

welche die kürzeren Seiten überbrücken (2.220(5) und 2.229(6) Å). Möglicherweise hat dieser Unterschied sterische und elektronische Gründe, die auf den *trans*-Einfluß der Pd–Pd-Bindung und auf den Raumanspruch der Phenylsubstituenten zurückzuführen sind. Die längeren Seiten (3.742(3) Å) sind darüber hinaus nahezu symmetrisch von zwei Chloratomen überbrückt. Die spektroskopischen Daten<sup>[6]</sup> von **2a** stehen mit der Kristallstruktur in Einklang.

Das  $\text{BF}_3$ -Salz **2b** haben wir durch Umsetzung von **1** und  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  (1:1) hergestellt. Das Solvens scheint Geschwindigkeit und Selektivität der Reaktion entscheidend zu beeinflussen; mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bildete sich **2b** in quantitativer Ausbeute. Auch das Molverhältnis der Reaktanten spielt eine wichtige Rolle, da bereits ein geringer Überschuß des Kupferreagens zur Bildung des Komplexes **3** führt. Setzt man **1** und  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  im Molverhältnis 1:3 um, entsteht **3** in quantitativer Ausbeute. **3** wird auch bei der Reaktion von **1** mit  $\text{AgBF}_4$  (1:2) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gebildet.

Mit  $[(\text{PPh}_3)_2\text{AuCl}]$  und  $\text{TiPF}_6$  anstelle von  $[(\text{PPh}_3)_2\text{CuBr}]_4$  und  $\text{TiPF}_6$  reagierte **1** zu einer (extrem ölichen) Mischung phosphanhaltiger Cluster-Verbindungen ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Nachweis). Trotz intensiver Bemühungen konnte kein Feststoff isoliert werden. Da sich kein Niederschlag bildet, muß das Gold komplexiert vorliegen. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten des Produkts aus **1** und  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SAuCl}]$  zeigen die chemische und magnetische Nicht-Äquivalenz aller vier Phosphoratome. Vermutlich hat sich das Au-Atom in eine Pd–P-Bindung geschoben<sup>[7]</sup>. Diese Reaktion unterstreicht, daß die Pd–P-Bindung labiler als die Pt–P-Bindung ist, denn der Diplatin-Komplex führt zu einer A-Frame-Struktur, in der  $\text{AuCl}$  die Pt–Pt-Bindung überbrückt<sup>[3b]</sup>.

Nach unseren Ergebnissen ist die Haupttriebkraft der Reaktionen von **1** mit Kupferreagentien die Bildung von unlöslichem  $\text{CuCl}$ . Dabei entsteht eine Koordinationslücke am Palladiumzentrum. Sind keine passenden Liganden im Reaktionsmedium vorhanden, dimerisiert die Einheit zum vierkernigen Cluster. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt, daß **1** und **3** zu **2b** reagieren (Molverhältnis 1:1,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25°C, 2 h, 90% Ausbeute ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR)). Diese Ergebnisse zeigen auch, daß in bestimmten Fällen die formale Ähnlichkeit von Komplexen mit Metallen der 11. Gruppe keine übereinstimmende Reaktivität garantiert.

Eingegangen am 30. März 1987 [Z 2167]

