

[2] Jetzige Anschrift: Radiochemisch-analytische Abteilung des Instituts für Strahlenschutz der Gesellschaft für Strahlenforschung mbH., 8042 Neuherberg bei München.

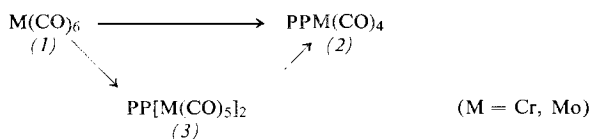
[3] R. Winkler, beabsichtigte Dissertation, Universität Marburg, 1966.

## Zweikernkomplexe des Chroms und Molybdäns mit 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-äthan als Brückenligand [1]

Von Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. R. Prinz,  
cand. chem. E. Bundschuh und cand. chem. K. Deckelmann

Anorganisch-Chemisches Laboratorium  
der Technischen Hochschule München

Die Hexacarbonyle des Chroms und Molybdäns (1) reagieren mit 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-äthan (=PP) zu Chelatkomplexen (2), in denen beide Phosphoratome des Diphosphins koordinativ an das gleiche Zentralatom gebunden sind [2]. Nach den Ergebnissen kinetischer Untersuchungen [3] verlaufen diese Substitutionsreaktionen nach einem  $S_N1$ -Dissoziationsmechanismus. Setzt man jedoch (1) mit 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-äthan im Molverhältnis 2:1 unter schonenden Bedingungen um, so entstehen Zweikernkomplexe (3), in denen das Diphosphin als Brückenligand fungiert und zwei bei der Dissoziation von (1) primär gebildete  $M(CO)_5$ -Teilchen verknüpft. Die Ausbeute von (3) für  $M = Cr$  beträgt nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden in siedendem Dioxan 55 %, diejenige von (3) für  $M = Mo$  nach 4-stündigem Erhitzen in einem 1:1-Gemisch von Dioxan/Tetrahydrofuran 63 %. Die Reinigung von (3) von den als Nebenprodukt entstehenden Verbindungen (2) gelingt durch Chromatographie an neutralem  $Al_2O_3$  und Umkristallisation aus Toluol. (3),  $M = Cr$ , bildet blaßgelbe Nadeln (Fp = 200–201 °C) und (3),  $M = Mo$ , farblose Kristalle (Fp = 192–194 °C).



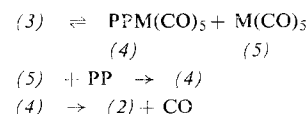
Der Strukturbeweis für (3) gründet sich auf Elementaranalysen, Molgewichtsbestimmungen (in  $CHCl_3$  und  $C_6H_6$ ) und IR-Spektren. Die  $\nu_{CO}$ -Banden von (3) für  $M = Cr$  liegen bei 2065, 1984, 1943 und 1933  $cm^{-1}$ , diejenigen von (3) für  $M = Mo$  bei 2073, 1990, 1952 und 1939  $cm^{-1}$  (in  $CCl_4$ ).

Die Zweikernkomplexe (3) reagieren mit weiterem 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-äthan zu den Chelatverbindungen (2). Die Kinetik dieser Umsetzungen läßt sich an Hand der IR-Spektren verfolgen. Die in der Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl in Toluol als auch in Dioxan in erster Ordnung von der

	Molverhältnis $PP[M(CO)_5]_2:PP$	Solvens	Temp. [°C]	$10^4 \times k_1$ [sec <sup>-1</sup> ]
$M = Cr$	1:2	Toluol	110,7	1,08
	1:10	Toluol	110,7	1,17
	1:20	Toluol	110,7	1,05
$M = Mo$	1:2	Toluol	110,7	5,58
	1:10	Toluol	110,7	5,42
	1:20	Toluol	110,7	5,81
$M = Mo$	1:2	Dioxan	101,2	2,14
	1:20	Dioxan	101,2	2,23
	1:40	Dioxan	101,2	2,16

Konzentration an (3) abhängt und unabhängig von der Konzentration an Diphosphin ist.

Daraus folgt für diese Substitutionsreaktionen ebenfalls ein  $S_N1$ -Mechanismus. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dürfte in der Spaltung einer Metall-Phosphor-Bindung bestehen. Das koordinativ ungesättigte Teilchen (5) reagiert mit dem Diphosphin in einem zweiten, schnellen Schritt zur Zwischenverbindung (4), die unter CO-Abspaltung den Chelatkomplex ergibt.



Eingegangen am 12. Mai 1966 [Z 230]

[1] 4. Mitteilung der Reihe: Kinetische Untersuchungen über Substitutionsreaktionen an Metallkomplexen. — 3. Mitteilung: H. Werner u. R. Prinz, Chem. Ber., im Druck.

[2] J. Chatt u. H. R. Watson, J. chem. Soc. (London) 1961, 4980; F. Zingales u. F. Canziani, Gazz. chim. ital. 92, 343 (1962).

[3] H. Werner u. R. Prinz, Angew. Chem. 77, 1041 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 994 (1965); H. Werner, J. organomet. Chemistry 5, 100 (1966).

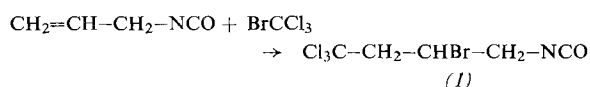
## Radikalische Anlagerung von Bromtrichlormethan an Allylisocyanat

Von Dr. W. J. Farrissey jr., F. P. Recchia und  
Dr. A. A. R. Sayigh

The Upjohn Company, Carwin Research Laboratories,  
North Haven, Connecticut (USA)

Radikalreaktionen mit Allylisocyanat waren bisher nicht bekannt. Wir fanden, daß sich Bromtrichlormethan in Gegenwart von Azodiisobuttersäurenitril (AIBN) an die C=C-Doppelbindung addiert, unter Bildung von 2-Brom-4,4,4-trichlorbutyl-isocyanat (1).

Man erhitzt eine Lösung von 20 g Allylisocyanat und 1 g AIBN in 200 g  $BrCCl_3$  3 Std. auf dem Dampfbad unter Rückfluß. Überschüssiges  $BrCCl_3$  wird abgedampft, und zurück bleibt (1), das man bei 92–94 °C/0,5 Torr destilliert. Ausbeute: 80 %, farbloses Öl,  $n_D^{20} = 1,5269$ .



Das NMR-Spektrum [1] von (1) enthält zwei Dubletts bei 3,38 und 3,83 ppm (2  $CH_2$ -Gruppen) und ein aus fünf Banden bestehendes Multipllett bei 4,45 ppm (CH-Gruppe).

Mit Methanol reagiert (1) zum Urethan (Fp = 64–65,5 °C), mit p-Toluolsulfonamid in siedendem Toluol zum Harnstoff-Derivat (Fp = 185–186 °C).

Verwendet man bei der Synthese von (1) nur stöchiometrische Mengen  $BrCCl_3$  oder weniger, so sinkt die Ausbeute, und der nicht destillierbare Teil des Produktgemisches wird größer. Vermutlich tritt Telomerisierung ein, da die Isocyanat-Gruppen erhalten bleiben.

Mit  $CCl_4$  in Gegenwart von AIBN oder Benzoylperoxid reagiert Allylisocyanat an der Isocyanat-Gruppe.

Eingegangen am 26. April 1966 [Z 229]

[1] Gerät: Varian A-60. Lösung in  $CHCl_3$  mit  $Si(CH_3)_4$  als innerem Standard.