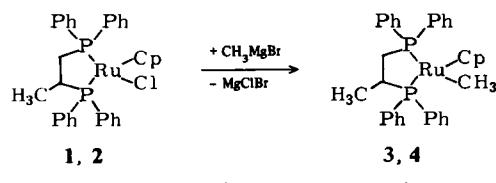


$J_{P,P} = 30.2$  Hz<sup>[4]</sup> wurde in einem NMR-Röhrchen in  $[D_8]$ Toluol (20 mg in 0.6 mL) mit  $CH_3MgBr$  ( $\approx 2$  M in  $Et_2O$ ) im Überschuß (Molverhältnis  $\approx 1:8$ ) unter Luftauschluß bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 4 h hat sich quantitativ **3** gebildet  $[\delta(P_a) = 100.0, \delta(P_b) = 74.1, J_{P,P} = 35.2$  Hz<sup>[4]</sup>;  $^1H$ -NMR (90 MHz):  $\delta(RuCH_3) = -0.49, J_{P,H} = 5.7$  und 6.5 Hz]. Analog entsteht aus **2**  $[\delta(P_a) = 80.9, \delta(P_b) = 74.1, J_{P,P} = 36.7$  Hz<sup>[4]</sup>] **4**  $[\delta(P_a) = 93.6, \delta(P_b) = 85.0, J_{P,P} = 32.9$  Hz<sup>[4]</sup>;  $\delta(RuCH_3) = -0.21, J_{P,H} = 4.8$  und 6.4 Hz]. Innerhalb der Nachweisgrenzen der NMR-Bestimmung entsteht aus **1** kein **4** und aus **2** kein **3**.



1 wurde mit  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  auch im präparativen Maßstab umgesetzt; nach Entfernung des Lösungsmittels wurde 3 in Toluol gelöst und durch langsame Diffusion von *n*-Pentan kristallisiert. Die Kristallstruktur von 3 (Fig. 1) be-

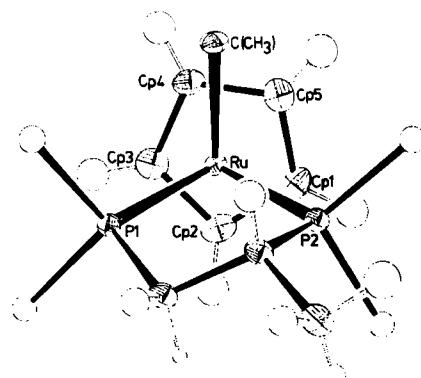


Fig. 1. Struktur des Komplexes 3 im Kristall (die Phenylgruppen sind durch ihre ersten C-Atome dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: RuP1 2.247(2), RuP2 2.229(2), RuC 2.169(6), RuCp (Durchschnitt) 2.246; CRuP1 87.4(2), CRuP2 84.6(2), P1RuP2 84.6(1), P1RuCp\* 135.4, P2RuCp\* 129.8, CRuCp\* 119.0 (Cp\* = Schwerpunkt des  $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringes).

weist, daß die Alkylierung unter Erhaltung der Konfiguration am Ru-Atom stattfindet.

1 und 2 reagieren mit  $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ , wie schon im Falle des ähnlichen  $[\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ -Komplexes berichtet wurde<sup>[5]</sup>, nicht unter Alkylierung; es entstehen vielmehr die Hydrido-Komplexe  $[\text{CpRuH}(\text{prophos})]$  5 [ $\delta(\text{P}_\text{a}) = 98.1$ ,  $\delta(\text{P}_\text{b}) = 77.2$ ,  $J_{\text{P}-\text{P}} = 30.0$  Hz<sup>[4]</sup>;  $\delta(\text{Ru})\text{H} = -13.22$ ,  $J_{\text{P}-\text{H}} = 29.4$  und 37.5 Hz] bzw. 6 [ $\delta(\text{P}_\text{a}) = 104.3$ ,  $\delta(\text{P}_\text{b}) = 85.7$ ,  $J_{\text{P}-\text{P}} = 22.9$  Hz<sup>[4]</sup>;  $\delta(\text{Ru})\text{H} = -13.05$ ,  $J_{\text{P}-\text{H}} = 32.0$  Hz]. Auch diese Umsetzungen sind innerhalb der Nachweisgrenzen stereospezifisch. Eine Röntgen-Strukturanalyse von Kristallen von 5 oder 6 sollte die Stereochemie der  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung klären.