- [1] A. L. Balch in L. H. Pignolet (Hrsg.): *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*, Plenum, New York 1983, S. 167; R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* 12 (1983) 99, zit. Lit.
- [2] a) P. Braunstein, J.-M. Jud, Y. Dusausoy, J. Fischer, *Organometallics* 2 (1983) 180; b) P. Braunstein, J.-M. Jud, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 5; c) M. C. Grossel, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) C50; d) P. Braunstein, C. de Meric de Bellefon, M. Ries, *ibid.* 262 (1984) C14; e) P. Braunstein, J. Kervennal, J.-L. Richert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 768.
- [3] a) P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4185; b) G. J. Arsenault, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, I. Treurnicht, *Angew. Chem.* 99 (1987) 79; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 86.
- [4] **2a** · 2( $\text{CH}_3\text{CO}$ )<sub>2</sub>: triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ ,  $a = 14.826(7)$ ,  $b = 16.440(7)$ ,  $c = 12.598(5)$  Å,  $\alpha = 68.15(3)$ ,  $\beta = 84.63(2)$ ,  $\gamma = 67.76(2)$ °,  $V = 2634(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{theor.}} = 1.538$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1228$ ,  $\lambda = 0.7107$  Å,  $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 9.31$  cm<sup>-1</sup>, 6651 unabhängige Reflexe (Siemens-AED-Diffraktometer,  $\theta = 3$  bis 23°). Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Fourier-Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (3278 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ). Pd, Cl und P wurden anisotrop verfeinert (SHELX-Programm [5]). Die Phenylgruppen wurden in den letzten Verfeinerungscyclen als starre Gruppen behandelt. Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen platziert.  $R = 0.076$ ,  $R_{\text{w}} = 0.080$ . Weitere Ein-

zelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52428, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [5] G. M. Sheldrick: *SHELX, System of Computing Programs*, University of Cambridge 1976.
- [6] **2a**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 4.70$  (t, 4 H,  $^2J(\text{P}-\text{H}) = 11.5$  Hz,  $\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$ ),  $\delta_{\text{A}} = 3.5$ ,  $\delta_{\text{B}} = 3.1$  (jeweils nicht aufgelöstes Multiplett, jeweils 2 H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$  ext.): AA'A''A'''BB'B''-Spinsystem, infolge nicht aufgelöster Kopplungen als AB-System registriert,  $\delta_{\text{A}} = -6.36$ ,  $\delta_{\text{B}} = -14.96$ . IR (KBr):  $\nu = 845$  s, br ( $\text{PF}_3$ ) cm<sup>-1</sup>. **2b**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 4.33$  (t, 4 H,  $^2J(\text{P}-\text{H}) = 11.5$  Hz,  $\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$ ),  $\delta_{\text{A}} = 3.22$ ,  $\delta_{\text{B}} = 3.0$  (jeweils nicht aufgelöstes Multiplett, jeweils 2 H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$  ext.): wie bei **2a** nicht aufgelöste Kopplungen,  $\delta_{\text{A}} = -6.16$ ,  $\delta_{\text{B}} = -15.2$ . IR (KBr):  $\nu = 1075$  s, br ( $\text{BF}_3$ ) cm<sup>-1</sup>. **3**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.34$  (Pseudoquintett, 4 H,  $J_{\text{app}} = 4.5$  Hz,  $\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$ ), 1.48 (s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Liganden).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$  ext.):  $\delta = -5.25$  (s). IR (Nujol):  $\nu = 2285$  w ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1075 s, br ( $\text{BF}_3$ ) cm<sup>-1</sup>. Von allen Komplexen wurden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten.
- [7] Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind in Einklang mit einer *triangulo-Pd<sub>2</sub>Au(μ-dppm)<sub>2</sub>*-Struktur, in der die Liganden eine Pd–Au- und die Pd–Pd-Bindung überspannen. Derartige Anordnungen fanden wir bereits bei verwandten Heterometall-Clustern [2a, d].

