

% war zufriedenstellend; die Werte für $2D_{\text{exp.u}}$ und E wurden zu $0.95 \mu\text{m}$ bzw. 0.47 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 Pa)^[5-7,9-11].

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^[12].

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. Bioeng.* 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. Jo-rand, 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.

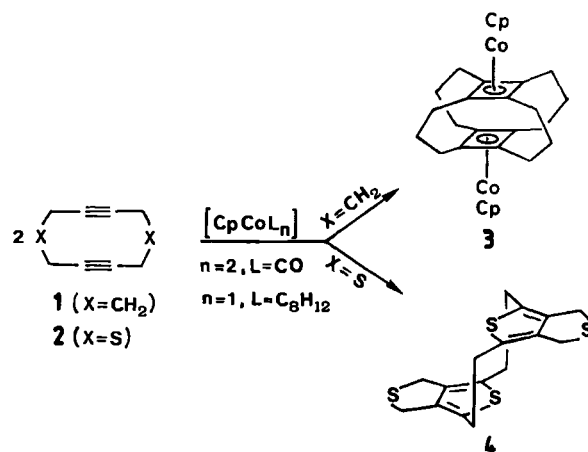
Dimerisierung von 1,6-Dithiacyclodeca-3,8-diin in Gegenwart von Cobaltkomplexen; einfache Synthese eines [2.2(2,5)Thiophenophan-Derivats**

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

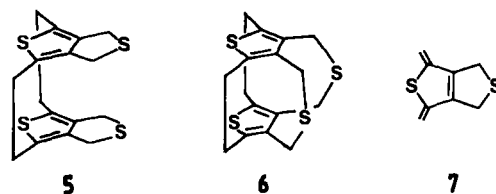
Professor Hermann Schildknecht zum 65. Geburtstag gewidmet

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^[1].

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



3,8-diin **2**^[2] mit $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ und mit $[\text{CpCo}(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ umgesetzt. Beim Erhitzen von 1.0 g (5.95 mmol) **2** mit 1.07 g (5.95 mmol) $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ in *n*-Octan entstand ein farbloses Produkt (120 mg), das keine CpCo-Einheit enthält. Aus den physikalischen Daten des Produkts (siehe Tabelle 1) ging ein Molekulargewicht von 336 hervor, und aus den IR-, UV-^[3] und NMR-Daten ließ sich die Anwesenheit von Thiophen-Einheiten und zwei nicht äquivalenten 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 ($M^+/2$), 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) cm^{-1}
UV (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 253 (3.91), 288 nm (3.83)
¹ H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz, TMS): δ = 2.73–2.84, 2.97–3.07 (AA'BB'), 3.94, 3.78 (AB, $J_{\text{AB}} = 12.8 \text{ Hz}$)
¹³ C-NMR (CDCl_3 , 75.46 MHz): δ = 146.2 (s), 138.8 (s), 30.3 (t), 27.8 (t)
MS (70 eV): m/z 336 (2.9%, M^+), 168 (100%, $M^+/2$)

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

Konformation: die Ebene C2-S-C5 bildet mit der Ebene der sp^2 -Kohlenstoffatome einen Winkel von 9.2° . Die beiden Ebenen mit diesen Atomen sind 2.644 \AA voneinander entfernt. Ähnliche geometrische Parameter wurden auch beim Stammsystem [2.2](2,5)Thiophenophan gefunden^[5].

Wir nehmen an, daß die neue Reaktion über ein Cobaltacyclopentadien^[6] verläuft, in welchem ein Schwefelzentrum mit dem Metall verknüpft ist. Ein solcher Komplex

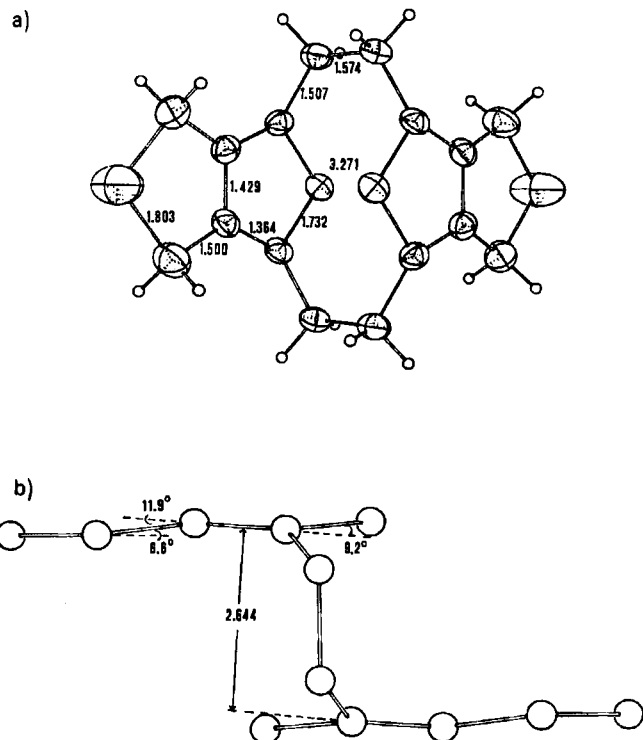


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall mit wichtigen Abständen [Å] und Winkeln. a) Blick von oben, b) Blick von der Seite.

könnte das Exomethylen-Derivat **7** ergeben, das zu **4** dimerisiert.

