

Synthesen, spektroskopisches Verhalten und elektrische Leitfähigkeit einiger oligomerer unsymmetrisch-disubstituierter Thienylen-vinylene

Georg Manecke* und Manfred Härtel

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33,
Thielallee 63—67

Eingegangen am 23. Oktober 1972

Mit Hilfe der Wittig-Reaktion wurden verschiedene oligomere α,α' -unsymmetrisch-disubstituierte Thienylen-vinylene (**2a–c**) dargestellt und die Zusammenhänge zwischen ihrer chemischen Struktur, ihrem spektroskopischen Verhalten und ihrer elektrischen Leitfähigkeit untersucht.

Syntheses, Spectroscopic Behaviour, and Electrical Conductivity of Some Oligomeric Unsymmetrically Disubstituted Thienylene-vinylenes

Some oligomeric α,α' -unsymmetrically disubstituted thienylene-vinylenes (**2a–c**) were prepared *via* the Wittig reaction. The relationships between their chemical structure, spectral behaviour and electrical conductivity were investigated.

Aus der Reihe der unsymmetrisch-disubstituierten oligomeren Thienylen-vinylene wurden verschiedene Verbindungen der allgemeinen Struktur **1** dargestellt und auf ihre elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften in Abhängigkeit von der Länge des konjugierten Systems und der Art der verschiedenen Elektronen-Donatoren D und Elektronen-Akzeptoren A untersucht. Auf Grund ihres speziellen Aufbaus könnten diese Substanzen in Übereinstimmung mit der von *Mulliken*^{1,2)} entwickelten Theorie zur Ausbildung von Donator-Akzeptor-Komplexen und damit zu einer Beeinflussung (evtl. Erhöhung) der elektrischen Leitfähigkeit führen.

Aus der Reihe der Phenylen-vinylene wurden Verbindungen dieses Typs von *Manecke* und *Lüttke*³⁾ synthetisiert und im Hinblick auf ihre Gleichstromdunkelleitfähigkeiten untersucht⁴⁾.

Mit Hilfe der Wittig-Reaktion wurden zunächst Glieder der homologen Reihe von α,α' -unsymmetrisch-disubstituierten Thienylen-vinylene mit der allgemeinen Strukturformel **1** dargestellt, bei denen das π -Elektronen-Leitungssystem mit einer endständigen 5-Methyl-2-thienyl-Gruppe als Elektronen-Donator ($D = 5\text{-CH}_3\text{-2-C}_4\text{H}_2\text{S}$) versehen ist, der als Elektronen-Akzeptor die 5-Nitro-2-thienyl-Gruppe gegenübersteht ($A = 5\text{-NO}_2\text{-2-C}_4\text{H}_2\text{S}$ (**2a–c**)).

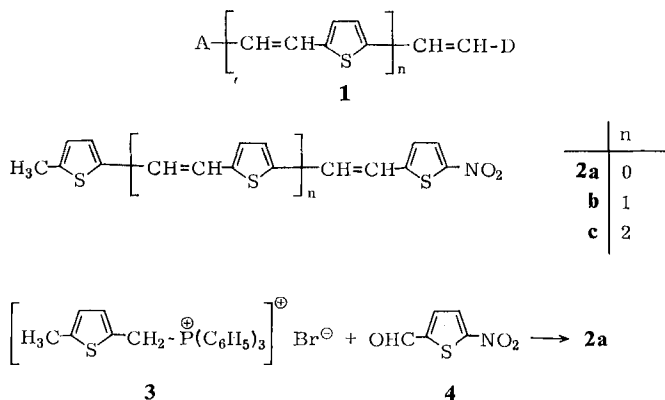
¹⁾ R. S. Mulliken, J. physic. Chem. **56**, 801 (1952).

²⁾ R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. **72**, 600 (1950), und **74**, 811 (1952).

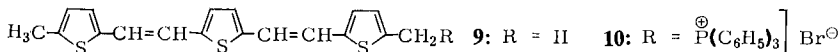
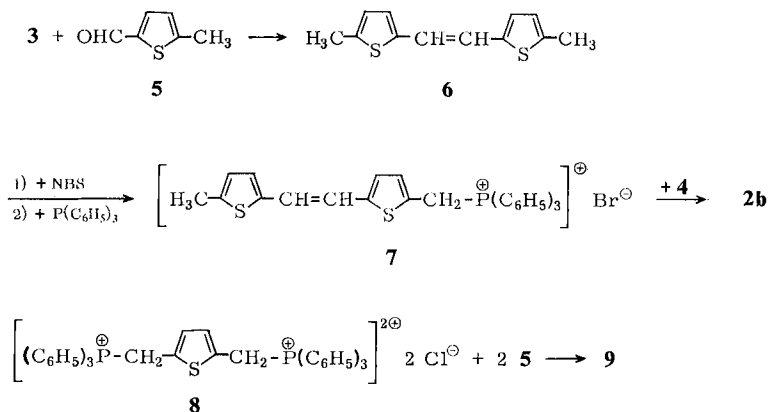
³⁾ G. Manecke und S. Lüttke, Chem. Ber. **103**, 700 (1970).

