5)	-63(7)	3591(5)	1463(5)	481(22)
II	Si	1200(<1)	2104(<1)	2223(<1)	232(3)
	N	636(2)	891(1)	1059(1)	269(8)
	C(1)	1984(2)	427(1)	190(1)	248(9)
	C(2)	-1405(2)	398(2)	767(1)	273(9)
	C(3)	4043(3)	2357(2)	2487(2)	352(11)
	C(4)	230(3)	1588(2)	3766(2)	407(12)
	C(5)	-104(3)	3629(2)	1661(2)	469(14)
III	Si(1)	7542(<1)	8157(<1)	8530(<1)	251(5)
	Si(2)	12900(<1)	6252(<1)	7188(<1)	253(5)
	Si(3)	7961(<1)	3697(<1)	8304(<1)	252(5)
	Si(4)	13362(<1)	1683(<1)	6901(<1)	248(5)
	N(1)	8705(3)	7967(1)	7328(1)	208(12)
	N(2)	11667(3)	6946(1)	6588(2)	211(12)
	N(3)	8627(3)	2486(1)	7861(1)	207(12)
	N(4)	11576(3)	1433(2)	7096(1)	213(12)
	C(1)	8565(4)	8602(2)	9268(2)	393(19)
	C(2)	7190(4)	6998(2)	8985(2)	408(19)
	C(3)	5628(4)	9054(2)	8671(2)	486(22)
	C(4)	9832(3)	8499(2)	6973(2)	227(15)
	C(41)	9176(3)	9571(2)	6961(2)	287(16)
	C(5)	11311(3)	7989(2)	6606(2)	215(15)
	C(51)	12646(4)	8381(2)	6098(2)	333(18)
	C(6)	10507(3)	6593(2)	6359(2)	216(15)
	C(61)	11128(3)	5729(2)	5640(2)	297(17)
	C(7)	9039(3)	7099(2)	6727(2)	214(14)
	C(71)	7667(3)	6926(2)	6496(2)	293(16)
	C(8)	11922(4)	5401(2)	7931(2)	403(19)
C(9)	13281(4)	7058(2)	8025(2)	390(19)	
C(10)	14772(4)	5527(2)	6330(2)	427(20)	
C(11)	8657(4)	4438(2)	7303(2)	332(17)	
C(12)	8771(4)	3863(2)	9297(2)	428(20)	
C(13)	5799(4)	4117(2)	8765(2)	454(21)	
C(14)	9181(3)	2232(2)	6833(2)	230(15)	
C(141)	7965(4)	2469(2)	6322(2)	328(17)	
C(15)	10650(3)	1714(2)	6449(2)	215(15)	
C(151)	11395(4)	1293(2)	5424(2)	306(17)	
C(16)	10715(3)	1196(2)	8022(2)	211(14)	
C(161)	11517(3)	288(2)	8400(2)	274(16)	
C(17)	9258(3)	1719(2)	8399(2)	214(14)	
C(171)	8090(4)	1529(2)	9292(2)	317(17)	
C(18)	13558(4)	2041(2)	8076(2)	422(20)	
C(19)	13422(4)	2725(2)	6128(2)	425(20)	
C(20)	15015(4)	610(2)	6308(2)	403(19)	

TABELLE 3

ORTSPARAMETER ($\times 10^{-3}$) UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN (für I und III) DER WASSERSTOFFATOME (Abgesehen von der letzten Ziffer entsprechen die Indizes der Wasserstoffatome denjenigen der zugehörigen Kohlenstoffatome)

