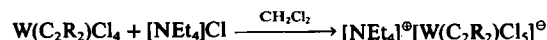
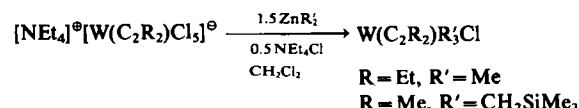


chemischen Verschiebungen der Alkin-C-Atome in den NMR-Spektren (vgl. Supplement) sind mit $\delta(^{13}\text{C}) \approx 270$ unseres Wissens größer als alle früher gefundenen.

Aufgrund der Bildung der Etheraddukte überrascht es nicht, daß $\text{W}(\text{C}_2\text{R}_2)\text{Cl}_4$ auch Chlorid-Ionen addiert.



Die so entstehenden anionischen Alkin-Komplexe sind besonders für Alkylierungen mit Dialkylzink geeignet, wobei Verbindungen des Typs $\text{W}(\text{C}_2\text{R}_2)\text{R}_3'\text{Cl}$ in guter Ausbeute (60–80%) erhalten werden.



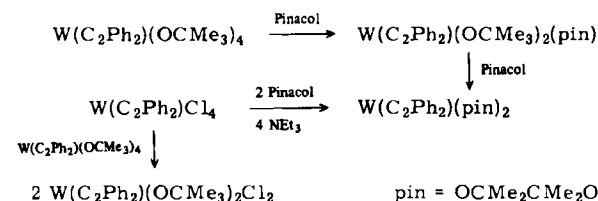
Versuche zur Herstellung von $\text{W}(\text{C}_2\text{Et}_2)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}$ ergaben Produktgemische, aus denen als destillierbares gelbes Öl $\text{W}(\text{C}_2\text{Et}_2)(\text{CHCMe}_3)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$ in geringer Ausbeute isoliert werden konnte.

Diese Bildungsweise von Alkyl- und Alkylden-Komplexen ist in bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem kürzlich beschriebenen chemischen Verhalten von Phenylimido-Komplexen^[3b]. Wir schlagen daher vor, das Konzept der Alkin-Metall-Wechselwirkung zu erweitern: Alkinliganden sind nicht nur doppelt geladene Anionen, sondern auch gute π -Donoren, ähnlich den Imido- und Oxoliganden.

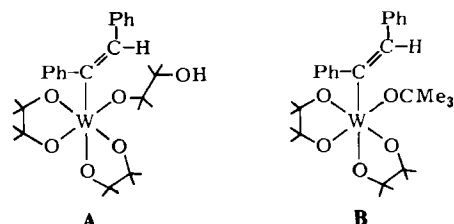


d^2 -Metall–C(Alkin)-Bindungslängen sind gewöhnlich sehr klein (ca. 205 pm) und sollten besonders für Metalle der dritten Übergangsreihe eine starke Überlappung zwischen d-Orbitalen und dem π -System des Liganden ermöglichen. In bestimmten Situationen wirkt das Alkin daher als ein stark π -gebundener dianionischer Hilfsligand, der die d^0 -Oxidationsstufe des Metallzentrums stabilisiert.

$\text{W}(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_4$ reagiert glatt mit LiOCMe_3 unter Bildung von $\text{W}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{OCMe}_3)_4$ in hoher Ausbeute. Einige verwandte Komplexe konnten ebenfalls hergestellt werden.



In Einklang mit unserer Beschreibung des Alkinliganden reagiert $\text{W}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{pin})_2$ mit Pinacol zu $\text{W}(\text{pin})_3$ und *cis*-Stilben. Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{W}(\text{pin})_3$ zeigt wie erwartet zwei Singuletts. In Anwesenheit von (+)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol wird eines dieser Signale zu einem Dublett aufgespalten, was das Vorliegen einer racemischen Mischung des chiralen Komplexes beweist. Bei der ^1H -NMR-Untersuchung des Reaktionsverlaufs fanden wir Hinweise auf eine Vinyl-Zwischenstufe A.



Die Reaktion von $\text{W}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{pin})_2$ mit *tert*-Butylalkohol führt zu dem analogen Vinyl-Komplex B, der isoliert und charakterisiert werden konnte.

Eingegangen am 19. August 1983 [Z 522]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1409–1423

- [1] S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 245 und zit. Lit.
[3] a) R. R. Schrock, *Science* 219 (1983) 13; b) S. F. Pedersen, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7483.
[4] A. Greco, F. Pirinoli, G. Dall'asta, *J. Organomet. Chem.* 60 (1973) 115.
[5] E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, *Naturwissenschaften* 70 (1983) 41.