⁴⁾ G. Manecke und S. Lüttke, unveröffentlicht.

Das Anfangsglied der homologen Reihe von substituierten Thienylen-vinylen, das 1-(5-Methyl-2-thienyl)-2-(5-nitro-2-thienyl)äthylen (**2a**) mit $n = 0$ konnte in Form von dunkelroten Nadeln bei der Reaktion von (5-Methyl-2-thienyl)triphenylphosphoniumbromid^{5,6} (**3**) und 5-Nitro-2-thiophencarbaldehyd⁷ (**4**) unter Verwendung einer genau äquimolaren Menge an Lithiumäthylat als Base dargestellt werden.



Die Verbindung **2b** mit $n = 1$ wurde analog aus dem Phosphoniumbromid **7** und **4** hergestellt. **7** war aus dem Äthylenderivat **6** zugänglich, wobei zunächst durch selektive Bromierung einer Methylgruppe in **6** mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) das instabile und leicht zu Polykondensation unter Abspaltung von HBr neigende 1-[5-(Brommethyl)-2-thienyl]-2-(5-methyl-2-thienyl)äthylen erhalten wurde, das mit Triphenylphosphin **7** ergab. **6** wurde ebenfalls mit Hilfe der Wittig-Reaktion hergestellt⁵.



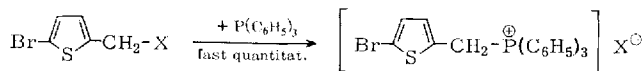
⁵) M. Härtel, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin 1967.

⁶) N. P. Buu-Hoi und J. Lecocq, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **222**, 1441 (1946).

⁷) N. P. Buu-Hoi und D. Lavit, J. chem. Soc. [London] C **1958**, 1721.

Zur Synthese des drei Vinylen-Einheiten enthaltenden Oligomeren **2c** ($n = 2$) wurde zunächst aus dem Bis-Wittig-Salz **8**⁸⁾ und dem Aldehyd **5** das Bis(thienylvinyl)-Derivat **9** hergestellt, dessen Umsetzung mit NBS und Triphenylphosphin analog der Synthese von **7** zum Mono-Wittig-Salz **10** führte. Anschließend Wittig-Reaktion mit dem Aldehyd **4** ergab **2c**.

Auch die α,α' -unsymmetrisch-disubstituierten 1,2-Bis(2-thienyl)äthylen-Derivate **16a–f** wurden synthetisiert und auf ihre elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften untersucht:

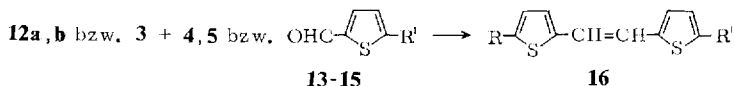


11a: X = Br⁹⁾

b: X = Cl¹⁰⁾

12a: X = Br

b: X = Cl



	R'		R	R'
13	Cl ¹¹⁾	16a	Br	NO ₂
14	OCH ₃ ¹²⁾	b	Br	CH ₃
15	CH(OC ₂ H ₅) ₂ ¹³⁾	c	Br	Cl
		d	Br	OCH ₃
		e	ClH ₃	OCH ₃
		f	Br	CHO

Der Aldehyd **16f** wurde durch Umsetzung des Acetals **15**¹³⁾ mit **12a** dargestellt, wobei die Aldehydgruppe nach beendeter Wittig-Reaktion durch Hydrolyse im schwach sauren Medium freigesetzt wurde.

Die Massenspektren bestätigen die Struktur der Oligomeren.

Die Molekülpeaks zählen zu den stärksten Peaks. Die bevorzugte Bildung von Molekül-Ionen $[M^+, (M+1)^+, (M+2)^+$ usw.] ist wie bei den unsubstituierten Oligomeren⁸⁾ auf die relativ große Anzahl von π -Elektronen im Molekül zurückzuführen, die die Abspaltung eines einzelnen Elektrons mit großer Wahrscheinlichkeit ermöglichen.