	Atom	x/a	y/b	z/c	U
<i>I</i>	H(1)	351(5)	60(3)	38(3)	397(90)
	H(2)	-242(5)	54(4)	143(4)	376(112)
	H(31)	488(6)	154(5)	291(5)	782(105)
	H(32)	475(6)	249(4)	166(4)	569(112)
	H(33)	450(5)	308(4)	308(4)	582(119)
	H(41)	-142(9)	154(6)	363(6)	987(180)
	H(42)	76(8)	85(5)	421(5)	475(164)
	H(43)	39(7)	244(5)	439(5)	685(155)
	H(51)	49(9)	376(6)	62(6)	934(187)
	H(52)	-158(9)	345(6)	131(6)	832(154)
H(53)	23(7)	435(4)	204(5)	510(119)	
<i>II</i>	H(1)	345	74	30	
	H(2)	-247	69	132	
	H(31)	475	154	281	
	H(32)	453	262	164	
	H(33)	437	305	315	
	H(41)	-130	145	360	
	H(42)	93	77	409	
	H(43)	55	228	443	
	H(51)	38	390	82	
	H(52)	-164	349	152	
H(53)	22	432	233		
<i>III</i>	H(11)	810(5)	866(3)	987(3)	983(100)
	H(12)	949(4)	803(3)	923(3)	876(101)
	H(13)	890(4)	907(2)	902(3)	801(101)
	H(21)	818(4)	646(2)	886(2)	643(101)
	H(22)	672(3)	706(2)	968(2)	568(101)
	H(23)	650(4)	677(2)	871(2)	754(100)
	H(31)	514(4)	881(2)	826(2)	789(101)
	H(32)	504(4)	911(2)	929(3)	804(100)
	H(33)	570(4)	969(2)	854(2)	687(101)
	H(81)	1260(4)	501(2)	832(2)	606(108)
	H(82)	1096(4)	575(2)	840(2)	659(101)
	H(83)	1172(4)	500(2)	754(2)	740(101)
	H(91)	1232(3)	742(2)	847(2)	433(101)
	H(92)	1384(3)	665(2)	844(2)	537(101)
	H(93)	1386(3)	744(2)	767(2)	525(101)
	H(101)	1522(4)	590(2)	592(2)	780(101)
	H(102)	1549(4)	520(2)	670(2)	612(101)
	H(103)	1461(3)	504(2)	594(2)	574(101)
	H(411)	852(4)	989(2)	761(3)	534(94)
	H(412)	992(4)	991(2)	681(3)	596(104)
	H(413)	854(4)	972(2)	655(2)	442(88)
	H(511)	1356(4)	806(2)	631(2)	731(117)
	H(512)	1240(4)	909(2)	618(2)	550(102)
	H(513)	1292(4)	824(2)	543(2)	616(104)
	H(611)	1175(3)	514(2)	590(2)	450(87)
	H(612)	1186(4)	582(2)	509(2)	522(94)
	H(613)	1038(4)	549(2)	549(3)	656(116)

(fortgesetzt)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Atom	x/a	y/b	z/c	U
H(711)	704(4)	748(2)	638(2)	528(94)
H(712)	697(4)	672(2)	707(2)	610(103)
H(713)	796(3)	635(2)	690(2)	715(114)
H(111)	843(4)	508(2)	758(2)	692(101)
H(112)	970(4)	422(2)	701(2)	696(101)
H(113)	815(4)	443(2)	679(2)	597(101)
H(121)	977(4)	375(2)	912(2)	781(101)
H(122)	831(4)	457(2)	961(2)	726(101)
H(123)	848(4)	350(2)	978(2)	684(101)
H(131)	548(3)	380(2)	935(2)	589(101)
H(132)	543(4)	484(3)	897(3)	849(101)
H(133)	539(4)	402(2)	830(2)	746(101)
H(181)	1364(5)	159(3)	848(3)	978(101)
H(182)	1445(4)	230(2)	796(2)	784(101)
H(183)	1268(4)	263(3)	838(3)	863(100)
H(191)	1425(4)	298(2)	619(2)	782(101)
H(192)	1337(4)	262(3)	561(3)	888(102)
H(193)	1247(4)	333(2)	645(2)	748(101)
H(201)	1491(4)	45(2)	573(2)	714(101)
H(202)	1599(4)	76(2)	622(2)	592(101)
H(203)	1495(4)	9(2)	674(2)	688(100)
H(1411)	722(4)	323(3)	650(2)	525(96)
H(1412)	835(3)	242(2)	567(2)	443(85)
H(1413)	731(4)	213(2)	646(2)	557(97)
H(1511)	1147(4)	61(2)	540(2)	740(115)
H(1512)	1250(4)	138(2)	517(2)	663(108)
H(1513)	1085(3)	162(2)	495(2)	480(91)
H(1611)	1098(3)	20(2)	905(2)	383(78)
H(1612)	1259(3)	26(2)	839(2)	415(86)
H(1613)	1158(3)	-26(2)	799(2)	470(93)
H(1711)	723(4)	134(2)	916(2)	460(93)
H(1712)	866(4)	111(2)	965(2)	580(100)
H(1713)	745(4)	211(3)	967(2)	532(95)

Für die Diskussion der Molekülgeometrien bzw. der Ringkonformationen ist noch die Definition ausgezeichneter Ebenen und die Angabe der Winkel α (nur bei



Wannenkonformation) und β erforderlich. Von weiterem Interesse für die Diskussion ist schliesslich noch die Winkelsumme Σ am dreifach koordinierten Stickstoff-Zentrum. Diese Daten sind in Tab. 5 erfasst.