Strukturanalyse an einem CaF_2 -Einkristall mit nur 6 μm Kantenlänge: Ein Experiment mit Synchrotronstrahlung

Von Rolf Bachmann, Heinz Kohler, Heinz Schulz*,
Hans-Peter Weber, Vladimir Kupčik, Michael Wendschuh-Josties, Andreas Wolf und Reinhard Wulff

In der Strukturforschung wurden bisher die hohe Intensität und die geringe Divergenz der Röntgenstrahlung eines Elektronensynchrotrons benutzt, um 1. die Meßzeit abzukürzen (z. B. um bei Proteinkristallen die Strahlenschädigung zu vermindern), 2. die für das Experiment optimale Wellenlänge wählen zu können (z. B. zur Bestimmung der Phasen mittels anomaler Dispersion) und 3. die räumliche Auflösung zu erhöhen (z. B. um bei Pulverspektren die Trennung bisher unaufgelöster Liniengruppen zu erreichen)^[1].

Des weiteren führen die hohe Luminosität der Strahlung und ihre scharfe Bündelung zu einer vielfachen Erhöhung des Signal/Rausch-Verhältnisses der Bragg-Reflexe. Diese Eigenschaft haben wir im Synchrotronstrahlungslaboratorium (HASYLAB) beim DESY (Hamburg) zur Klärung der Frage benutzt, inwieweit auch an extrem kleinen Kristallen noch genaue Reflexintensitäten gemessen werden können. Hierfür wurde ein Fünfkreisdiffraktometer verwendet^[2], das mit einem Germanium(111)-Doppelmonochromator ausgestattet ist und dessen Winkelauflösung von $1/1000^\circ$ die Messung von Reflexen mit Halbwertsbreiten $< 1/100^\circ$ ermöglicht (Fig. 1). CaF_2 -Einkristalle verschiedener Größe wurden an der Synchrotronquelle (Speicherring DORIS II, 3.5 GeV, 60–25 mA) und zum Vergleich auch mit einer herkömmlichen Molybdän-Röntgenquelle (2 kW) untersucht. Mit CaF_2 wählten wir eine Standardsubstanz, die nur leichte Elemente mit geringem Atomstreuvermögen enthält. Der kleinste Kristall, der mit der konventionellen Röntgen-Strahlungsquelle vermessen

[*] Prof. Dr. H. Schulz, Dr. R. Bachmann, H. Kohler, Dr. H. P. Weber
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Postfach 800665, D-7000 Stuttgart 80
Prof. Dr. V. Kupčik, M. Wendschuh-Josties, A. Wolf, R. Wulff
Mineralogisch-kristallographisches Institut der Universität Göttingen

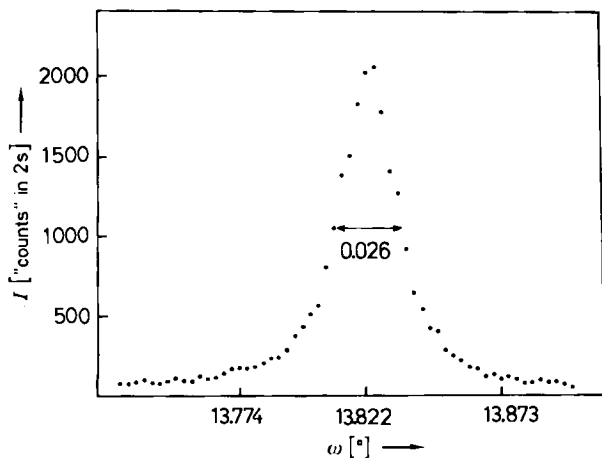


Fig. 1. ω -Scan („rocking curve“) des (220)-Reflexes.

werden konnte, hatte ein Volumen von $2000 \mu\text{m}^3$; mit Synchrotronstrahlung gelang die Aufnahme eines Datensatzes ($(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.73 \text{ \AA}^{-1}$) an einem Kristall von $200 \mu\text{m}^3$ (Fig. 2). Ähnlich kleine Kristalle wurden bisher nur von Substanzen vermessen, die ein etwa 20fach größeres Kristallstreuvermögen aufweisen^[3].

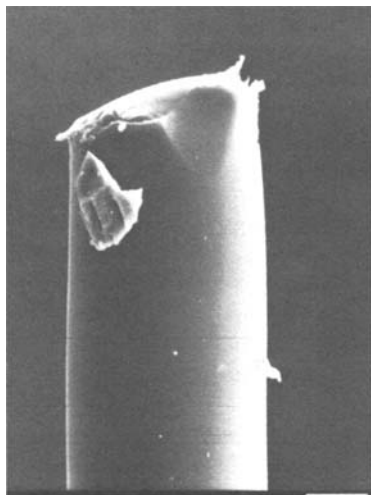


Fig. 2. Der an einem Glasfaden befestigte Calciumfluoridkristall in 1000facher Vergrößerung. Die Bildbreite entspricht dem Durchmesser eines menschlichen Haares; der am unteren Bildrand befindliche Maßbalken entspricht $10 \mu\text{m}$.

Tabelle 1. Kristallstreuvermögen [a]: Vergleich des gemessenen CaF_2 -Kristalls mit einem Kristall ähnlicher Größe.