## Die Rolle der Debye-Abschirmungslänge beim geordneten Zusammentreten zylindrischer Nickeldimethylglyoxim-Partikel\*\*

Von Tsuneo Okubo\*

Es gibt viele biologisch interessante Systeme, in denen lange zylindrische Partikel mit makromolekularen Dimensionen dreidimensionale, hexagonale Anordnungen bilden. Dabei kann der Abstand zwischen den Zentren der einzelnen Partikel ein Mehrfaches des Zylinderdurchmessers betragen<sup>[1,2]</sup>. Bernal und Fankuchen<sup>[11]</sup> haben das zylindrische Tabakmosaikvirus (Länge 300 nm, Durchmesser 17 nm) eingehend röntgenographisch untersucht und fanden, daß die Partikel in Lösung eine geordnete Phase bilden. Der Ordnungsvorgang wurde experimentell und theoretisch aufgeklärt und dem Zusammenspiel von elektrostatischer Partikelabstoßung und van-der-Waals-Anziehung zugeschrieben. Die Frage nach der Ausbalancierung dieser Kräfte bei der Bildung hexagonaler Anordnungen bleibt aber nach wie vor offen<sup>[3,4]</sup>. Kürzlich haben wir die Gitterstrukturen schwerer Kugeln (spezifisches Gewicht 1.03–19.3) im Sedimentationsgleichgewicht detailliert untersucht<sup>[5–7]</sup>. Aus diesen Experimenten wurde geschlossen, daß die Ordnung der Kugeln durch ihre elektrostatische Abstoßung und ihre vergrößerten Debye-Abschirmungslängen hervorgerufen wird, die durch die Erdanziehung kompensiert werden.

Wir haben nun an monodispersen, zylindrischen Nickeldimethylglyoxim-Partikeln (Länge 9.6 μm, Durchmesser 0.12 μm) die Bildung hexagonaler Anordnungen im Sedimentationsgleichgewicht studiert. Aus den Abständen zwischen den Partikeln bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen wurde der Young-Modul der Gitterstrukturen abgeschätzt.

Die Partikel wurden wie folgt erhalten: 0.5 g Dimethylglyoxim (Biacetylidioxim) in 50 mL Ethanol und 0.4 g Nickelacetat in 40 mL Wasser wurden zu 200 mL einer wäßrigen Lösung mit 1.75 Gew.-% des nicht ionischen Detergents OP-30 (Polyoxyethylen(30)octylphenylether, Nikko Chemicals Co., Tokio (Japan)) gegeben. Die Mischung wurde

[\*] Prof. Dr. T. Okubo  
Department of Polymer Chemistry  
Kyoto University, Kyoto 606 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Kurata Foundation und dem japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.

gerührt und mit 400 mL Wasser versetzt. Die auf diese Weise erhaltenen scharlachroten Sole wurden mindestens drei Wochen gegen entionisiertes reines Wasser dialysiert. Die Größe der zylindrischen (stäbchenförmigen) Partikel wurde elektronenmikroskopisch ermittelt: Länge und Durchmesser betrugen  $9.6 \pm 1.4 \mu\text{m}$  bzw.  $0.12 \pm 0.03 \mu\text{m}$ . Die Monodispersität war ziemlich hoch. Das Zeta-Potential der Sole betrug  $-44.4 \pm 1.4 \text{ mV}$  in reinem Wasser (Lazer-Zee-Meter, Modell 501, Pen Kem, Inc., Bedford Hills, NY (USA)). Das für die Reinigung und für die Herstellung der Lösung verwendete Wasser wurde mit Kationen- und Anionenaustauschern entionisiert (Amberlite IR-120B und IRA-400) und anschließend mit einem Milli-Q-System (Millipore Co., Bedford, MA (USA)) weiter gereinigt.

Für die Photographien der Nickeldimethylglyoxim-Partikel wurde ein metallurgisches Umkehrmikroskop verwendet (Axiomat IAC, Carl Zeiss, D-7082 Oberkochen). Als Suspensionszelle diente ein Glaszylinder (Höhe 7 cm, Durchmesser 2 cm) mit planarem Glasboden. Die geordnete Struktur bildete sich innerhalb einiger Stunden nach Einführen von 10 mL Suspension in die Zelle; zuverlässige Werte für den Partikelabstand konnten nach 24 h registriert werden. Die Höhe der Sedimentationsschicht der zylindrischen Partikel betrug im Sedimentationsgleichgewicht weniger als 1 mm.