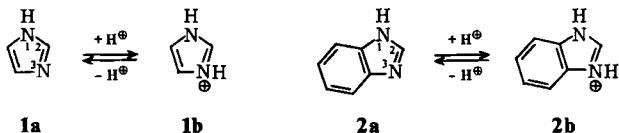
Eingegangen am 15. November 1982 [Z 202]

- [1] H. Brunner, G. Wallner, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1053.  $\text{PPh}_2\text{R}^* = (S)\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ .
  - [2] G. Consiglio, F. Morandini, G. Ciani, A. Sironi, M. Kretschmer, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1391.
  - [3] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5491.
  - [4] Es wurde keine Zuordnung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale getroffen.
  - [5] H. Lehmkühl, J. Grundke, R. Benn, G. Schroth, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **217** (1981) C5.

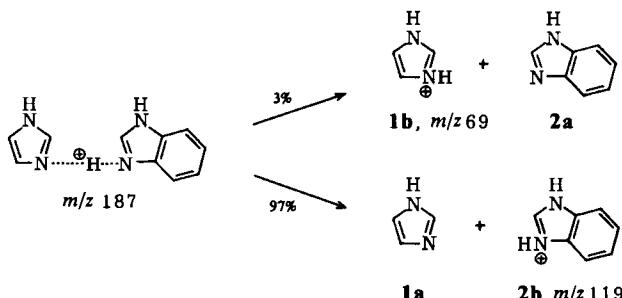
## Über die relative Basizität von Imidazol und Benzimidazol

Von *Javier Catalan\**, *José Elguero*, *Robert Flammang*  
und *André Maquestiau*

Nach früheren Befunden ist Imidazol **1a** basischer als Benzimidazol **2a** ( $\Delta pK_a \approx 1.5$ ). Theoretischen Untersuchungen zufolge sollte in der Gasphase umgekehrt **1a** eine geringere Basizität (Protonenaffinität) als **2a** haben.



Anhand dreier Kriterien wurde die Basizität dieser bei den 1,3-Diazole abgeschätzt: 1) Die Energie der isodesmischen Reaktion **1b** + 2a → **1a** + **2b** ( $\Delta E = -7.1$  kcal/mol) ist etwa so groß wie der experimentell an anderen Systemen bestimmte Effekt der Benzoanellierung<sup>[15]</sup>. 2) Die Ladungsdichte an 3-H ist in **1b** (0.811) geringer als in **2b** (0.823); **2b** sollte folglich die schwächere Säure sein<sup>[20]</sup>. 3) Die Ladungsdichte an N-3 ist in **1a** (5.239) geringer als in **2a** (5.266); **2a** sollte folglich die stärkere Base sein<sup>[21]</sup>.



Um diese Vorhersagen zu prüfen, bestimmten wir mit Cooks Methode massenspektrometrisch die relativen Protonenaffinitäten von **1a** und **2a**. Das MIKE-(mass analyzed ion kinetic energy)-Spektrum des protonierten Benzimidazol-Imidazol-Addukts (*m/z* 187) zeigte, daß sich protoniertes Benzimidazol **2b** (*m/z* 119) vierzigmal schneller bildet als protoniertes Imidazol **1b** (*m/z* 69). Wie erwartet<sup>[23]</sup> erhöht die Wechselwirkung des Addukts mit einem Stoßpartner den Anteil an protoniertem Imidazol (**2b** : **1b** = 13). Beide Experimente beweisen jedoch zweifelsfrei die höhere Basizität von **2a**. Aus der experimentell bestimmten Protonenaffinität von Imidazol (223.3 kcal/mol)<sup>[16]</sup>, dem berechneten Wert  $\Delta E$  der isodesmischen Reaktion **1b** + **2a** → **1a** + **2b** und dem experimentell bestimmten Anellierungseffekt (ca. -6 kcal/mol)<sup>[15]</sup> läßt sich die Protonenaffinität von Benzimidazol zu 228-230 kcal/mol abschätzen.