Zu den charakteristischen Bruchstücken zählen die Ionen C_3H_3^+ (m/e 39), CHS^+ (45), $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}^+$ (58), $\text{C}_9\text{H}_6\text{S}^+$ (146), die einfach und doppelt positiv geladenen Ionen

⁸⁾ G. Kößmehl, M. Härtel und G. Manecke, Makromolekulare Chem. **131**, 15 (1970).

⁹⁾ K. Dittmer, R. P. Martin, W. Herz und S. J. Christol, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1201 (1949); J. H. Clark, R. C. Clapp, J. R. Vaughan und L. H. Sutherland, J. org. Chemistry **14**, 216 (1949).

¹⁰⁾ White Laboratories Inc. (Erf. C. W. Sondern und P. J. Breivogel) US Pat. 2639285, C. A. **48**, 8267 (1954).

¹¹⁾ W. J. King und F. F. Nord, J. org. Chemistry **13**, 635 (1948).

¹²⁾ J. Sice, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3697 (1953).

¹³⁾ Ya. L. Gol'dfarb, B. P. Fabrichnyi und V. I. Rogovik, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1963**, 2172, C. A. **60**, 9226g (1964).

$C_{10}H_6S_2^+$ (190) bzw. $C_{10}H_6S_2^{2+}$ (95) sowie das durch eine der Tropyliumspaltung analoge Fragmentierung entstandene Bruchstück $C_5H_5S^+$ (97), welches typisch für methyl-substituierte Thiophenverbindungen ist¹⁴⁾.

Neben diesen Bruchstücken sind die für die betreffenden Substituenten charakteristischen Fragmente zu beobachten. So tritt z.B. bei allen Nitroverbindungen der Peak bei $(M-30)^+$ (Abspaltung von NO) auf. Die Massenspektren der Halogenatome enthaltenden Oligomeren sind durch Peaks bei $(M-79)^+$, $(M-81)^+$, $(M-35)^+$ und $(M-37)^+$ — hervorgerufen durch Abspaltung von ^{79}Br , ^{81}Br , ^{35}Cl bzw. ^{37}Cl — gekennzeichnet, während bei den methoxy- und einigen methylsubstituierten Thienylen-vinylenen der relativ starke Peak bei $(M-15)^+$ (Abspaltung von CH_3^+) auftaucht. Bei **16e** ist das Fragment-Ion $(M-15)^+$ (m/e 221) sogar der Basis-Peak.

Die als *cis-trans*-Isomerengemische anfallenden oligomeren Thienylen-vinylene wurden durch Kochen in absolutem Benzol, Toluol oder Xylol in Gegenwart einer katalytischen Menge Jod in die *trans*- bzw. *all-trans*-Form umgelagert. Nach der Jodbehandlung wiesen die Substanzen schärfere und zum Teil höhere Schmelzpunkte auf und zeigten im Dünnschichtchromatogramm nur noch einen Fleck, so daß angenommen werden kann, daß alle Vinylengruppen in der *trans*-Form vorliegen. Die Oligomeren waren nach der Isomerisierung jodfrei.

Tab. 2 (s. exp. Teil) enthält die Hauptabsorptionsmaxima der Oligomeren, aufgenommen nach der Jodbehandlung. In der Reihe der methyl- und nitrosubstituierten Oligomeren **2a–c** nehmen die Wellenlängen der längstwelligen Absorptionsmaxima und deren $\log \epsilon$ -Werte mit steigender Kettenlänge zu.

Je nach der Art der Substituenten ist eine mehr oder weniger starke Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums nach höheren Wellenlängen zu beobachten, wenn man jeweils den unsubstituierten Grundkörper mit dem disubstituierten Oligomeren gleicher Gliederzahl vergleicht⁸⁾.

Die IR-Spektren der Verbindungen **2a–c** und der anderen 1,2-Bis(2-thienyl)äthylene weisen große Ähnlichkeit untereinander auf. Die im Bereich von $3070\text{--}3110\text{ cm}^{-1}$ liegenden schwachen bis mittelstarken Banden sind typisch für die Valenzschwingungsfrequenzen der aromatischen Thiophenwasserstoffatome. Weitere für das Thiophensystem charakteristische Banden befinden sich im „fingerprint“-Bereich: Bei allen Verbindungen treten Absorptionen im Bereich von $1415\text{--}1445$ und $1185\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ auf, die mit zu den stärksten Banden der jeweiligen Spektren zählen. Die für 2,5-disubstituierte Thiophenverbindungen typische Bande liegt bei $790\text{--}820\text{ cm}^{-1}$.