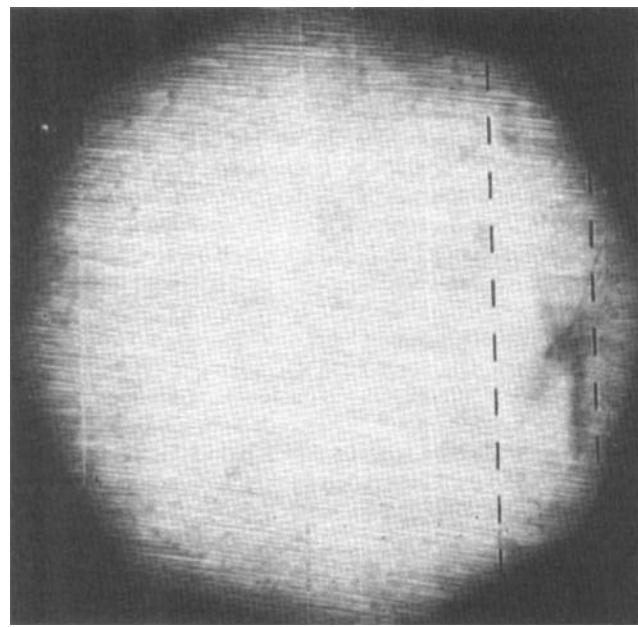


Abb. 1. Typisches Bild der geordneten Bereiche zylindrischer Nickeldimethylglyoxim-Partikel im Sedimentationsgleichgewicht.  $\phi^* = 0.0816 \text{ Vol-}\%$  in salzfreier wässriger Suspension. Der Abstand zwischen den gestrichelten parallelen Linien beträgt  $10 \mu\text{m}$ . Die zylindrischen Partikel bewegen sich um die Gleichgewichtslage und sind über die gesamte Fläche in gleicher Entfernung voneinander angeordnet.

Zur mikroskopischen Beobachtung diente der Glasboden der Zelle. Abbildung 1 zeigt ein typisches Bild. Die zylindrischen Partikel sind hexagonal in der salzfreien Suspension angeordnet. Die mikroskopische Betrachtung zeigte, daß sich die Partikel entsprechend der Debye-Abschirmungslänge ( $D_1$ ) wie vergrößerte Zylinder verhielten und daß die effektive Größe der Zylinder einschließlich  $D_1$  sich mit zunehmender Ionenstärke des Solvens verringerte ( $[\text{NaCl}] = 10^{-6}$  bis  $10^{-3} \text{ M}$ ). Es sei darauf hingewiesen, daß sich die geordnete Verteilung über den gesamten Glasboden der Zelle erstreckte; häufig wurden auch Korngrenzen

beobachtet. Die Debye-Abschirmungslänge  $D_1$  wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$D_1 = (4\pi B n)^{-1/2} \quad (1)$$

$B$  ist die Bjerrum-Länge, die durch die Beziehung  $e^2/\varepsilon k T$  gegeben ist;  $e$  = Ladung,  $\varepsilon$  = Dielektrizitätskonstante des Solvens;  $n$  ist die Konzentration der „freien“ Kationen und Anionen in Lösung. In Abwesenheit von Fremdsalzen ist  $n$  die Summe der Konzentrationen diffusionsfähiger Gegenionen sowie Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen aus dem Wasser. Wir haben keine Informationen über die stöchiometrische Ladungszahl an der Oberfläche der Partikel. Ferner soll der Anteil an „freien“ Gegenionen der kugelförmigen Partikel unter 0.1 liegen<sup>[8,9]</sup>. Bei unserer Untersuchung könnte diese Konzentration zu vernachlässigen sein, jedoch ist sie auf keinen Fall größer als die Konzentration der  $\text{H}^+$ - und der  $\text{OH}^-$ -Ionen. Wir schätzen die effektive Ionenkonzentration des eingesetzten Wassers auf etwa  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ . Für  $D_1$  ergibt sich daraus  $0.43 \mu\text{m}$ . Dieser berechnete Wert kommt dem Wert von  $D_1 = 0.42 \mu\text{m}$  sehr nahe, der experimentell über den extrapolierten Wert des Partikelabstands in der obersten Schicht der Suspension,  $2D_{\text{exp},u}$  ( $= 0.95 \mu\text{m}$ ), ermittelte wurde. Der beobachtete  $2D_{\text{exp},u}$ -Wert läßt sich zufriedenstellend mit der Debye-Abschirmungslänge erklären. Für einen quantitativen Vergleich muß allerdings das zuverlässigere Abstoßungspotential der elektrostatischen Doppelschichten berücksichtigt werden.