Die Projektionen senkrecht zu den "Ringebenen" (Seitenansicht) in Fig. 4 zeigen die Ringkonformationen.

Diskussion

Die Unterschiede zwischen den an den Ring-Kohlenstoffatomen unsubstituierten 1,4-Dihydropyrazinen I und II einerseits und dem Tetramethylderivat III andererseits

TABELLE 4
 BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°)

		I (M = Ge)	II (M = Si)	
<i>I und II</i>	M–C(3)	194.2(5)	185.6(5)	
	M–C(4)	191.7(9)	186.1(9)	
	M–C(5)	192.3(7)	185.5(5)	
	M–N	185.9(4)	174.5(5)	
	N–C(1)	141.8(9)	141.6(9)	
	N–C(2)	141.8(7)	142.1(5)	
	C(1)–C(2)	132.2(7)	132.4(5)	
	C(3)–M–C(4)	112.9(2)	110.9(1)	
	C(4)–M–C(5)	110.4(2)	108.6(1)	
	C(5)–M–C(3)	110.4(2)	109.4(1)	
	C(3)–M–N	107.6(2)	108.8(1)	
	C(4)–M–N	106.0(2)	108.1(1)	
	C(5)–M–N	109.4(2)	110.9(1)	
	M–N–C(1)	122.2(3)	125.9(1)	
	M–N–C(2)	119.3(3)	121.0(1)	
	C(1)–N–C(2)	111.9(3)	112.5(1)	
	N–C(1)–C(2')	123.6(3)	123.4(1)	
	N–C(2)–C(1')	124.5(4)	124.1(1)	
	<i>III</i>	Si(1)–C(1)	185.9(16)	
		Si(1)–C(2)	186.3(14)	
Si(1)–C(3)		186.2(25)		
Si(1)–N(1)		174.4(22)		
N(1)–C(4)		144.4(15)		
N(1)–C(7)		144.2(17)		
C(4)–C(41)		150.0(13)		
C(4)–C(5)		133.1(20)		
C(5)–C(51)		150.5(17)		
C(5)–N(2)		144.5(8)		
Si(2)–N(2)		174.4(20)		
Si(2)–C(8)		187.2(21)		
Si(2)–C(9)		186.7(17)		
Si(2)–C(10)		186.0(27)		
C(6)–N(2)		144.2(10)		
C(6)–C(61)		150.3(22)		
C(6)–C(7)		132.2(20)		
C(7)–C(71)		150.7(9)		
Si(3)–C(11)		185.9(21)		
Si(3)–C(12)		186.5(13)		
Si(3)–C(13)		186.5(20)		
Si(3)–N(3)		174.6(19)		
N(3)–C(14)		144.5(14)		
N(3)–C(17)		143.9(17)		
C(14)–C(141)		150.2(14)		
C(14)–C(15)		132.9(21)		
C(15)–C(151)		150.2(19)		
C(15)–N(4)		144.4(14)		
Si(4)–N(4)		175.4(9)		
Si(4)–C(18)		186.5(11)		
Si(4)–C(19)		186.4(18)		
Si(4)–C(20)		186.6(27)		
C(16)–N(4)		144.2(17)		

TABELLE 4 (Fortsetzung)