Eine plausible Erklärung der Basizitätsumkehrung bei 1a und 2a beim Übergang von der Gasphase zur wässrigen Lösung muß die Wasserstoffsbrückenbindung sowohl zwi-

[\*] Dr. J. Catalan

Dr. J. Catalán  
Departamento de Química Física y Química Cuántica  
Facultad de Ciencias, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid  
Cantablanco, Madrid-34 (Spanien)

Dr. J. Elguero  
Instituto de Química Médica, CSIC  
Juan de la Cierva 3, Madrid-6 (Spanien)

**Dr. R. Flammang, Prof. Dr. A. Maquestiau**  
**Laboratoire de Chimie Organique, Université de l'Etat à Mons**  
**19, Avenue Maistriau, B-7000 Mons (Belgien)**

schen Solvens und Neutralmolekül als auch zwischen Solvens und protonierter Spezies berücksichtigen. Am wichtigsten ist jedoch der Effekt der durch den anellierten Benzolring hervorgerufenen Polarisierbarkeit<sup>[29]</sup>. Er verschwindet in Wasser wegen der „Dispersion“ der positiven Ladung durch Wasserstoffbrücken. INDO-Rechnungen (Geometrie-optimiert) ergaben Energien und Ladungsverteilungen, die in Einklang mit den experimentellen Befunden sind.

Eingegangen am 22. November 1982,  
in veränderter Fassung am 8. Februar 1983 [Z 206]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 411-418

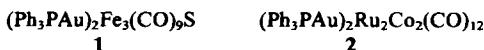
- [15] M. Meot-Ner (Mautner), *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2396.
  - [16] D. H. Aue, persönliche Mitteilung bei der EUACHEM Conf. Ionic Chem.: Gaseous vs. Solvated Ions, Lido di Ostia (Rom), September 1982.
  - [20] J. Catalan, A. Macias, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1979) 1632; W. J. Hehre, M. Taagepera, R. W. Taft, R. D. Topsom, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1344; zit. Lit.
  - [21] J. Catalan, O. Mo, P. Perez, M. Yañez, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6520.
  - [23] S. A. McLuckey, D. Cameron, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1313.
  - [29] J. J. Brauman, J. M. Riveros, L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3914; J. F. Wolf, J. L. M. Abboud, R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 3316; zit. Lit.

# Überdachung von Metallatomdreiecken in Clustern durch $R_3PAu$ -Einheiten\*\*

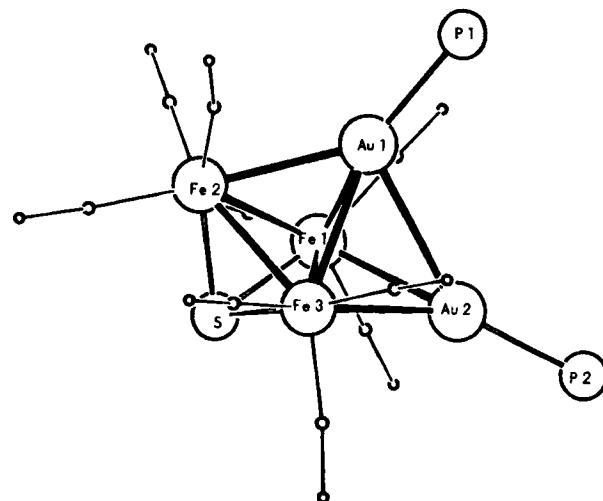
**Von Eckehart Roland, Klaus Fischer und Heinrich Vahrenkamp\***

Das Wachstum metallischer Mikrokristallite oder metallreicher Cluster verlangt die Anlagerung der Monometallspezies an energetisch günstigen Oberflächenpositionen. Sporadische Beispiele legen nahe, daß die hinzukommende Spezies bevorzugt über Dreiecken oder Vierecken von Metallatomen gebunden wird<sup>[1]</sup>. Mit dem kürzlich<sup>[2]</sup> gefundenen Austausch von Hydridliganden an Clustern gegen R<sub>3</sub>PAu-Gruppen gibt es eine Methode, derartige Wachstumsreaktionen systematisch zu untersuchen. Eine R<sub>3</sub>PAu-Einheit konnte bisher  $\mu_2$ -verbrückend über zwei Metallatomen<sup>[3]</sup> oder  $\mu_3$ -verbrückend über drei Metallatomen<sup>[2,4]</sup> eingebaut werden. Wir fanden nun, daß sich beim Einbau von zwei R<sub>3</sub>PAu-Einheiten das Prinzip der  $\mu_3$ -Verbrückung wiederholt.