Interessanterweise nimmt der beobachtete Abstand  $2D_{\text{exp}}$  zwischen den Partikeln am Boden der sedimentierten Schicht mit steigenden Anfangskonzentrationen der Partikel kontinuierlich ab. Das bedeutet, daß die Zylinderhüllen (mit der Größe der Debye-Abschirmungslängen) weich und elastisch sind und durch die Partikel der oberen Schichten aufgrund der Erdanziehung ziemlich leicht komprimiert werden. In Übereinstimmung mit der Diskussion von Crandall und Williams<sup>[10]</sup> und eigenen Ergebnissen<sup>[5]</sup> kann der Young-Modul  $E$  der Sedimentationsschicht nach Gleichung (2) abgeschätzt werden:

$$2D_{\text{exp}} = 2D_{\text{exp},u} - (\rho_{\text{eff}} g / 2D_{\text{exp},u} \phi^*) / (100 E) \quad (2)$$

Dabei ist  $\phi^*$  die Anfangskonzentration der Nickeldimethylglyoxim-Sole,  $g$  die Gravitationskonstante,  $\rho_{\text{eff}}$  die effektive Dichte, gegeben durch das spezifische Gewicht der Zylinder abzüglich dem des Solvens, und  $l$  die Höhe der Flüssigkeitsschicht in der Zelle. Abbildung 2 zeigt  $2D_{\text{exp}}$  als Funktion von  $\phi^*$  für die zylindrischen Partikel in salzfreier Suspension. Die Linearität im Bereich  $\phi^* < 0.05 \text{ Vol-}\%$

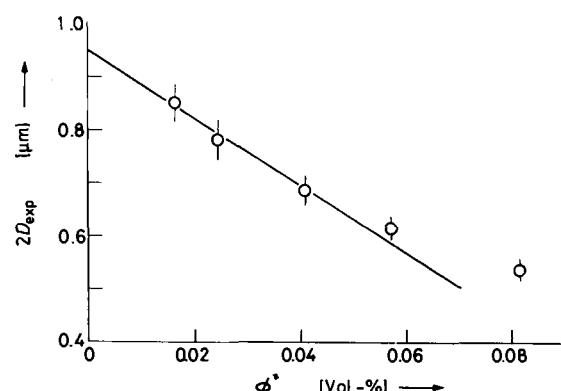


Abb. 2. Darstellung von  $2D_{\text{exp}}$  als Funktion von  $\phi^*$  für zylindrische Nickel-dimethylglyoxim-Partikel in salzfreier, wässriger Suspension.  $2D_{\text{exp},u} = 0.95 \mu\text{m}$ .

% war zufriedenstellend; die Werte für  $2D_{\text{exp},u}$  und  $E$  wurden zu  $0.95 \mu\text{m}$  bzw.  $0.47 \text{ Pa}$  geschätzt. Interessanterweise ist dieser  $E$ -Wert mit den Werten vergleichbar, die bisher für kugelförmige Partikel mitgeteilt wurden (diese liegen zwischen  $0.01$  und  $100 \text{ Pa}$ )<sup>[5-7,9-11]</sup>.

