

Fig. 1.  $\omega$ -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<sup>[3]</sup>.

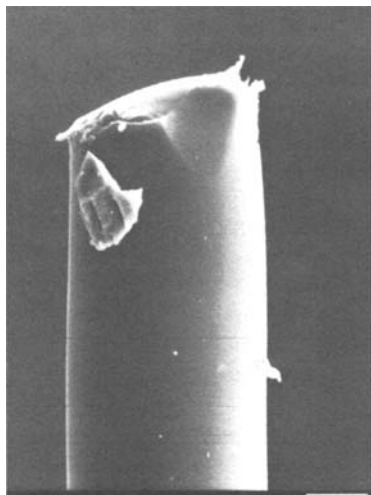


Fig. 2. Der an einem Glasfaden befestigte Calciumfluoridkristall in 1000facher Vergrößerung. Die Bildbreite entspricht dem Durchmesser eines menschlichen Haares; der am unteren Bildrand befindliche Maßbalken entspricht  $10 \mu\text{m}$ .

Tabelle 1. Kristallstreuvermögen [a]: Vergleich des gemessenen  $\text{CaF}_2$ -Kristalls mit einem Kristall ähnlicher Größe.

	$\rho = \frac{\sum e}{v} [10^{24} \text{ cm}^{-3}]$	$V_{\text{Krist}} [10^{-12} \text{ cm}^3]$	$\lambda [10^{-8} \text{ cm}]$	$S [10^{12}]$
$\text{CaF}_2$	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  $v$ ,  $V_{\text{Krist}}$  das Volumen des Kristalls und  $\lambda$  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  $\text{CaF}_2$  benutzt<sup>[4]</sup>. Im Standardkristallprojekt der American Crystallographic Association mit einer  $\text{CaF}_2$ -Kugel von  $440 \mu\text{m}$  Radius sind hingegen 85% aller Reflexe um mehr als 10% extinktionsgeschwächt<sup>[4b]</sup>. 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“<sup>[5]</sup> 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<sup>[4]</sup>. Als entscheidend wichtige Aktivierung für die C-C-Verknüpfung hoben die Autoren<sup>[4]</sup> 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.

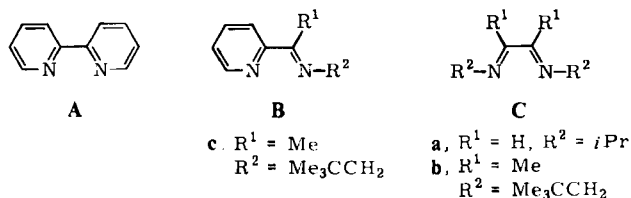
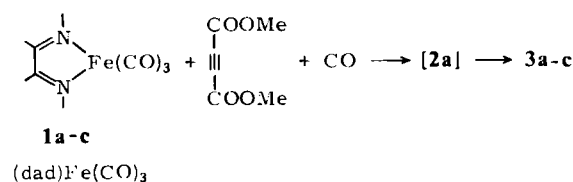


Fig. 1. 1,4-Diaza-1,3-dien(dad)-Ligandtypen und Beispiele für Substituenten.

sprechenden Eisenkomplexen beschriebene<sup>[2]</sup> unsymmetrische 6e-Koordination des dad-Systems hervor.

Die Umsetzung der Verbindungen 1a–c, die dad-Liganden der Typen B und C enthalten (vgl. Fig. 1), mit Dimethyl-acetylendicarboxylat in Gegenwart von CO führt bei  $\leq 0^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran zu den  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen 3a–c mit koordinierten 1,5-Dihydropyrrol-2-onen. Die für Synthesen interessanten Heterocyclen lassen sich z. B. aus 3a durch zugesetztes dad bei erhöhter Temperatur unter Rückbildung von 1a verdrängen (Formeln für 3a–c siehe Fig. 4).



Die Reaktion zeigt, daß, entgegen bisherigem Wissen, C–C-Verknüpfungsreaktionen an Übergangsmetall-koordinierten dad auch dann ablaufen können, wenn die dad ohne Einbeziehung einer C=N- $\pi$ -Bindung ausschließlich über die n-Elektronenpaare der Stickstoffatome koordiniert sind.

