

α-Olefine aus Äthylen^[1]

Von Gisela Henrici-Olivé und Salvador Olivé^[*]

Während das Katalysator-System $\text{Cp}_2\text{TiRCl}/\text{RAICl}_2$ (Cp = Cyclopentadienyl, R = Alkyl) in Toluol bei 0°C Äthylen zu festem Polyäthylen umsetzt^[2,3], erhielten Bestian et al.^[4,5] mit $\text{Cl}_2\text{TiRCl}/\text{RAICl}_2$ in CH_2Cl_2 bei -70°C überwiegend flüssiges Oligoäthylen, das jedoch hauptsächlich aus 2-Äthyl-1-olefinen (1) mit Vinyliden-Endgruppen bestand.

Durch systematische Veränderung der Liganden am Titan sowie der Reaktionsbedingungen gelang es nun, überwiegend Olefine (2) mit vinylischer Endgruppe, im Bereich C_6 – C_{40} , zu erhalten. Die besten Ergebnisse fanden wir bisher bei folgendem Experiment:

2 mmol $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{TiCl}$ wurden in 100 ml Toluol gelöst und unter Argon mit 10 mmol $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ versetzt. Die homogene Lösung wurde in einen Autoklaven gegeben und auf -20°C abgekühlt. Sodann wurden 12 atm Äthylen aufgepreßt und sowohl der Druck als auch die Temperatur eine Stunde konstant gehalten. Nach Ablassen des Äthylen bei der Reaktionstemperatur konnte der Umsatz durch Wägung ermittelt werden (Gewichtszunahme minus Löslichkeit des Äthylen in der Reaktionslösung): 36.4 g, entsprechend einem Umsatz von 13.0 mol Äthylen pro Liter Reaktionslösung und pro Stunde.

Zur Entfernung des Katalysators wurde die Reaktionslösung mit Wasser gewaschen; dabei fiel etwas festes Polymeres aus (0.9%). Die organische Phase wurde durch Vakuumdestillation in Fraktionen zerlegt (s. Tabelle 1).



Tabelle 1. Fraktionierung des Oligoäthylen.

Fraktion Nr.	Gewichts-anteil (%)	M_n [a]	Vinyl (2) (%) [b]	Vinyliden (1) (%) [b]
1	2.3	56 [c]	≈ 100	—
2	13.7	84 [c]	≥ 95	≤ 5
3	16.0	112 [c]	≥ 95	≤ 5
4	2.0	150	≥ 90	≤ 10
5	12.0	175	≥ 90	≤ 10
6	6.7	195	≥ 90	≤ 10
7	8.0	215	≥ 90	≤ 10
8	9.5	225	≥ 80	≤ 15
9	13.4	292	≥ 70	≤ 20
10	15.5	465	≥ 70	≤ 20
11	0.9	fest	—	—

[a] Mittleres Molekulargewicht, M_n , mit dem Dampfdruck-Osmometer bestimmt. [b] Anteil der Moleküle mit Vinyl- bzw. Vinyliden-Endgruppen aus der Absorption bei 910 bzw. 890 cm^{-1} berechnet. [c] Die ersten drei Fraktionen destillierten gemeinsam mit dem Toluol und wurden gaschromatographisch als 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen identifiziert.

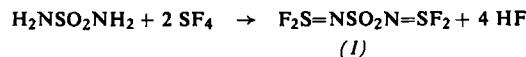
Eingegangen am 4. Februar 1970 [Z 1491]

- [*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé
Monsanto Research S.A.
CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)
- [1] Homogene Katalyse an $\text{Ti}(\text{IV})$ -Zentren, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, J. Polymer Sci., Part B, im Druck.
- [2] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 79, 764 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 790 (1967).
- [3] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Advances Polymer Sci. 6, 421 (1969), und dort zit. Lit.
- [4] H. Bestian u. E. Prinz, US-Pat. 2907805 (1959), Farbwerke Hoechst.
- [5] H. Bestian u. K. Clauss, Angew. Chem. 75, 1068 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 704 (1963).

