

SILA-THIOPHENO-PROTOPHANE UND -PHANE (1)

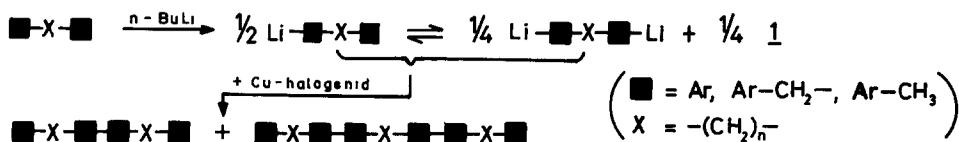
Thomas Kauffmann* und Hans-Helmut Kniese

Organisch-Chemisches Institut der Universität Munster,

44 Munster, Orléans-Ring 23 (Western Germany)

(Received in Germany 20 August 1973; received in UK for publication 5 September 1973)

Von uns durchgeführte Protophan-Synthesen (2) sind Anwendungen des nachstehend formulierten allgemeinen metallorganischen Synthesepinzips.



Analog sind auch Hetera-protophane zugänglich: Bei der Einwirkung von 1 mol n-Butyllithium auf das literaturbekannte Dimethyl-di-(2-thienyl)-silan (3) (3) in Ather bei 0°C entstanden die Mono- und Dilithiumverbindung 4 bzw. 5 im Verhältnis 2,6:1 (Gesamtmetallierungsgrad 97 % d. Th.). Das 4/5-Gemisch wurde bei -65°C mit 1 mol CuCl₂ (bezogen auf 3) versetzt und unter Rühren auf 40°C erwärmt. Nach der Hydrolyse mit Wasser wurden die gelben Sila-protophane 1 und 2 isoliert. - Durch Umsetzung des 4/5-Gemisches mit 0,5 mol Dichlordinmethylsilan (bezogen auf 3) in Ather bei 0°C konnten außerdem die farblosen, siliciumreicheren Sila-protophane 6 und 7 (4) dargestellt werden.

Spektrum (60 MHz; Lösungsmittel CCl_4 ; innerer Standard TMS) der Sila-proto-
phane 6 und 7 äußern sich die Methylprotonen als Singulett bei $\delta = 0,60$ und
die Protonen sämtlicher nichtterminaler Thiophenkerne als Singulett bei
 $\delta = 7,28$. Das entsprechende Spektrum des Sila-phans 8 zeigt lediglich je ein
Signal bei $\delta = 0,60$ und $7,32$. Weitere Angaben über physikalische Eigenschaf-
ten sowie über Ausbeuten der dargestellten, noch nicht beschriebenen Silici-
umverbindungen, deren Struktur durch Analysenwerte und Spektren gesichert er-
scheint, enthält die Tabelle.

TABELLE

Produkt	λ max* (nm)	ϵ *	Fp. (°C)	Ausbeute (%)
<u>1</u>	244 325	15 000 11 870	91	29
<u>2</u>	244 326	17 500 20 170	102	4.5
<u>6</u>	248	20 240	54-56	31
<u>7</u>	249	22 050	61-63	8.6
<u>8</u>	248	27 800	224-226	16

* UV-Absorption 10^{-4} molarer Chloroformlösungen
(ϵ = molarer Extinktionskoeffizient)

Falls das Siliciumatom eine vollige gegenseitige elektrische Isolierung
der Thiophenkerne bewirken würde, wäre bei der Lithierung von 3 mit 1 mol
n-Butyllithium ein 4/5-Verhältnis von 2:1 zu erwarten (6). Das nur wenig
großer gefundene Verhältnis von 2,6:1 und vor allem die Lagekonstanz der UV-
Absorptionsmaxima bei den Verbindungen 1 und 2 oder 6, 7 und 8 läßt auf gute
Isolatoreigenschaften eines dimethylsubstituierten Siliciumatoms zwischen
zwei Thiophenkernen schließen. Dies steht in gewissem Gegensatz zu Ergeb-
nissen photoelektronischer Untersuchungen an Dimethyldivinylsilan (7).

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Che-
mischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Protophane und Polyarene, 15. Mitteilung. - 14. Mitteilung: Th. Kauffmann und A. Mitschker, Tetrahedron Letters [London], vorstehend.
- (2) Th. Kauffmann, G. Beißner, W. Sahn und A. Woltermann, Angew. Chem. 82, 815 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 808 (1970); Th. Kauffmann, G. Beißner und R. Maibaum, Angew. Chem. 83, 795 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 740 (1971); Th. Kauffmann, J. Jackisch, A. Woltermann und P. Rowemeier, Angew. Chem. 84, 826 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 844 (1972).
- (3) P. A. Konstantinov und R. I. Shupik, Zh. Obshch. Khim. 33, 1251 (1963); C. A. 59, 10102c (1963).
- (4) Nach der IUPAC-Nomenklatur sind die hexanuclearen Sila-protophane nur sehr umständlich zu benennen. Eine einfachere Bezeichnung erlaubt die a[Atom/Aren]-Nomenklatur (Th. Kauffmann, Tetrahedron [London] 28, 5183 (1972)).
- (5) H.-H. Kniese, Diplomarbeit Universität Munster, 1973.
- (6) Bei der entsprechenden Lithiierung von 1,2-D₁-(2-thienyl)-äthan und 1,6-Di-(2-thienyl)-hexan betrug das Verhältnis Mono-/Dilithiumverbindung exakt 2:1, während 1,2-D₁-(2-thienyl)-äthylen praktisch ausschließlich monolithiiert wurde (J. Jackisch, Dissertation Universität Münster, 1973).
- (7) U. Weidner und A. Schweig, Angew. Chem. 84, 550 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 536 (1972).