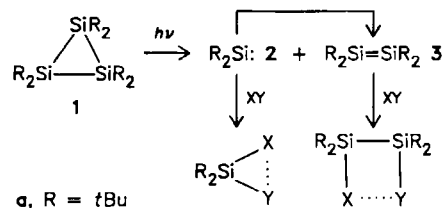
Eingegangen am 2. März 1987 [Z 2121]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 195.
[2] G. Eglington, I. A. Cardy, R. A. Raphael, G. A. Sim, *J. Chem. Soc.* 1964, 1154.
[3] H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel, C. W. Theobald, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1428.
[4] **4**, $a = 7.528(2)$, $b = 8.646(3)$, $c = 11.742(3) \text{ \AA}$, $\beta = 98.44(2)^\circ$, $V = 756.0 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Kristallgröße $0.11 \times 0.22 \times 0.42 \text{ mm}^3$ (aus CH_2Cl_2). Siemens-Stoe-Diffraktometer, ω -Scan ($3^\circ < 2\theta < 60^\circ$), $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.7106 \text{ \AA}$); 1492 Reflexe, davon 1453 als beobachtet eingestuft ($I > 2.5\sigma(I)$). Kristallographische Berechnungen mit dem SHELXTL-Programmpaket 5.1 (Dezember 1985). Empirische Absorptionskorrektur (5 Reflexe, 2θ -Bereich $9\text{--}36^\circ$, ω -Scan). Relativer Bereich der Transmissionsfaktoren: $0.89\text{--}1.00$ ($\mu = 5.9 \text{ cm}^{-1}$). Kleinste-Quadrat-Verfeinerung mit $(\sum w|F_o| - |F_c|)^2$ ($w = 1/\sigma^2(F)$). Strukturlösung durch direkte Methoden (SOLVE, SHELXTL). H-Atome durch Differenz-Fourier-Methoden lokalisiert und isotrop verfeinert; $R = 0.046$, $R_w = 0.041$. Restelektronendichte $< 0.55 \text{ e/\AA}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52317, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[5] N. B. Pahor, M. Calligaris, L. Randaccio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1978, 42.
[6] H. Yamazaki, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) 22; R. B. King, I. Haiduc, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4044.

Phosphasilirene, dreigliedrige Ringe mit PC-Doppelbindung**

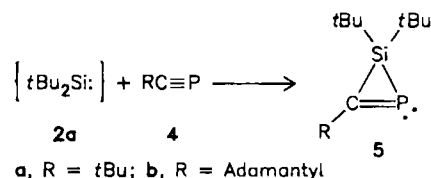
Von Annemarie Schäfer, Manfred Weidenbruch*, Wolfgang Saak und Siegfried Pohl

Die Photolyse von Cyclotrisilanen **1** verläuft unter Spaltung zweier Si-Si-Bindungen zu einer Mischung von Silandiylen (Silylenen) **2** und Disilenen **3**, die bei geeignetem Substitutionsmuster vollständig in **3** übergeht^[1,2]. Bei thermisch weniger stabilen Verbindungen **3** können **2** und **3** entweder nebeneinander oder auch einzeln durch eine Vielzahl von Insertions- und Additionsreaktionen abgefangen werden^[3].

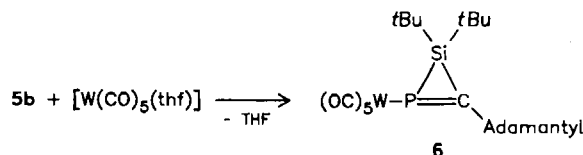


So reagiert das durch Belichtung von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan **1a**^[4] erhaltene Di-*tert*-butylsilandiy **2a** mit Nitrilen ($\text{XY} = \text{RC}\equiv\text{N}$) durch $[2+1]$ -Addition an die Dreifachbindung zu Azasilirenen, die sich vermutlich wegen der zu hohen Ringspannung unter spontaner σ -Dimerisation zu 1,4- oder zu 1,3-Diaza-2,5-disila-1(6),3-cyclohexadienen umsetzen^[5]. Weil die $\text{C}=\text{P}$ -Bindung deutlich länger als die $\text{C}=\text{N}$ -Bindung ist, sollten bei der Addition von **2a** an Phospha-alkyne^[6] spannungsärmere und damit stabilere dreigliedrige Ringe zu erwarten sein.

Belichten von **1a** und den Phospha-alkinen **4a**^[7] und **4b**^[8] im Molverhältnis 1:2 (um neben **2a** gegebenenfalls auch das Disilen **3a** abfangen zu können) ergibt überraschend einfach die Phosphasilirene **5a** bzw. **5b**^[9] als erste dreigliedrige Ringe mit PC-Doppelbindung.



Von den formal ähnlichen „side-on“ gebundenen Komplexen von **4a** und Platin(0)^[10] unterscheiden sich die Dreiringe **5** beträchtlich. Der unterschiedliche Bindungsstand spiegelt sich etwa in den ^{31}P -NMR-Spektren wider: Die Signale für **5a** ($\delta = 274.0$) und **5b** (272.6) liegen im ty-



* Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dr. A. Schäfer, Dipl.-Chem. W. Saak, Prof. Dr. S. Pohl, Fachbereich Chemie der Universität Carl-von-Ossietzky-Straße 9-11, D-2900 Oldenburg

** Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG gefördert. - 29. Mitteilung: M. Weidenbruch, K.-L. Thom, S. Pohl, W. Saak, *Monatsh. Chem.*, im Druck.