Die Deprotonierung von  $H_2Fe_3(CO)_9S$  und  $H_2Ru_2Co_2(CO)_{12}$  mit KH in Tetrahydrofuran (THF) führt zu Dianionen, die mit  $Ph_3PAuCl$  glatt zum Fünfkerncluster **1** (47%, schwarze Kristalle,  $F_p = 150^\circ C$ ) bzw. zum Sechs-kerncluster **2** (38%, schwarze Kristalle,  $F_p = 133^\circ C$ ) reagieren. **1** und **2** wurden durch Kristallstrukturanalyse (siehe Fig. 1 und 2 sowie Tabelle 1) identifiziert.



Aus den Strukturen ist das schrittweise Wachstum der Cluster ersichtlich. Eines der beiden Goldatome befindet sich über einer Dreiecksfläche des Ausgangsclusters, das



**Fig. 1.** Molekülgerüst von **1** im Kristall. Kleine Kreise repräsentieren CO-Liganden; Phenylgruppen sind nicht gezeichnet.

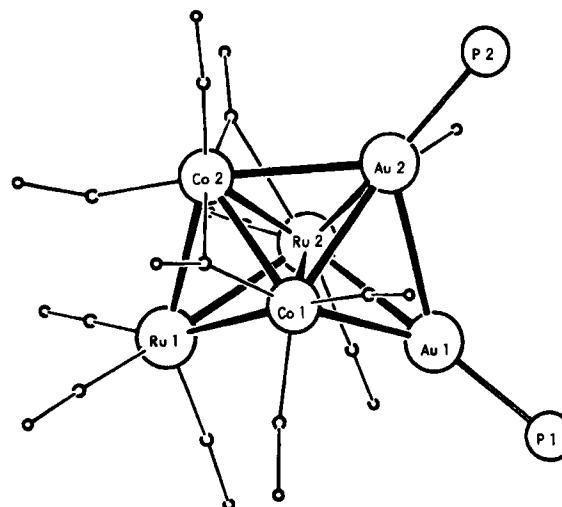


Fig. 2. Molekülgerüst von **2** im Kristall. Kleine Kreise repräsentieren CO-Liganden; Phenylgruppen sind nicht gezeichnet.

Tabelle 1. Abstände zwischen Schweratomen in 1 und 2 [Å]

| Positionen 1 | Abstand [pm] | Positionen 2 | Abstand [pm] |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Fe1-Fe2      | 264.2(5)     | Ru1-Co1      | 269.0(3)     |
| Fe1-Fe3      | 286.4(4)     | Ru1-Co2      | 267.5(3)     |
| Fe2-Fe3      | 275.0(4)     | Ru1-Ru2      | 278.5(2)     |
| Fe1-Au1      | 272.2(3)     | Co1-Co2      | 249.2(4)     |
| Fe2-Au1      | 269.8(4)     | Co1-Ru2      | 295.4(3)     |
| Fe3-Au1      | 274.6(3)     | Co2-Ru2      | 273.3(3)     |
| Fe1-Au2      | 267.1(3)     | Co1-Au2      | 265.1(3)     |
| Fe3-Au2      | 275.0(4)     | Co2-Au2      | 286.6(3)     |
| Au1-Au2      | 302.0(1)     | Ru2-Au2      | 288.7(2)     |
| Fe1-S        | 221.1(8)     | Co1-Au1      | 261.3(3)     |
| Fe2-S        | 219.4(5)     | Ru2-Au1      | 287.2(2)     |
| Fe3-S        | 219.8(6)     | Au2-Au1      | 289.0(1)     |
| Au1-P1       | 230.5(6)     | Au1-P1       | 229.5(5)     |
| Au2-P2       | 230.1(6)     | Au2-P2       | 229.9(5)     |

[a] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50299, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

andere über einer Dreiecksfläche, die durch das Hinzukommen des ersten Goldatoms gebildet worden ist. Von den Metall-Metall-Bindungen sind die inneren (Fe1-Fe3)

[\*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, E. Roland, K. Fischer  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Elementare Cluster-Reaktionen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Firma Heraeus GmbH (Hanau) und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. - 3. Mitteilung: E. Roland, H. Vahrenkamp, *Organometallics* 2 (1983) 183.