Diese Untersuchungen zeigen, daß die Debye-Abschirmungslänge eine wichtige Rolle bei der Ordnung der zylindrischen Partikel spielt. Eine quantitative Diskussion steht zwar noch aus, doch kann die Ordnung der Zylinder auf das Modell starrer Kugeln zurückgeführt werden, bei dem die Debye-Länge zur tatsächlichen Größe der Kugeln addiert wird. Dieses Modell ist in Einklang mit der Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie (DLVO-Theorie) über die Stabilität von Kolloiden<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 6. März,  
veränderte Fassung am 4. Mai 1987 [Z 2127]

CAS-Registry-Nummern:

Nickeldimethylglyoxim: 13478-93-8/Nickelacetat: 373-02-4/Dimethylglyoxim: 95-45-4.

- [1] J. D. Bernal, I. Fankuchen, *J. Gen. Physiol.* 25 (1941) 111.
- [2] D. P. Riley, G. Oster, *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 107; E. Rome, *J. Mol. Biol.* 27 (1967) 591; R. J. Goldacre, *Nature (London)* 174 (1954) 732.
- [3] L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 51 (1949) 624; R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1714; V. A. Parsegian, *Annu. Rev. Biophys. Biophys.* 2 (1973) 221; S. L. Brenner, D. A. McQuarrie, *Biophys. J.* 13 (1973) 301; S. L. Brenner, V. A. Parsegian, *ibid.* 14 (1974) 327.
- [4] V. A. Parsegian, S. L. Brenner, *Nature (London)* 259 (1976) 632.
- [5] T. Okubo, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 2394.
- [6] T. Okubo, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 5182.
- [7] T. Okubo, *Colloid Polym. Sci.*, im Druck.
- [8] W. Vanderhoff, H. J. van de Hul, R. J. M. Tausk, J. T. G. Overbeek in G. Goldfinger (Hrsg.): *Clean Surfaces: Their Preparation and Characterization for Interfacial Studies*, Dekker, New York 1970; K. Ito, N. Ise, T. Okubo, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 5732; S. Alexander, P. M. Chaikin, P. Grant, G. J. Morales, P. Pincus, D. Hone, *ibid.* 80 (1984) 5776.
- [9] T. Okubo, *Polym. Prepr. Jpn.* 36 (1987) 1120; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, im Druck.
- [10] R. S. Crandall, R. Williams, *Science (Washington, DC)* 198 (1977) 293.
- [11] S. Mitaku, T. Otsuki, K. Enari, A. Kishimoto, K. Okano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 17 (1978) 305; T. Otsuki, S. Mitaku, K. Okano, *ibid.* 17 (1978) 627; S. Mitaku, T. Otsuki, K. Okano, *ibid.* 19 (1980) 439; T. Otsuki, A. Kishimoto, S. Mitaku, K. Okano, *ibid.* 20 (1981) 509; H. M. Joanicot, M. Jorand, P. Pieranski, F. Rothen, *J. Phys. (Orsay, Fr.)* 45 (1984) 1413; H. M. Lindsay, P. M. Chaikin, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 3774; T. Okubo, *J. Colloid Interface Sci.* 117 (1987) 165.
- [12] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek: *The Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam 1948.

## Dimerisierung von 1,6-Dithiacyclodeca-3,8-diin in Gegenwart von Cobaltkomplexen; einfache Synthese eines [2.2](2,5)Thiophenophan-Derivats\*\*

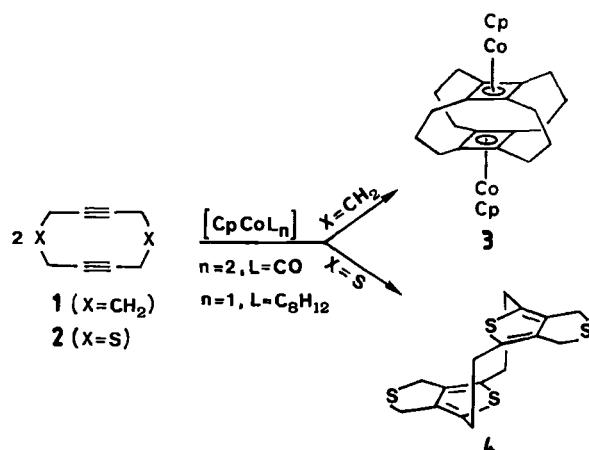
Von Rolf Gleiter\*, Michael Karcher, Bernhard Nuber und Manfred L. Ziegler