Sämtliche IR-Spektren sprechen für das Vorhandensein von *trans*-Vinylen-Einheiten, die sich in Konjugation zu einem aromatischen System befinden.

In allen Spektren finden sich Banden bei 3020 cm^{-1} (CH-Valenzschwingung), bei 1260 bis 1300 cm^{-1} (CH-Rocking), bei $935\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ (CH-„out-of-plane“-Deformationsschwingung) und bei $1610 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ (aromatenkonjugierte Doppelbindungsvalenzschwingung, $C=C$ -Valenz). Bei den symmetrischen Verbindungen **6** und **9** tritt die $C=C$ -Valenz mit einer weitaus geringeren Intensität auf, als dies bei den unsymmetrisch substituierten Thienylen-vinylenen der Fall ist.

Abgesehen von den Banden der funktionellen Gruppen ähneln die hier untersuchten Spektren sehr denen der unsubstituierten oligomeren Thienylen-vinylene⁸⁾, die Banden zeigen jedoch teilweise stärkere Intensitäten.

¹⁴⁾ G. Spiteller, Massenspektrometrische Strukturanalysen organischer Verbindungen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

Die Messung der Gleichstromdunkelleitfähigkeit erfolgte nach unserer Standardmethode¹⁵⁾ im Temperaturbereich von 25–150°C, falls es die Schmelzpunkte der untersuchten Oligomeren zuließen. Der Druck, mit dem die Tabletten zusammengepreßt und vermessen wurden, betrug 1500 kp/cm².

Tab. 1 enthält für die jeweils in der *trans*- bzw. *all-trans*-Form untersuchten α,α' -disubstituierten oligomeren Thienylen-vinylene die elektrischen Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur, $\sigma_{298^\circ\text{K}}$, die σ_0 -Werte sowie die thermischen Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit, E .

Tab. 1. Elektrische Leitfähigkeiten und thermische Aktivierungsenergien für die dargestellten α,α' -disubstituierten Thienylen-vinylene, jeweils nach Umlagerung in die *trans*- bzw. *all-trans*-Form (gemessen bei $p = 1500 \text{ kp/cm}^2$)

Verbindung	$\sigma_{298^\circ\text{K}}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	σ_0 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	E (eV)
2a	$1.1 \cdot 10^{-14}$	$1.1 \cdot 10^{-8}$	0.71
2b	$4.5 \cdot 10^{-13}$	$8.9 \cdot 10^{-5}$	0.99
2c	$7.7 \cdot 10^{-14}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	0.86
9	$2.6 \cdot 10^{-11}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	0.79
16a	$2.3 \cdot 10^{-12}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	0.68
16b	$1.1 \cdot 10^{-11}$	2.3	1.33
16c	$4.4 \cdot 10^{-14}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	1.05
16d	$5.8 \cdot 10^{-12}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$	0.83
16e	$1.1 \cdot 10^{-13}$	$2.2 \cdot 10^{+2}$	1.82
16f	$8.7 \cdot 10^{-16}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	1.43

Für alle untersuchten Oligomeren nimmt die elektrische Leitfähigkeit im Druckbereich 100–3000 kp/cm² um eine halbe bis eine Größenordnung zu.

Aus Tab. 1 ergibt sich, daß die mit einer Methyl- und einer Nitrogruppe unsymmetrisch-disubstituierten Oligomeren **2a**–**c** gegenüber den unsubstituierten Thienylen-vinylene⁸⁾, welche die gleiche Anzahl an Thiophenkernen und Vinylengruppen besitzen, keine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit aufweisen. Die Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur liegen jeweils um eine bis drei Zehnerpotenzen unter denen, die für die unsubstituierten Oligomeren ermittelt wurden⁸⁾.

Bei diesen Verbindungen läßt sich keine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Kettenlänge des konjugierten Systems feststellen; so zeigt z.B. das aus drei Thiophenkernen und zwei Vinylengruppen bestehende Oligomere **2b** die beste Leitfähigkeit ($\sigma_{298^\circ\text{K}} = 4.5 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) in der homologen Reihe der methyl- und nitrosubstituierten Thienylen-vinylene, während die elektrischen Leitfähigkeiten für die zwei bzw. vier Thiophenkerne enthaltenden Oligomeren **2a** und **c** bei Raumtemperatur im Bereich von $10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ liegen.

Die dreikernige Dimethylverbindung **9** weist dagegen gegenüber dem unsubstituierten Oligomeren eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit um eine Zehnerpotenz auf⁸⁾.

¹⁵⁾ J. Danhäuser und G. Manecke, Makromolekulare Chem. **84**, 238 (1965).