	C(16)-C(161)	150.5(18)	
	C(16)-C(17)	132.2(21)	
	C(17)-C(171)	150.1(20)	
C(1)-Si(1)-C(2)	108.7(2)	C(5)-N(2)-C(6)	112.5(2)
C(2)-Si(1)-C(3)	108.3(2)	Si(2)-N(2)-C(5)	122.6(2)
C(1)-Si(1)-C(3)	109.4(2)	Si(2)-N(2)-C(6)	121.2(2)
C(1)-Si(1)-N(1)	109.0(1)	C(8)-Si(2)-N(2)	109.1(1)
C(2)-Si(1)-N(1)	109.9(1)	C(9)-Si(2)-N(2)	109.6(1)
C(3)-Si(1)-N(1)	111.6(1)	C(10)-Si(2)-N(2)	111.8(1)
Si(1)-N(1)-C(4)	120.2(2)	C(8)-Si(2)-C(9)	107.8(2)
Si(1)-N(1)-C(7)	124.0(2)	C(9)-Si(2)-C(10)	109.6(2)
C(4)-N(1)-C(7)	112.4(2)	C(8)-Si(2)-C(10)	108.9(1)
N(1)-C(4)-C(41)	115.5(2)	N(2)-C(6)-C(61)	115.3(2)
C(5)-C(4)-C(41)	126.7(3)	N(2)-C(6)-C(7)	117.7(2)
N(1)-C(4)-C(5)	117.4(2)	C(7)-C(6)-C(61)	126.7(3)
C(4)-C(5)-C(51)	126.4(2)	C(6)-C(7)-C(71)	126.4(3)
N(2)-C(5)-C(51)	115.6(2)	C(6)-C(7)-N(1)	117.9(3)
N(2)-C(5)-C(4)	117.6(3)	N(1)-C(7)-C(71)	115.3(2)
C(11)-Si(3)-C(12)	108.7(2)	C(15)-N(4)-C(16)	113.1(2)
C(12)-Si(3)-C(13)	109.2(2)	Si(4)-N(4)-C(15)	122.2(2)
C(11)-Si(3)-C(13)	109.2(1)	Si(4)-N(4)-C(16)	122.4(2)
C(11)-Si(3)-N(3)	108.1(1)	C(18)-Si(4)-N(4)	109.7(1)
C(12)-Si(3)-N(3)	110.0(1)	C(19)-Si(4)-N(4)	109.2(1)
C(13)-Si(3)-N(3)	111.6(1)	C(20)-Si(4)-N(4)	111.2(1)
Si(3)-N(3)-C(14)	120.5(2)	C(18)-Si(4)-C(19)	107.7(2)
Si(3)-N(3)-C(17)	122.3(2)	C(19)-Si(4)-C(20)	109.7(1)
C(14)-N(3)-C(17)	112.4(2)	C(18)-Si(4)-C(20)	109.3(2)
N(3)-C(14)-C(141)	115.6(2)	N(4)-C(16)-C(161)	115.5(2)
C(15)-C(14)-C(141)	125.7(2)	N(4)-C(16)-C(17)	117.7(2)
N(3)-C(14)-C(15)	118.1(3)	C(17)-C(16)-C(161)	126.3(2)
C(14)-C(15)-C(151)	126.1(3)	C(16)-C(17)-C(171)	126.7(2)
N(4)-C(15)-C(151)	116.1(2)	C(16)-C(17)-N(3)	118.3(2)
N(4)-C(15)-C(14)	117.3(2)	N(3)-C(17)-C(171)	114.5(2)
H-C-Bindungslängen:	(I)	H-C[Methyl] 93.0 (81.5-103.8);	
	(III)	H-C[Ring] 87.5 (85.4 und 90.6) (pm)	
H-C-H-Bindungswinkel:	(I)	H-C[Methyl] 95.7 (84.9-104.9) (pm)	
	(III)	109.7 (92.7-122);	
N-C-H-Bindungswinkel:	(bei I)	107.7 (95.5-117.8) (°)	
C-C-H-Bindungswinkel:	(bei I)	116.3 (118.2 und 114.3) (°)	
		119.5 (117.7 und 121.3) (°)	

erweisen sich als unerwartet [2,19,20] gravierend: Während in I und II die sechsgliedrigen Ringe nahezu planar sind, besitzt III eine deutliche Wannenkonformation mit einem Diederwinkel von ca. 140° zwischen den Ringhälften. Diese ausserordentlich starke Strukturänderung bei Einführung von 4 Methylgruppen als zusätzliche Ringsubstituenten illustriert und bestätigt das aus MNDO-Rechnungen hervorgegangene Resultat einer sehr flachen Energiehyperfläche in bezug auf die Sechsring-Konformation [4].