Professor Hermann Schildknecht zum 65. Geburtstag gewidmet

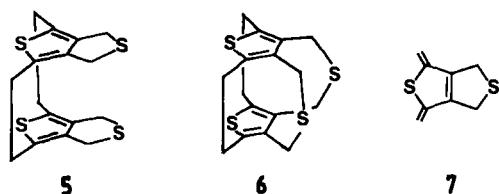
Kürzlich zeigten wir, daß Cyclodeca-1,6-diin 1 in Gegenwart von  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$  oder  $[\text{CpCo}(\text{C}_8\text{H}_{12})]$  ( $\text{Cp} = \eta^5$ -

$\text{C}_5\text{H}_5$ ) zu einem Cyclobutadieno-Superphan 3 dimerisiert, das von zwei CpCo-Einheiten überdacht ist<sup>[11]</sup>.

Um den Anwendungsbereich und die Grenzen dieser neuen Reaktion zu prüfen, haben wir 1,6-Dithiacyclodeca-



3,8-diin 2<sup>[2]</sup> mit  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$  und mit  $[\text{CpCo}(\text{C}_8\text{H}_{12})]$  umgesetzt. Beim Erhitzen von  $1.0 \text{ g}$  (5.95 mmol) 2 mit  $1.07 \text{ g}$  (5.95 mmol)  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$  in *n*-Octan entstand ein farbloßes Produkt (120 mg), das keine CpCo-Einheit enthielt. Aus den physikalischen Daten des Produkts (siehe Tabelle 1) ging ein Molekulargewicht von 336 hervor, und aus den IR-, UV-<sup>[3]</sup> und NMR-Daten ließ sich die Anwesenheit von Thiophen-Einheiten und zwei nicht äquivalenten  $\text{CH}_2$ -Brücken ableiten. Beim Erhitzen von 2 mit den Co-Komplexen im Molverhältnis 1:0.1 erhielten wir das gleiche Produkt. Drei Strukturen – die *anti*- 4 und *syn*-Isomere 5 sowie die Käfigverbindung 6 – sind mit den spektroskopischen Daten in Einklang.



Aus dem Befund, daß der intensivste Peak im Massenspektrum des Produkts bei  $m/z$  168 auftritt ( $M^{\oplus}/2$ ), gaben wir 4 und 5 vor 6 den Vorzug.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten von 4.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2950$ (w), 2940 (m), 2920 (m), 2840 (w), 1440 (m), 1430 (m), 1365 (m), 1315 (m), 1170 (m), 1045 (w) $\text{cm}^{-1}$
UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 253$ (3.91), 288 nm (3.83)
<sup>1</sup> H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, TMS): $\delta = 2.73$ -2.84, 2.97-3.07 (AA'BB'), 3.94, 3.78 (AB, $J_{\text{AB}} = 12.8 \text{ Hz}$ )
<sup>13</sup> C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.46 MHz): $\delta = 146.2$ (s), 138.8 (s), 30.3 (t), 27.8 (t)
MS (70 eV): $m/z$ 336 (2.9%, $M^{\oplus}$ ), 168 (100%, $M^{\oplus}/2$ )

Um das Problem zu lösen und weitere Informationen über die Molekülstruktur zu gewinnen, führten wir eine Röntgen-Strukturanalyse aus<sup>[4]</sup>. Demnach liegt im Kristall 4 vor (Abb. 1). Die Thiophenringe haben Briefumschlag-

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. M. Karcher  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. B. Nuber  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld 234, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und der Degussa AG gefördert.