Im Falle der α, α' -unsymmetrisch-disubstituierten 1,2-Bis(2-thienyl)äthylene ist eine Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit und der thermischen Aktivierungsenergie durch die Verwendung eines Elektronen-Donators und eines Elektronen-Akzeptors im gleichen Molekül gemäß der allgemeinen Formel **1** nicht festzustellen. So liegt z. B. die elektrische Leitfähigkeit für das mit zwei als Elektronen-Akzeptoren wirkenden Gruppen versehene Oligomere **16c** in der gleichen Größenordnung wie das eine Donator- und eine Akzeptorgruppe enthaltende Oligomere **2a** bei $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, während die Verbindung **16a**, welche ebenfalls zwei Elektronen-Akzeptoren im Molekül aufweist, eine um zwei Zehnerpotenzen bessere elektrische Leitfähigkeit zeigt.

Die in **16f** vorhandene Aldehydgruppe macht sich dagegen in einer starken Erniedrigung der Leitfähigkeit sowie in einer deutlichen Erhöhung der Aktivierungsenergie bemerkbar. Die gleiche Beobachtung wurde auch bei den entsprechenden Aldehyden der unsubstituierten Oligomeren gemacht⁸⁾, wobei in allen Fällen mit der verminderten elektrischen Leitfähigkeit ein Anstieg der thermischen Aktivierungsenergie verbunden war.

Aus den beobachteten Zusammenhängen zwischen elektrischer Leitfähigkeit, thermischer Aktivierungsenergie und chemischer Struktur kann für die untersuchten Oligomeren der allgemeinen Formel **1** der Schluß gezogen werden, daß die gleichzeitige Anwesenheit endständiger Donator- und Akzeptor-Gruppen in konjugierten Systemen keine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit ergibt. Die elektrische Leitfähigkeit scheint hier im wesentlichen unabhängig von der Art der Substituenten zu sein und dürfte durch andere Faktoren — wie z. B. die Kristallstruktur der Oligomeren — stark beeinflusst werden (vgl. dazu l. c. 16–24)).

Auffällig ist, daß bei den hier untersuchten Oligomeren ein direkter Zusammenhang zwischen den Absorptionsmaxima im ultravioletten und sichtbaren Bereich und der elektrischen Leitfähigkeit nicht beobachtet werden kann. Während bei den unsubstituierten Thienylen-vinylenen die durch die Verlängerung des konjugierten Systems hervorgerufene Rotverschiebung auch in allen Fällen eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit (bzw. eine Erniedrigung der thermischen Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit) zur Folge hat⁸⁾, tritt bei Einführung von verschiedenen Substituenten in das gleiche Thienylen-vylen-System zwar auch die erwartete bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums ein, jedoch ist diese in der Regel nicht mit einem gleichzeitigen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit verbunden.

¹⁶⁾ G. Kößmehl, M. Härtel und G. Manecke, Makromolekulare Chem. **131**, 37 (1970).

¹⁷⁾ A. A. Dulov, Usp. Khim. **35**, 1853 (1966), C. A. **66**, 95399m (1967).

¹⁸⁾ V. S. Mylnikov, Usp. Khim. **37**, 78 (1968), C. A. **68**, 69584q (1968).

¹⁹⁾ L. G. Cherkashina, Y. L. Frankevich, J. V. Eremina, E. I. Balabanov und A. A. Berlin, Vysokomolekul. Soedin. **7**, 1264 (1965), C. A. **63**, 14991b (1965).

²⁰⁾ G. Manecke und D. Wöhle, Makromolekulare Chem. **102**, 1 (1967); **120**, 176 und 192 (1968).

²¹⁾ M. Hatano und S. Kambara, J. Polymer Sci. **51**, 26 (1967).

²²⁾ E. Angelescu und J. V. Nicolescu, Rev. roum. Chim. **12**, 1261 (1967).

²³⁾ P. Ehrlich, R. J. Kern, E. D. Pierron und T. Provder, J. Polymer Sci. **B 5**, 911 (1967).

²⁴⁾ D. J. Berets und D. S. Smith, Trans. Faraday Soc. **64**, 823 (1968).

Herrn Prof. Dr. G. Kofmehl vom Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin sei für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeiten herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-257-Gerät, UV-Spektren mit einem Beckman-DK-2A-Spektrometer aufgenommen. Massenspektren wurden mit einem Varian-M-66-Massenspektrometer mit Direkteinlaßsystem bei 70 eV gemessen. Die Schmelzpunkte (Kofler-Mikroskop) sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Freien Universität Berlin ausgeführt.