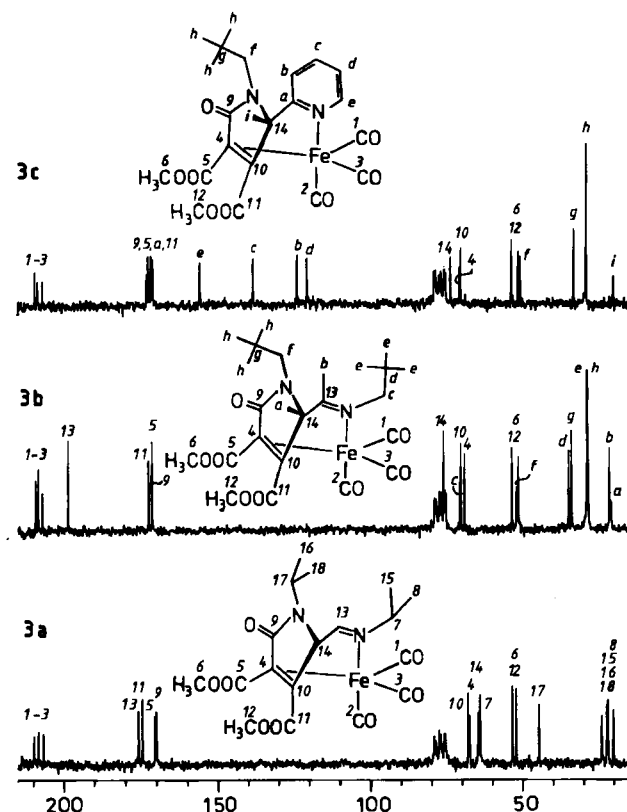


Fig. 4.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 3a–c in  $\text{CDCl}_3$  (20.15 MHz, 248 K, Lösungsmittelsignale abgeschnitten). Die Zuordnungen stützen sich auf die Fernkopplungen  $^2J_{\text{C,H}}$  in den voll gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sowie auf die für 3a gemessenen Relaxationszeiten  $T_1$  (vgl. Tabelle 4 im Supplement).

Tabelle 5. IR-Bandenlagen der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen in 3a–c in  $\text{CHCl}_3$ .

Verb.	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] [a]		
3a	2064,	2003,	1982
3b	2060,	1998,	1980
3c	2063,	2002,	1983

[a] Kalibrierung der Bandenlagen mit  $\text{DCl}_3$ -Gas; Wellenzahlrichtigkeit besser  $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Struktur von 3a wurde durch Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall bestimmt. Für 3b und 3c werden aus spektroskopischen (vgl. Fig. 4 und Tabelle 5) und sonstigen Eigenschaften zu 3a analoge Strukturen abgeleitet.

Im Reaktionsablauf zeigen sich aber Unterschiede. Während 3a durch Umlagerung einer kristallin isolierten und spektroskopisch charakterisierten, isomeren Verbindung 2a entsteht, werden 3b und 3c ohne bisher nachweisbare Zwischenstufen gebildet.

Eingegangen am 9. September 1983 [Z 544]  
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1435–1450

[2] H.-W. Frühauf, A. Landers, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 64.

[4] G. van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* 21 (1982) 151.

## Lithiumkomplexe mit pentahapto-gebundenem Cyclopentadienylliganden

Von Peter Jutzi\*, Ewald Schlüter, Carl Krüger und Siegfried Pohl

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Nach MO-Rechnungen hat Cyclopentadienyllithium  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$  eine pentagonal-pyramidale Struktur<sup>[1]</sup> und ist somit das einfachste Metallocen<sup>[1a]</sup>. Im Experiment gibt es für ein derartiges Strukturelement spektroskopische Hinweise bei  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$ -Lösungen in Donor-Solventien<sup>[2]</sup>, eine Isolierung und eindeutige Charakterisierung solcher Spezies ist bisher noch nicht beschrieben worden<sup>[3]</sup>.

Gibt man zu einer Lösung von Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium 1<sup>[4]</sup> in Hexan die ein-, zwei- bzw. dreizähligen Stickstoffbasen Chinuclidin, Tetramethylethylendiamin (tmeda) bzw. Pentamethyldiethylentriamin (pmdeta), so kann man die luftempfindlichen, kristallinen 1:1-Addukte 2a–c isolieren, die ebenfalls noch gut hexanlöslich sind und nach kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmung in Benzol monomer vorliegen<sup>[5a]</sup>.

	Base	Fp [ $^\circ\text{C}$ ]
( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) $_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Li}$ -Base	2a	86
	2b	124
	2c	79

Die Röntgen-Strukturanalysen<sup>[5b]</sup> von 2b und 2c zeigen, daß der Cyclopentadienylring jeweils durch  $\eta^5$ -Koordination an das Alkalimetallatom gebunden ist<sup>[6]</sup>. Die Strukturen der Komplexe 2b und 2c sind sehr ähnlich, da auch in 2c nur zwei Stickstoffatome der potentiell dreizähligen Base pmdeta an das Lithiumatom koordiniert werden (Fig. 1).

[\*] Prof. Dr. P. Jutzi, E. Schlüter, Priv.-Doz. Dr. S. Pohl  
 Fakultät für Chemie der Universität  
 Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1  
 Prof. Dr. C. Krüger  
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
 Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1