Vor allem aber steht dieses Ergebnis in Kontrast zum Verhalten des aromatischen Benzol-Systems, welches auch bei sehr hohem Substitutionsgrad mit sperrigen Grup-

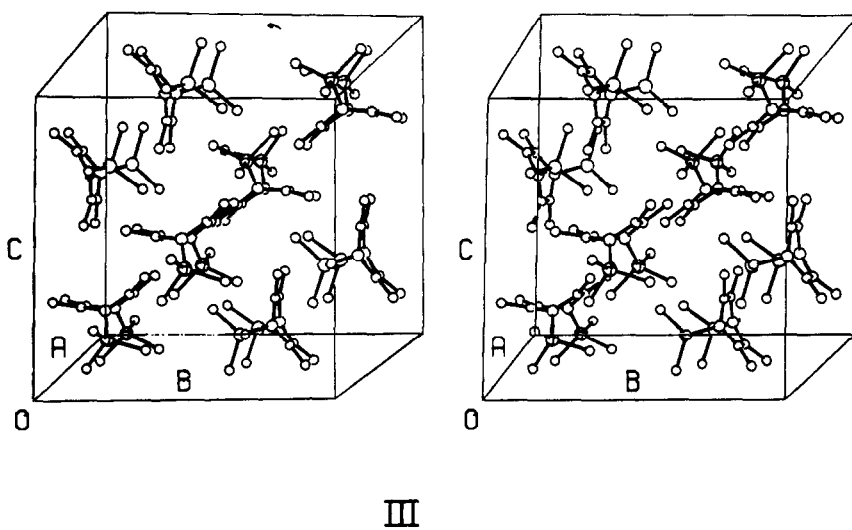
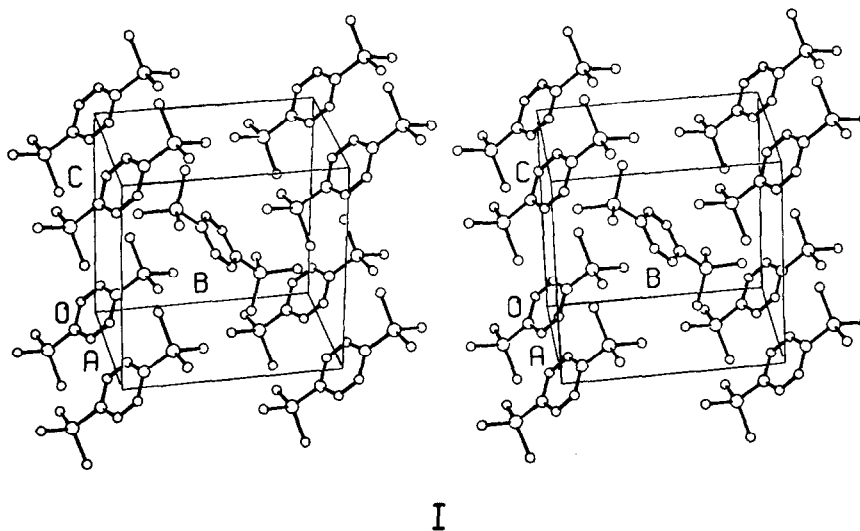


Fig. 3. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von I und III. Auf die Wiedergabe der zu I isostrukturellen Packung von II haben wir verzichtet.

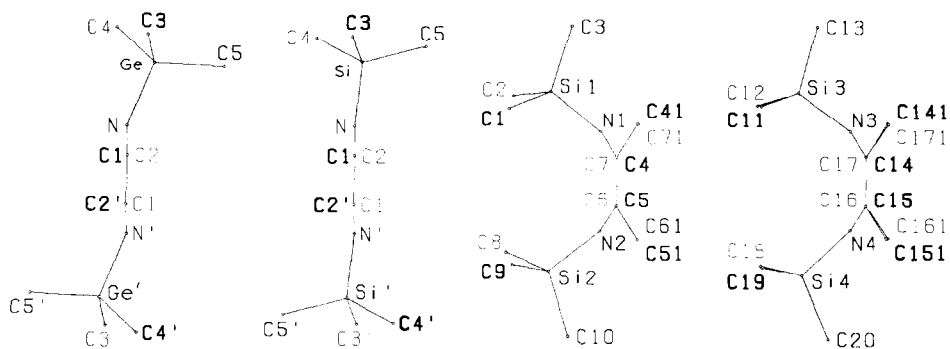


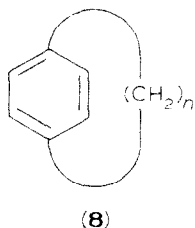
Fig. 4. Projektionen zur Darstellung der Ringkonformationen. Unterschiedliche Abstände der Atome vom Betrachter sind durch abgestufte Stärken bei der Beschriftung angedeutet.