1. *Disubstituierte Thienylen-vinylene durch Wittig-Reaktion (6, 16a–e)*: Zur Lösung äquimolarer Mengen der Aldehyde **4**, **5**, **13–15** sowie der Phosphoniumsalze **3**, **12a** und **b** in absol. Äthanol wird unter starkem Rühren und unter N₂ bei Raumtemp. eine ca. 0.4 M Lithiumäthylat-Lösung getropft, bis ein entnommener Tropfen durch Phenolphthalein deutlich rot gefärbt wird. Es wird 5 h bei Raumtemp. weitergerührt, anschließend 1 h unter Rückfluß gekocht und mit so viel Wasser versetzt, bis das Lösungsmittel aus 60proz. Äthanol besteht. Nach Stehenlassen über Nacht werden die Produkte abgesaugt, i. Vak. über P₄O₁₀ getrocknet und zur Isomerisierung der anfallenden *cis*-Anteile 4–8 h in absol. Xylol unter Zusatz einiger Kristalle Jod unter Rückfluß gekocht (Einheitlichkeitsprüfung durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel wie in l. c.³⁾).

Nach der Isolierung werden die Produkte aus Äthanol umkristallisiert (Tab. 2).

2. *1-(5-Methyl-2-thienyl)-2-(5-nitro-2-thienyl)äthylen (2a)*: Zu 3.14 g (0.02 mol) 5-Nitro-2-thiophencarbaldehyd⁶⁾ (**4**) und 9.07 g (0.02 mol) (5-Methyl-2-thenyl)triphenylphosphoniumbromid (**3**) in 100 ml absol. Äthanol werden unter starkem Rühren bei Raumtemp. 55 ml einer 0.366 M äthanol. Lithiumäthylat-Lösung getropft, wobei sich die hellgelbe Lösung dunkelrot färbt. Der genaue Gehalt der Äthylat-Lösung wird zuvor durch Titration mit 0.01 N HCl (Methylrot als Indikator) bestimmt. Nach Aufarbeitung, Isomerisierung und Reinigung wie unter 1. Ausb. 1.0 g (20%) lange rote Nadeln vom Schmp. 133–134° (Tab. 2).

3. *„Dreikern“-Verbindungen 2b und 9*: Wie oben werden 14.11 g (0.02 mol) Bis-Wittig-Salz **8**⁸⁾ und 5.05 g (0.04 mol) 5-Methyl-2-thiophencarbaldehyd (**5**) in 100 ml absol. Äthanol mit Lithiumäthylat zu **9** umgesetzt. Zur Isomerisierung möglicher *cis*-Anteile in die *trans*-Form wird **9** in absol. Benzol unter Zusatz einer katalytischen Menge J₂ 6 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Die *all-trans*-Form ist in Äthanol schwerer löslich als das *cis-trans*-Isomerenmisch. Ausb. 4.2 g (64%) gelbe Nadeln vom Schmp. 151–153°. In konz. Schwefelsäure ist **9** mit violetter Farbe löslich (Tab. 2).

Nach dem gleichen Verfahren wird **2b** aus 2.81 g (5 mmol) Mono-Wittig-Salz **7** und 0.79 g (5 mmol) 5-Nitro-2-thiophencarbaldehyd dargestellt. Ausb. 1.15 g (64%) dunkelrotes mikrokristallines Produkt, das nach Sintern bei 145° bei 151–153° schmilzt und sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löst (Tab. 2).

4. *„Vierkern“-Verbindung 2c*: Analog 1. werden 1.23 g (1.84 mmol) des Mono-Wittig-Salzes **10** und 0.29 g (1.84 mmol) des Aldehyds **4** umgesetzt. Ausb. 0.49 g (57%) dunkelrotes mikrokristallines Produkt vom Schmp. 169–171° (nach Sintern bei 165°), das sich in konz. Schwefelsäure mit blavioletter Farbe löst (Tab. 2).

5. *Aldehyd 16f*: Analog 1. werden 5.18 g (0.01 mmol) Mono-Wittig-Salz **12a** und 2.14 g (0.01 Mol) 5-(Diäthoxymethyl)-2-thiophencarbaldehyd (**15**)¹³⁾ in 50 ml absol. Äthanol zum Diäthylacetal von **16f** umgesetzt. Nach Zugabe von Wasser (60proz. Lösung an Äthanol)