N,N'-Sulfonylbis(schwefeldifluoridimid)^[1]

Von Herbert W. Roesky und Horst H. Giere^[*]

Schwefelsäurediamid reagiert mit Schwefeltetrafluorid in Gegenwart von Natriumfluorid als HF-Acceptor bei Raumtemperatur mit 22% Ausbeute zu *N,N'*-Sulfonylbis(schwefeldifluoridimid) (1).



Hingegen führt diese Umsetzung bei höherer Temperatur ausschließlich zu *N*-Fluorsulfonyl-schwefeldifluoridimid $\text{FSO}_2\text{N}=\text{SF}_2$ ^[2].

Die Verbindung (1) ist eine gelbe, übelriechende Flüssigkeit, die bei Einwirkung von Wasser HF abspaltet. Ihre Zusammensetzung folgt aus dem Ergebnis der Elementaranalyse sowie aus dem Massenspektrum, das neben dem Molekülion $m/e = 232$ (8.7%) folgende charakteristische Bruchstücke zeigt: $m/e = 167$ (FSO_2NSF_2 ; 12.3%), 148 (SO_2NSF_2 ; 61.8), 84 (NSF_2 ; 19.7), 83 (SO_2F ; 18.5), 70 (SF_2 ; 39.4), 67 (SOF ; 17.0), 65 (NSF ; 16.5), 64 (SO_2 ; 13.4), 51 (SF ; 10.7), 48 (SO ; 25.7), 46 (NS ; 100.0), 32 (S ; 6.8).

Die Banden im IR-Spektrum (kapillar) können infolge Kopplungen und Überlagerungen noch nicht eindeutig zugeordnet werden. Im Bereich der ($\text{S}=\text{O}$)- und ($\text{N}=\text{S}$)-Valenzschwingungen werden die Banden (cm^{-1}) 1430 s, 1385 st, 1270 m, 1215 sst, 1180 sst registriert. Die Absorptionen bei 820 st, 790 st, 710 st und 660 st cm^{-1} ordnen wir versuchsweise den (SN)- und/oder (SF)-Schwingungen zu. Die Symmetrie des Moleküls wird durch das ^{19}F -NMR-Spektrum bestätigt: man beobachtet ein Singulett-Signal mit $\delta_F = -41.5\text{ ppm}$ (CCl_3F , extern), entsprechend $\delta_F = -40.0\text{ ppm}$ für FSO_2NSF_2 .

Arbeitsvorschrift:

In einen 300 ml fassenden Monelzylinder kondensiert man zu 48 g (0.5 mol) Schwefelsäurediamid und 84 g (2 mol) Natriumfluorid unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff 108 g (1 mol) Schwefeltetrafluorid. Der Zylinder wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 20 Std. geschüttelt. Nach Entfernen der gasförmigen Komponenten – wenig SF_4 und SOF_2 – spült man die Reaktionsprodukte portionsweise mit 300 ml CCl_4 heraus und trennt durch Filtration unter trockenem Stickstoff $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ ab. Einengen des Filtrates und Destillation im Vakuum ergibt (1), $K_p = 49\text{--}51^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$; Ausbeute: 26 g (22.4%).

Eingegangen am 10. Dezember 1969 [Z 152]

[*] Univ.-Doz. Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. H. H. Giere
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] 28. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. – 27. Mitteilung: H. W. Roesky, H. H. Giere u. D. P. Babb, Inorg. Chem., im Druck.

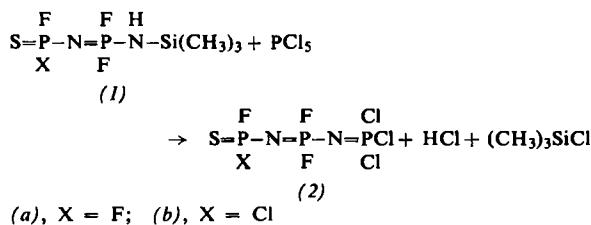
[2] U. Biermann u. O. Glemser, Chem. Ber. 100, 3795 (1967).

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Typs $\text{R}-(\text{N}=\text{PX}_2)_x-\text{N}=\text{PCl}_3$ ^[1]

Von Herbert W. Roesky und Ludwig F. Grimm^[*]

Die N -Trimethylsilylaminodifluorphosphoranyliden-dihalogen-thiophosphorylamine (1), hergestellt aus dem entsprechenden N -Trifluorophosphoranyliden-dihalogen-thiophosphorylamin und Hexamethyldisilazan^[2], reagieren mit Phosphorpentachlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Trimethylchlorsilan zu den linearen Phosphazenvverbindungen (2).