TABELLE 5

DEFINIERT E EBENEN (in Klammern Abweichung der Atome von diesen Ebenen (pm)) sowie Winkel α und β zwischen den Ebenen und Winkelsumme Σ an den Stickstoffatomen (jeweils in $^\circ$)

							β	α	Σ		
I	Ebene 1	N	(-1,1)	C(1)	(1,2)	C(2)	(1,2)	N'	(1,1)	353,4	
				C(1')	(-1,2)	C(2')	(-1,2)				
	Ebene 2	N		C(1)		C(2)			> 2,9		
	Ebene 3	C(1)	(0)	C(2)	(0)	C(1')	(0)	C(2')	(0)		
II	Ebene 4	N	(-0,6)	C(1)	(0,6)	C(2)	(0,6)	N'	(0,6)	359,4	
				C(1')	(-0,6)	C(2')	(-0,6)				
	Ebene 5	N		C(1)		C(2)			> 1,3		
	Ebene 6	C(1)	(0)	C(2)	(0)	C(1')	(0)	C(2')	(0)		
III	Ebene 7	N(1)		C(4)		C(7)				Mittelwert 356,4 (N(1) 356,6, N(2) 356,1, N(3) 355,2, N(4) 357,7)	
	Ebene 8	C(4)	(-0,1)	C(5)	(0,1)	C(6)	(-0,1)	C(7)	(-0,1)		> 33,6
	Ebene 9	N(2)		C(5)		C(6)					> 33,4
	Ebene 10	N(1)	(0,1)	C(4)	(-0,1)	C(5)	(0,1)	N(2)	(-0,1)		> 139,4
	Ebene 11	N(1)	(0)	C(6)	(0)	C(7)	(0)	N(2)	(0)		
	Ebene 12	N(3)		C(14)		C(17)					
	Ebene 13	C(14)	(-0,3)	C(15)	(0,3)	C(16)	(-0,3)	C(17)	(0,3)	> 32,4	
	Ebene 14	N(4)		C(15)		C(16)				> 32,5	
	Ebene 15	N(3)	(0,2)	C(14)	(-0,3)	C(15)	(0,3)	N(4)	(-0,2)	> 140,7	
	Ebene 16	N(3)	(-0,1)	C(17)	(0,1)	C(16)	(-0,1)	N(4)	(0,1)		

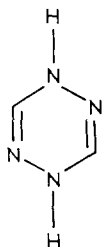
pen (Phenyl, ¹Butyl) eben bleibt [32] und erst nach 1,4-Überbrückung mit kurzen Polymethylenketten in den [8]-, [7]- oder [6]-Paracyclophanen (**8**) [33] eine Deformation hin auf eine Wannenkonformation zeigt [34].



Nach MNDO-Rechnungen für die erwähnten Paracyclophane [35] sind zur Wannen-Deformation des Benzol-Systems deutlich höhere Energiebeträge als zur Deformation des 1,4-Dihydropyrazins [4] erforderlich.

Der zweite interessante Winkel-Parameter, die Winkelsumme Σ am dreifach koordinierten Stickstoff-Zentrum, zeigt dagegen weit geringere Variabilität: Während für die unsubstituierte Bis(trimethylsilyl)-Verbindung II im Rahmen der Standardabweichungen eine praktisch ebene N-Konfiguration mit Σ 359,4(3) $^\circ$ gefunden wird, verringert sich diese Summe zwar in III auf Σ 356,4 $^\circ$ und in der Germanium-Verbindung I auf Σ 353,4 $^\circ$. Diese Werte sind jedoch immer noch signifikant grösser als etwa Σ 339(4) $^\circ$ in 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin (**9**) [24] oder als der Wert von Σ

328.5° für ideale ψ -tetraedrische Geometrie am Stickstoff.