Tab. 2. Charakteristische Daten der oligomeren Thienylen-vinylene

Verbindung	Schmp.	Ausb. Summenformel (%) (Mol.-Masse)	C	H	N	S	Br(Cl)	Farbe	λ_{\max} (nm) (log ϵ) in DMF
2a 1-(5-Methyl-2-thienyl)-2-(5-nitro-2-thienyl)äthylen	133—134°	20 C ₁₁ H ₉ NO ₂ S ₂ (251.3)	Ber. 52.57 Gef. 52.85	3.61 3.80	5.57 5.44	25.52 25.29		hellrot	446 (4.23) 297 (3.81)
2b 2-[2-(5-Methyl-2-thienyl)vinyl]-5-[2-(5-nitro-2-thienyl)vinyl]-thiophen	151—153°	64 C ₁₇ H ₁₃ NO ₂ S ₃ (359.5)	Ber. 56.80 Gef. 56.69	3.56 3.57	3.90 3.73	26.76 26.89		dunkelrot	488 (4.51) 378 (4.14) 296 (3.90)
2c 1-(5-[2-(5-Methyl-2-thienyl)vinyl]-2-thienyl)-2-[5-[2-(5-nitro-2-thienyl)vinyl]-2-thienyl]äthylen	169—171°	57 C ₂₃ H ₁₇ NO ₂ S ₄ (467.7)	Ber. 59.07 Gef. 59.09	3.66 3.66	2.99 2.69			dunkelrot	505 (4.64) 284 (4.11) 425—440 (Schulter)
6 1,2-Bis(5-methyl-2-thienyl)äthylen	123—124°	62 C ₁₂ H ₁₂ S ₂ (220.4)	Ber. 65.41 Gef. 65.65	5.49 5.56		29.28 29.17		hellgelb	353 (4.45)
9 2,5-Bis[2-(5-methyl-2-thienyl)-vinyl]thiophen	151—153°	64 C ₁₈ H ₁₆ S ₃ (328.5)	Ber. 65.81 Gef. 65.84	4.91 5.01		29.28 29.17		gelb	419 (4.70) 440 (4.60)
16a 1-(5-Brom-2-thienyl)-2-(5-nitro-2-thienyl)äthylen	177—178°	59 C ₁₀ H ₆ BrNO ₂ S ₂ (316.2)	Ber. 37.98 Gef. 37.86	1.91 1.86	4.43 4.45	20.28 20.15	25.27 25.38	rot	430 (4.41) 296 (3.96)
16b 1-(5-Brom-2-thienyl)-2-(5-methyl-2-thienyl)äthylen	114—115°	44 C ₁₁ H ₉ BrS ₂ (285.2)	Ber. 46.32 Gef. 46.12	3.18 3.04		22.48 22.27	28.02 27.87	farblos	357 (4.39)
16c 1-(5-Brom-2-thienyl)-2-(5-chlor-2-thienyl)äthylen	104—105°	29 C ₁₀ H ₆ BrClS ₂ (305.7)	Ber. 39.30 Gef. 39.37	1.98 2.05		20.98 21.01	26.14 26.07	hellgelb	355 (4.50)
16d 1-(5-Brom-2-thienyl)-2-(5-methoxy-2-thienyl)äthylen	77—78.5°	73 C ₁₁ H ₉ BrOS ₂ (301.2)	Ber. 43.86 Gef. 43.71	3.01 2.85		21.29 21.04	26.53 26.52	gelb	363 (4.35)
16e 1-(5-Methoxy-2-thienyl)-2-(5-methyl-2-thienyl)äthylen	69—70.5°	67 C ₁₂ H ₁₂ OS ₂ (236.4)	Ber. 60.98 Gef. 60.95	5.12 5.13		OCH ₃ : 13.13 13.22		hellgelb	359 (4.34)
16f 1-(5-Brom-2-thienyl)-2-(5-formyl-2-thienyl)äthylen	129—131°	35 C ₁₁ H ₇ BrOS ₂ (299.2)	Ber. 44.15 Gef. 44.33	2.36 2.54		21.43 21.49	26.71 26.77	hellgelb	382 (4.49)

