

Tabelle 1. ^2H -Isotopeneffekte auf die chemischen Verschiebungen in den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen 1–5.

Verbindung		C-Atome; $\Delta\delta$ -Werte [ppb] [a]												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Me
1		276	110	11	7									-3
2		277	109	8	0	-10	0	0	6					0
3		278	110	7	0	-9	10	-2	0	0	3			0
4		275	109	4	0	-8	15	0	0	0	2			0
5		279	110	6	0	-9	10	0	7	0	0	0	2	0

[a] Positives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung des Signals der deuterierten Verbindung gegenüber dem der undeuterierten. Die Spektren wurden in [$^2\text{H}_6$]Aceton bei 100.6 MHz mit einem Bruker-WH-400-Spektrometer aufgenommen; es wurden jeweils ca. 2:1-Mischungen aus deuterierten mit undeuterierten Verbindungen verwendet. Die Spektrenbreite wurde auf ein Minimum beschränkt, um eine hohe Zahl von Datenpunkten und damit eine hohe Genauigkeit zu erreichen. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Standardmethoden und wurde in schwierigen Fällen mit der 2D-INADEQUATE-Technik überprüft. Der Fehler beträgt 0.5 ppb.

pieverschiebungen herangezogen werden^[4]. So sollte nach der Born-Oppenheimer-Näherung ein Deuterium-substituiertes Molekül die gleichen elektronischen Eigenschaften haben wie ein unsubstituiertes Molekül; alle Differenzen bei den NMR-Daten sollten sich deshalb auf die unterschiedliche Nullpunktschwingung zurückführen lassen. Dieses Modell sagt für die Isotopeneffekte überwiegend positives Vorzeichen, d. h. eine Verschiebung zu hohem Feld, voraus. Andere Autoren vermuten einen „Isotop-induzierten“ induktiven Effekt und wieder andere deuten die weitreichenden Isotopeneffekte mit der geringeren Fähigkeit des Deuteriums zur Hyperkonjugation, obwohl dies strenggenommen eine Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung ist^[5].

Wir haben die Verbindungen 1–5 (Tabelle 1) hergestellt, an denen sich der ^2H -Isotopeneffekt auf die ^{13}C -chemische Verschiebung bei langen Ketten konjugierter C=C-Bindungen überprüfen lassen sollte. Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, finden wir extrem weitreichende Deuteriumeffekte (in 5 über 12 Bindungen wirksam) und einen Vorzeichenwechsel der Isotopeneffekte an ausgezeichneten Positionen der Moleküle. Die Ethenbrücke in 3, die Ethenbrücke in 4 und die Butadienbrücke in 5 werden so polarisiert, als ob Deuterium ein „realer“ Substituent mit anderen elektronischen Eigenschaften als die von Wasserstoff wäre. Hyperkonjugation kann hier nicht die Ursache sein, da ^2H an einen Arylrest gebunden ist. Die Befunde stellen die allgemeine Gültigkeit der bisher diskutierten Mechanismen der NMR-Isotopeneffekte in Frage.

Eingegangen am 3. November 1982 [Z 194]

[1] P. E. Hansen, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, im Druck.

[2] G. Maier, H. O. Kalinowski, K. Euler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 693.

[3] S. Berger, H. Künzer, *Tetrahedron*, im Druck.

[4] a) E. A. Halevi, M. Nussim, A. Ron, *J. Chem. Soc.* 1963, 866; b) E. A. Halevi, *Prog. Phys. Org. Chem.* 1 (1963) 109; c) C. J. Jameson, *Bull. Magn. Res.* 3 (1981) 3.

[5] a) J. R. Wesener, H. Günther, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2845; b) L. Ernst, S. Eltamany, H. Hopf, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 299.

Stereospezifische Reaktionen chiraler Chlororuthenium(II)-Komplexe mit Grignard-Reagentien

Von Giambattista Consiglio*, Franco Morandini, Gianfranco Ciani und Angelo Sironi

Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen werden meistens durch Umsetzung von Halogenometall-Komplexen mit Organometall-Derivaten der Hauptgruppenelemente hergestellt. Die stereochemischen Aspekte solcher „Metathese“-Reaktionen sind weitgehend unbekannt. $(-)-_{365}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{I}]$ reagiert mit Methylolithium zu den beiden diastereomeren Methylleisen-Komplexen im Verhältnis 68:32^[1]. Anhand von CD-Spektren wurde auf einen Reaktionsablauf mit überwiegender Retention der Konfiguration am Eisen geschlossen. Wegen der Epimerisierung des Edukts während der Umsetzung mußte offen bleiben, ob die Reaktion stereoselektiv oder stereospezifisch abläuft.

