

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 ( $(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 0.73 \text{ \AA}^{-1}$ ) 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>.

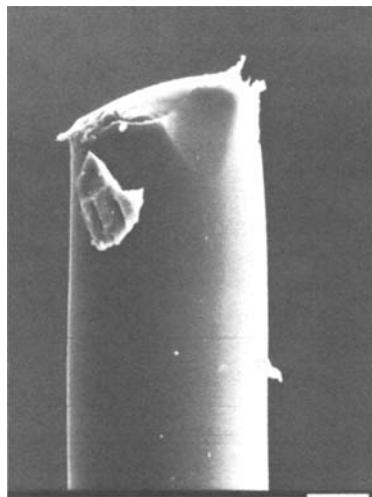


Fig. 2. Der an einem Glasfaden befestigte Calciumfluoridkristall in 1000facher Vergrößerung. Die Bildbreite entspricht dem Durchmesser eines menschlichen Haars; der am unteren Bildrand befindliche Meßbalken entspricht  $10 \mu\text{m}$ .

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

	$\rho = \frac{\Sigma e}{v} [10^{24} \text{ cm}^{-3}]$	$V_{\text{Krist}} [10^{-12} \text{ cm}^3]$	$\lambda [10^{-8} \text{ cm}]$	$S [10^{12}]$
$\text{CaF}_2$	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  $\Sigma e$  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 Kristallen mit einem Kristallstreuvermögen von etwa  $10^{14}$  (Tabelle 1) durchgeführt werden können. Zahlreiche Materi-

alien, 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. Watengaugh, L. C. Sieker, L. H. Jensen, K. O. Hodgson, *Acta Crystallogr. A* 33 (1977) 445; D. E. Cox, J. B. Hastings, W. Thominson, C. T. Prewitt, *Nucl. Instrum. Methods* 208 (1983) 573.
- [2] V. Kupčík, 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)Fe(CO)<sub>3</sub> und Dimethyl-acetylendicarboxylat\*\*

Von Hans-Werner Fröhlauf\*, 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)M<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>, 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. Fröhlauf, 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.

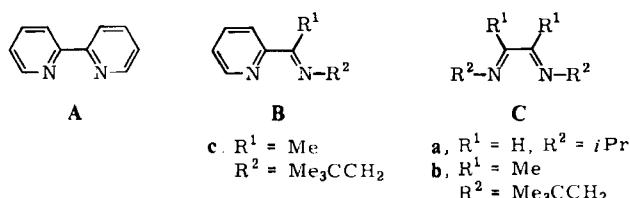
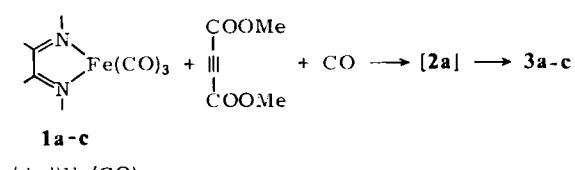


Fig. 1. 1,4-Diaza-1,3-dien(dad)-Ligandtypen und Beispiele für Substituenten.

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-Dihydropyrrrol-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  $\text{C}=\text{N}-\pi$ -Bindung ausschließlich über die n-Elektronenpaare der Stickstoffatome koordiniert sind.