Tab. 3. Charakteristische Daten der dargestellten Triphenylphosphoniumhalogenide

	Salz	Schmp. bzw. Zers.-P.	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	Analysen		P	S
						H	Br		
3	(5-Methyl-2-thenyl)triphenylphosphoniumbromid	247—248°	61	C ₂₄ H ₂₂ PS]Br (453.4)	Ber. 63.57 Gef. 63.39	4.90 5.12	17.63 18.40	6.83 6.70	7.07 7.30
7	{5-[2-(5-Methyl-2-thienyl)vinyl]-2-thenyl}- triphenylphosphoniumbromid	235—240°	49	C ₃₀ H ₂₆ PS ₂]Br (561.6)	Ber. 64.17 Gef. 63.51	4.67 4.63	— —	— —	11.42 12.01
10	2-[2-(5-Methyl-2-thienyl)vinyl]-5-[2-(5-triphenyl- phosphoniomethyl-2-thienyl)vinyl]thiophen-bromid	160—165°	27	C ₃₆ H ₃₀ PS ₃]Br (669.7)	Ber. 64.56 Gef. 64.83	4.52 4.66	— —	4.63 5.22	14.36 14.70
12a	(5-Brom-2-thenyl)triphenylphosphoniumbromid	271—273°	93	C ₂₃ H ₁₉ BrPS]Br (518.3)	Ber. 53.30 Gef. 53.15	3.70 3.74	30.84 30.75	5.98 6.01	6.19 6.08
12b	(5-Brom-2-thenyl)triphenylphosphoniumchlorid	252—253°	97	C ₂₃ H ₁₉ BrPS]Cl (473.8)	Ber. 58.30 Gef. 58.17	4.04 3.93	16.87 16.70	6.54 6.64	6.77 6.52

fällt das Acetal als braunes Öl an, das in 100 ml Äthanol aufgenommen und mit 20 ml 1 N HCl unter 2stdg. Rückfluß-Kochen hydrolysiert wird. Nach Aufarbeitung, Isomerisierung und Reinigung wie unter 1. Ausb. 1.05 g (35%) hellgelbe Blättchen vom Schmp. 129–131°.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Rote Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 304–305.5°. -- UV (DMF): 460 nm ($\log \epsilon$ 4.52), 367 (4.35).

$C_{17}H_{11}BrN_4O_4S_2$ (479.4) Ber. C 42.60 H 2.31 Br 16.67 N 11.69 S 13.38

Gef. C 42.70 H 2.24 Br 16.44 N 11.43 S 13.68

6. Die Mono-Wittig-Salze **3**, **12a** und **b** (Tab. 3) werden aus 2-(Brommethyl)-5-methylthiophen (Sdp. 95–98°/16 Torr⁵); Sdp. 90°/13 Torr⁷), 2-Brom-5-(brommethyl)thiophen (**11a**) (Sdp. 71°/1.2 Torr⁹) bzw. 2-Brom-5-(chlormethyl)thiophen (**11b**) (Sdp. 72–77°/2.5–3 Torr¹⁰) durch Umsetzung mit der äquimolaren Menge Triphenylphosphin in absol. Toluol (**3**) oder absol. Benzol (**12a, b**) dargestellt. Die Reaktionsmischung wird zunächst mehrere Tage bei Raumtemp. aufbewahrt, wobei sich die Hauptmenge der Wittig-Salze abscheidet. Durch Kochen der Mutterlauge unter Rückfluß bzw. durch Einengen lassen sich zusätzliche Mengen gewinnen. Die farblosen bis hellgelben Produkte werden mit Äther gewaschen, mehrmals aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet.

7. *Mono-Wittig-Salz 7*: 2.20 g (0.01 mmol) 1,2-Bis(5-methyl-2-thienyl)äthylen (**6**) in 50 ml absol. CCl_4 werden mit 1.87 g (10.5 mmol) frisch hergestelltem *N*-Bromsuccinimid und ca. 20 mg Benzoylperoxid (frisch umkristallisiert aus Chloroform) versetzt. Unter gelegentlichem Schütteln wird langsam zum Sieden erhitzt, 1 h unter Rückfluß gekocht und, sobald sich das gesamte Succinimid abgeschieden hat, auf Raumtemp. gekühlt. Die entstandene Brommethylverbindung wird sofort in eine eiskalte Lösung von 2.62 g (0.01 mol) Triphenylphosphin in 60 ml absol. Xylol filtriert. Nach ca. 30 min beginnt sich das Wittig-Salz **7** in Form gelber Flocken abzuscheiden. Es wird mehrere Tage bei Raumtemp. aufbewahrt, abgesaugt und, wie unter 6. beschrieben, aufbereitet und gereinigt. Ausb. 2.75 g (49%) gelbe Kristalle, Zers.-P. 235–240° (Tab. 3).

8. *Mono-Wittig-Salz 10*: Wie vorstehend aus 3.29 g (0.01 mol) **9** und 1.78 g (0.01 mol) NBS sowie 2.62 g (0.01 mol) Triphenylphosphin. Nach Aufarbeitung und Reinigung wie unter 6. Ausb. 1.8 g (27%) hellbraunes, mikrokristallines Produkt, das ab 150° zu Sintern beginnt und bei 160–165° schmilzt (Äthanol/Äther) (Tab. 3).

[392/72]