(9)

Entsprechend der lange bekannten und wohldokumentierten Winkelaufweitung in Silyl- und Germylaminen [21] findet man somit auch hier schon bei einfacher Organometall-Substitution einen starken Trend zur Planarisierung des dreifach koordinierten N-Zentrums; die metallorganischen Verbindungen I und II können auf Grund dieser Tatsache eher planare Ringe ausbilden und damit "bessere" Hückel-Antiaromaten darstellen als organisch substituierte Vertreter, in denen eine stärkere Pyramidalisierung am Stickstoffatom zu erwarten ist. Offenbar hält Organometall-Substitution die *N*-Konfiguration in I–III auch recht konstant, so dass zunächst nur die Konformation des Sechsrings stark verändert wird.

Bemerkenswert ist weiter, dass die geringfügige Abweichung von der Planarität für I und II eher in Richtung der C_{2h} -Struktur (2B) geht und nicht in Richtung der für die Stammverbindung berechneten Energieminimums-Struktur von C_2 -Symmetrie (2A). Der Energieunterschied zwischen beiden Konformationen ist den MNDO-Rechnungen [4] zufolge mit E 0.47 kcal/mol jedoch so gering, dass er beim Übergang zu substituierten, dazu kristallinen Derivaten keinesfalls mehr die Molekülstruktur bestimmen kann. Anzumerken ist immerhin, dass für das dem 1,4-Dihydropyrazin (1) verwandte 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin (9) eine Wannenkongformation mit – im Gegensatz zur Situation in III – äquatorial angeordneten *N*-Substituenten gefunden wurde [24]. MNDO-Berechnungen für diese Verbindung (9) sowie für das bislang hypothetische 1,4-Dihydrohexazin haben einen Trend zur Ausprägung der Wannenkongformation infolge wachsender transannularer Abstosung bei kürzer werdenden Bindungslängen im Sechsring aufgezeigt [36].

Der Vergleich berechneter Bindungslängen für die Stammverbindung 1,4-Dihydropyrazin ($d(\text{C}=\text{C})$ 135.6, $d(\text{C}-\text{N})$ 143.2 pm) [4] mit den entsprechenden experimentellen Mittelwerten für die Bis(trimethylsilyl)-Verbindung II ($d(\text{C}=\text{C})$ 132.5, $d(\text{C}-\text{N})$ 141.9 pm) zeigt eine gute Übereinstimmung. Im Vergleich mit anderen Sechsring-Systemen des Typs (7) ergibt sich folgende Reihenfolge zunehmender Abweichung von der Planarität.

(Mittelwerte für Winkel β): 1,4-Cyclohexadien (β 0°) [22]; Verbindung II (Sessel, β 1.3°); Verbindung I (Sessel, β 2.9°); *trans*-1,4-Dimethyl-1,2,4,5-tetraphenyl-3,6-bis(trimethylsilyl)-1,4-disilacyclohexa-2,5-dien (Sessel, β 3°) [37]; 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,2,3,4,5,6-hexamethyl-1,4-disilacyclohexa-2,5-dien (*trans*-Isomer: Sessel, β 4°; *cis*-Isomer: Twist-Wanne, β 8.4 und 11.1°) [38]; 1,1,4,4-Tetramethyl-2,3,5,6-tetraphenyl-1,4-disilacyclohexa-2,5-dien (Sessel, β 7.8°) [39]; Verbindung 6 (Wanne, β 22.8 und 32.1°) [15]; 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin (9) (Wanne, β 32°) [24]; Verbindung III (Wanne, β 33°); 1,4-Dithiin (Wanne, β 36°) [23].

Diese Reihe illustriert das empfindliche Wechselspiel von Ringspannung, Torsionseffekten und Abstossung räumlich anspruchsvoller Substituenten; bei geringen Abweichungen β sind offenbar auch Sesselkonformationen möglich, während bei stärkerer Abwinkelung ausschliesslich Wannenkonformation beobachtet wird. Dieses ambivalente Konformationsverhalten monocyclischer Systeme (7), welches bei Anellierung infolge von peri-Wechselwirkungen noch kompliziert wird [22,25] hat eine wesentliche Bedeutung für die einzigartigen Redox-eigenschaften [6–8] von Flavoenzymen [40]; die vorliegende Studie demonstriert daher auch, dass metallorganische Derivate als Modellverbindungen für stabilisierte Zwischenstufen dienen und so Einsichten in struktur- und reaktivitäts-bestimmende Faktoren bei komplexeren Systemen ermöglichen können.