Wir berichten hier, daß CH_3MgBr mit $(S)_{\text{Ru}}, (R)_{\text{C}}\text{-[CpRuCl(propheos)]}$ 1 (dessen absolute Konfiguration durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt wurde^[2]) bzw. mit dessen Diastereomer $(R)_{\text{Ru}}, (R)_{\text{C}}\text{-[CpRuCl(propheos)]}$ 2 (propheos = Propylenbis(diphenylphosphan))^[3], $\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$) stereospezifisch unter Retention an Ru zu $(S)_{\text{Ru}}, (R)_{\text{C}}\text{-[CpRu(CH}_3\text{)(propheos)]}$ 3 bzw. $(R)_{\text{Ru}}, (R)_{\text{C}}\text{-[CpRu(CH}_3\text{)(propheos)]}$ 4 reagiert. 1 [^{31}P -NMR (36.43 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, Raumtemp.): $\delta(\text{P}_a) = 86.4$, $\delta(\text{P}_b) = 61.3$,

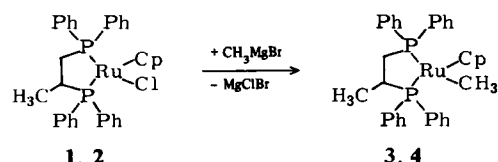
[*] Dr. G. Consiglio

Technisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Universitätstraße 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Dr. F. Morandini
CNR, Centro di Studio sulla Stabilità e Reattività dei Composti di Coordinazione Istituto di Chimica Analitica Via Marzolo 1, I-35100 Padova (Italien)

Dr. G. Ciani, Dr. A. Sironi
Centro di Studio per la Sintesi e la Struttura dei Composti dei Metalli di Transizione nei Bassi Stati di Ossidazione Via Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)

$J_{P-P}=30.2\text{ Hz}^{[4]}$ wurde in einem NMR-Röhrchen in $[D_8]\text{Toluol}$ (20 mg in 0.6 mL) mit CH_3MgBr ($\approx 2\text{ M}$ in Et_2O) im Überschuß (Molverhältnis $\approx 1:8$) unter Luftausschluß bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 4 h hat sich quantitativ **3** gebildet [$\delta(P_a)=100.0$, $\delta(P_b)=74.1$, $J_{P-P}=35.2\text{ Hz}^{[4]}$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): $\delta(\text{RuCH}_3)=-0.49$, $J_{P-H}=5.7$ und 6.5 Hz]. Analog entsteht aus **2** [$\delta(P_a)=80.9$, $\delta(P_b)=74.1$, $J_{P-P}=36.7\text{ Hz}^{[4]}$] **4** [$\delta(P_a)=93.6$, $\delta(P_b)=85.0$, $J_{P-P}=32.9\text{ Hz}^{[4]}$; $\delta(\text{RuCH}_3)=-0.21$, $J_{P-H}=4.8$ und 6.4 Hz]. Innerhalb der Nachweisgrenzen der NMR-Bestimmung entsteht aus **1** kein **4** und aus **2** kein **3**.