	$\rho = \frac{\sum e}{v} [10^{24} \text{ cm}^{-3}]$	$V_{\text{Krist}} [10^{-12} \text{ cm}^3]$	$\lambda [10^{-8} \text{ cm}]$	$S [10^{12}]$
CaF_2	0.929	200	0.9101	130.1
$\text{Re}_2\text{P} [3]$	7.317	200	0.7107	3840

[a] Das Kristallstreuvermögen S ist definiert als $\rho^2 \cdot V_{\text{Krist}} \cdot \lambda^3$, wobei $\sum e$ die Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle mit dem Volumen v , V_{Krist} das Volumen des Kristalls und λ die Wellenlänge bedeuten.

Unser Experiment hat gezeigt, daß mit Synchrotronstrahlung Einkristall-Beugungsmessungen auch an Kristalliten mit einem Kristallstreuvermögen von etwa 10^{14} (Tabelle 1) durchgeführt werden können. Zahlreiche Materia-

lien, von denen sich keine größeren Kristalle züchten lassen, konnten bisher nur mit der aussageschwächeren Pulver-Methode untersucht werden. Es ist zu erwarten, daß künftig die Strukturen vieler interessanter Stoffgruppen aus Bereichen der Festkörperchemie (z. B. ionenleitende Kristalle wie NASICON und Katalysatoren wie Zeolithe), Mineralogie (z. B. Lamellen von zonar gebauten Kristallen) und Biochemie (z. B. Proteinkristalle) aufgeklärt werden. Die Verwendung kleinster Kristalle führt außerdem zu einer erheblichen Verringerung von systematischen Fehlerursachen wie Absorption und Extinktion, welche beide von der Kristallgröße abhängen. Im vorliegenden Fall ist der Einfluß der Absorption vernachlässigbar. Wie eine vorläufige Verfeinerung zeigt, scheinen die 22 gemessenen Reflexe keine Extinktion aufzuweisen; hierbei wurden die bekannten Temperaturfaktoren für CaF_2 benutzt^[4]. Im Standardkristallprojekt der American Crystallographic Association mit einer CaF_2 -Kugel von $440 \mu\text{m}$ Radius sind hingegen 85% aller Reflexe um mehr als 10% extinktionsgeschwächt^[4b]. Die vorläufige Verfeinerung unserer Daten ergab einen ungewichteten R -Wert von 4%. Daraus folgt, daß bei dieser Messung trotz der extrem geringen Größe des Kristalles ein Signal/Rausch-Verhältnis erreicht wurde, das dem bei konventionellen Diffraktometermessungen entspricht.

Durch Handhabung der Kristalle mit Mikromanipulatoren und durch Erhöhung der Strahlungsintensität mit einem „wiggler“^[5] sollten in naher Zukunft sogar Einkristalle vermessen werden können, deren Kristallstreuvermögen noch um mehr als eine Größenordnung kleiner ist.

Eingegangen am 29. August 1983 [Z 553]

- [1] J. C. Phillips, A. Wlodawer, M. Yevitz, K. O. Hodgson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 73 (1976) 128; J. C. Phillips, A. Wlodawer, J. M. Goodfellow, K. D. Watenpaugh, L. C. Sicker, L. H. Jensen, K. O. Hodgson, *Acta Crystallogr. A* 33 (1977) 445; D. E. Cox, J. B. Hastings, W. Thomlinson, C. T. Prewitt, *Nucl. Instrum. Methods* 208 (1983) 573.
- [2] V. Kupčik, R. Wulf, M. Wendschuh, A. Wolf, A. Paehler, *Nucl. Instrum. Methods* 208 (1983) 519.
- [3] W. Jeitschko, persönliche Mitteilung (1983); siehe auch R. Rühl, W. Jeitschko, *Abstr. 8th Eur. Crystallogr. Meet. Liège 1983*, S. 216.
- [4] a) W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr. A* 24 (1968) 425; b) M. J. Cooper, *ibid.* A 26 (1970) 208; c) M. J. Cooper, K. D. Runse, *ibid.* A 27 (1971) 622.
- [5] P. Guertler, A. Jackson, *Nucl. Instrum. Methods* 208 (1983) 163.

Zur Aktivität koordinierter 1,4-Diaza-1,3-diene (dad) bei C-C-Verknüpfungsreaktionen: 1,5-Dihydropyrrol-2-one aus (dad) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ und Dimethyl-acetylendicarboxylat**

Von Hans-Werner Frühauf*, Frank Seils, Maria J. Romao und Richard J. Goddard

C-C-Verknüpfungsreaktionen Übergangsmetall-koordinierter 1,4-Diaza-1,3-diene (dad) waren bisher nur von zweikernigen Carbonylkomplexen (dad) $\text{M}_2(\text{CO})_6$, z. B. mit Molybdän und insbesondere Ruthenium, bekannt^[4]. Als entscheidend wichtige Aktivierung für die C-C-Verknüpfung hoben die Autoren^[4] die von uns zuerst an den ent-

[*] Prof. Dr. H.-W. Frühauf, F. Seils
FB 6, Fachgebiet Organische Chemie der Universität - GH
Bismarckstraße 90, D-4100 Duisburg 1
M. J. Romao [+], Dr. R. J. Goddard [+]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
[+] Röntgen-Strukturanalyse.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.