Literatur

- 1 W. Kaim, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 171.
- 2 W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 707.
- 3 Vgl. E. Heilbronner und H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968; *The HMO Model and its Application*, Verlag Chemie, Weinheim und Wiley, Chichester 1976.
- 4 W. Kaim, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 109 (1984) 277.
- 5 A. Streitwieser, Jr.: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York 1961, S. 275–277.
- 6 P. Hemmerich, V. Massey, H. Michel und C. Schug, *Struct. Bonding (Berlin)*, 48 (1982) 93.
- 7 C. Walsh, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 148.
- 8 T.C. Bruice, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 256.
- 9 Vgl. W. Pfeleiderer (Hrsg.), *The Pteridines*, DeGruyter, Berlin 1975; M. Viscontini, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 9 (1968) 605.
- 10 H. Braun und W. Pfeleiderer, *Liebigs Ann. Chem.*, (1973) 1082; S. Kwee und H. Lund, *Biochim. Biophys. Acta*, 297 (1973) 285.
- 11 T. Goto, M. Isobe, Y. Kishi, S. Inoue und S. Sugiura, *Tetrahedron*, 31 (1975) 939.
- 12 U. Matern, *Biol. Unserer Zeit*, 14 (1984) 140.
- 13 J.W. Lown und M.H. Akhtar, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1973) 683.
- 14 R.R. Schmidt, M. Dimmler und P. Hemmerich, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2395.
- 15 J.J. Stezowski, *Cryst. Struct. Commun.*, 4 (1975) 21.
- 16 R. Gottlieb und W. Pfeleiderer, *Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 1451.
- 17 C. Bessenbacher und W. Kaim, unveröffentlicht.
- 18 R.A. Sulzbach und A.F.M. Iqbal, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 127.
- 19 W. Kaim, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 600.
- 20 W. Kaim, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 599.
- 21 C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 7 (1973) 69.
- 22 Vgl. K.B. Lipkowitz, P.W. Rabideau, D.J. Raber, L.E. Hardee, P.V.R. Schleyer, A.J. Kos und R.A. Kahn, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 1002, und dort diskutierte Ergebnisse.
- 23 P.A. Howell, R.M. Curtis und W.N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, 7 (1954) 498.
- 24 F.A. Neugebauer, C. Krieger, H. Fischer und R. Siegel, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2261.
- 25 P.W. Rabideau, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 141.
- 26 *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. A, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (Holland)/Boston (USA), 1983.
- 27 P. Main, L. Lessinger, M.M. Woolfson, G. Germain, J.P. Declercq, Multan 77, A Program for Automatic Solution of Crystal Structures, University of York, York, England und Université Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique (1977).
- 28 J.M. Stewart (Hrsg.), *The X-Ray-System*, Version of 1976, Technical Report TR-446, Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland, U.S.A.
- 29 Syntex Analytical Instruments, Programmsystem XTL, Cupertino, U.S.A., California, U.S.A., 1974.

- 30 D.T. Cromer und J.B. Mann, Acta Crystallogr., A24 (1968) 321.
- 31 C.-K. Johnson, Ortep, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- 32 H. Hopf, Chem. Unserer Zeit, 10 (1976) 114.
- 33 F. Vögtle und G. Hohner, Top. Curr. Chem., 74 (1978) 1.
- 34 C. Krieger, J. Liebe und W. Tochtermann, Tetrahedron Lett., (1983) 707.
- 35 H. Schmidt, A. Schweig, W. Thiel und M. Jones, Jr., Chem. Ber., 111 (1978) 1958.
- 36 W. Kaim, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, im Druck.
- 37 M. Ishikawa, H. Sugisawa, M. Kumada, T. Higuchi, K. Matsui und K. Hirotsu, Organometallics, 1 (1982) 1473.
- 38 J.D. Rich, F. Shafiee, K.J. Haller, S.G. Harsy und R. West, J. Organomet. Chem., 264 (1984) 61.
- 39 M.E. Volpin, V.G. Dulova, Y. Struchkov, N. Bokiy und D. Kursanov, J. Organomet. Chem., 8 (1967) 87; N. Bokiy und Y. Struchkov, Zh. Strukt. Khim., 6 (1965) 571.
- 40 Vgl. M.L. Ludwig, R.M. Burnett, G.D. Darling, S.R. Jordan, D.S. Kendall und W.W. Smith in T.P. Singer (Hrsg.), Flavins and Flavoproteins, Elsevier, Amsterdam 1976, S. 393–404. (*Fortsetzung s.S.*)