$[(S)_{Ru}, (R)_C]$: **1**, **3**; $[(R)_{Ru}, (R)_C]$: **2**, **4**

1 wurde mit CH_3MgBr 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-

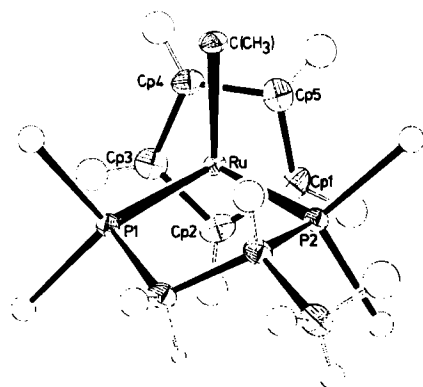


Fig. 1. Struktur des Komplexes **3** im Kristall (die Phenylgruppen sind durch ihre ersten C-Atome dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: RuP1 2.247(2), RuP2 2.229(2), RuC 2.169(6), RuCp (Durchschnitt) 2.246; CRuP1 87.4(2), CRuP2 84.6(2), P1RuP2 84.6(1), P1RuCp* 135.4, P2RuCp* 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^[5], nicht unter Alkylierung; es entstehen vielmehr die Hydrido-Komplexe $[\text{CpRuH}(\text{prophos})]$ **5** [$\delta(P_a)=98.1$, $\delta(P_b)=77.2$, $J_{P-P}=30.0\text{ Hz}^{[4]}$; $\delta(\text{Ru})\text{H}=-13.22$, $J_{P-H}=29.4$ und 37.5 Hz] bzw. **6** [$\delta(P_a)=104.3$, $\delta(P_b)=85.7$, $J_{P-P}=22.9\text{ Hz}^{[4]}$; $\delta(\text{Ru})\text{H}=-13.05$, $J_{P-H}=32.0\text{ Hz}$]. Auch diese Umsetzungen sind innerhalb der Nachweisgrenzen stereospezifisch. Eine Röntgen-Strukturanalyse von Kristallen von **5** oder **6** sollte die Stereochemie der β -Wasserstoff-Eliminierung klären.

Eingegangen am 15. November 1982 [Z 202]

[1] H. Brunner, G. Wallner, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1053. $\text{PPh}_2\text{R}^*=(S)\text{-Ph}_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$.

[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.

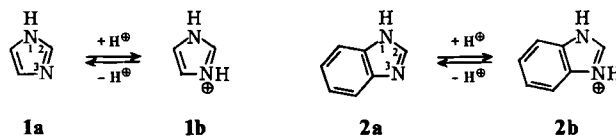
[4] Es wurde keine Zuordnung der ^{31}P -NMR-Signale getroffen.

[5] H. Lehmkuhl, J. Grundke, R. Benn, G. Schroth, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **217** (1981) C5.

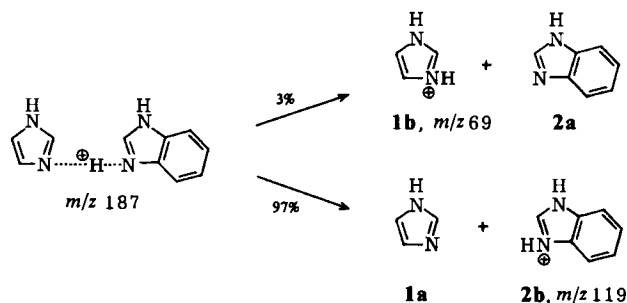
Über die relative Basizität von Imidazol und Benzimidazol

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 beiden 1,3-Diazole abgeschätzt: 1) Die Energie der isodesmischen Reaktion $\text{1b} + \text{2a} \rightarrow \text{1a} + \text{2b}$ ($\Delta E = -7.1\text{ kcal/mol}$) ist etwa so groß wie der experimentell an anderen Systemen bestimmte Effekt der Benzoanellierung^[15]. 2) Die Ladungsdichte an 3-H ist in **1b** (0.811) geringer als in **2b** (0.823); **2b** sollte folglich die schwächere Säure sein^[20]. 3) Die Ladungsdichte an N-3 ist in **1a** (5.239) geringer als in **2a** (5.266); **2a** sollte folglich die stärkere Base sein^[21].



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^[23] erhöht die Wechselwirkung des Addukts mit einem Stoßpartner den Anteil an protoniertem Imidazol ($\text{2b}:\text{1b}=13$). Beide Experimente beweisen jedoch zweifelsfrei die höhere Basizität von **2a**. Aus der experimentell bestimmten Protonenaffinität von Imidazol (223.3 kcal/mol)^[16], dem berechneten Wert ΔE der isodesmischen Reaktion $\text{1b} + \text{2a} \rightarrow \text{1a} + \text{2b}$ und dem experimentell bestimmten Anellierungseffekt (ca. -6 kcal/mol)^[15] 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 Wasserstoffbrückenbindung sowohl zwi-

[*] Dr. J. Catalan

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 Maistriaux, B-7000 Mons (Belgien)