Dieses Verfahren zur Knüpfung von $\text{P}=\text{N}=\text{P}$ -Bindungen ist erweiterungsfähig: (2) läßt sich wiederum analog mit Hexamethyldisilazan und PCl_5 umsetzen.



Die Produkte sind farblos und reagieren heftig mit Wasser; sie lassen sich im Vakuum ohne Zersetzung destillieren. Ihre Zusammensetzung wird durch das Ergebnis der Elementaranalyse sowie durch das Massenspektrum bewiesen. Das Massenspektrum ergibt für (2a) neben dem Molekülion $m/e = 334$ charakteristische Bruchstücke; im Falle (2b) beobachtet man neben dem Molekülion $m/e = 350$ (28.9 %) die Fragmentionen $m/e = 315$ (SPFCINPF₂NPCl₂; 97.2 %), 283 (PFCINPF₂NPCl₂; 33.9), 245 (SPFNP₂NPCl; 13.3), 213 (PFNPF₂NPCl; 17.2), 200 (SPFCINPF₂; 8.3), 184 (PF₂NPCl₂; 3.3), 168 (PFCINPF₂; 8.9), 133 (PFNPF₂; 7.2), 114 (PFNPF; 9.4), 101 (PCl₂; 3.3), 85 (PFCI; 8.9), 69 (PF₂; 27.2), 66 (PCl; 2.8), 63 (SP; 4.4), 50 (PF; 5.6), 45 (PN; 2.8), 36 (HCl; 17.8), 35 (Cl; 5.0), 32 (S; 2.2), 31 (P; 1.7).

Die IR-Spektren zeigen charakteristische Absorptionen, die aber infolge Überlagerungen nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können. — (2a): $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1400–1300 sst; $\nu(\text{PF})$, $\nu(\text{P}=\text{N})$, $\nu(\text{P}=\text{S})$ 960–940 sst, 900–860 sst, 780 st, 735 sst; $\nu(\text{PCl})$ 650 sst, 615 sst und 560 m, 500 sst cm^{-1} . — (2b): $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1340–1300 sst; $\nu(\text{PF})$, $\nu(\text{P}=\text{N})$, $\nu(\text{P}=\text{S})$ 960–940 sst, 865 sst, 730 sst; $\nu(\text{PCl})$ 645 sst, 610 sst und 495 sst cm^{-1} .

Die ¹⁹F-NMR-Spektren sind infolge ³¹P-Kopplung von höherer Ordnung. — (2a): SPF₂-Teil $\delta_{\text{F}} = +35.1$, PF₂-Teil $\delta_{\text{F}} = +67.3$ ppm; (2b): SPFCl₂-Teil $\delta_{\text{F}} = +3.7$, PF₂-Teil $\delta_{\text{F}} = +66.9$ ppm (CCl_3F , extern); vergleichsweise findet man bei SPF₂NPF₂NHSi(CH₃)₃^[2] für den SPF₂-Teil $\delta_{\text{F}} = +36.4$ und für den PF₂-Teil $\delta_{\text{F}} = +66.5$ ppm.

Arbeitsvorschrift:

Zu 0.2 mol (41.6 g) PCl_5 tropfen 0.2 mol (1a) bzw. 0.2 mol (1b)^[2] unter Rühren und Erwärmen auf 60–80 °C. Anschließend erhitzt man unter Rückfluß, bis das Reaktionsgemisch flüssig ist. Nach dem Entfernen des Trimethylchlor-silans im Vakuum wird der Rückstand fraktionierend destilliert.

(2a): $K_p = 65^\circ\text{C}/\approx 0.01$ Torr, Ausbeute: 16.7 g (25 %);

(2b): $K_p = 96^\circ\text{C}/\approx 0.01$ Torr, Ausbeute: 31.7 g (45 %).

Eingegangen am 22. Dezember 1969 [Z 153]

[*] Univ.-Doz. Dr. H. W. Roesky und
Dipl.-Chem. L. F. Grimm
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] 51. Mitteilung über Phosphorverbindungen. — 50. Mitteilung: [2].

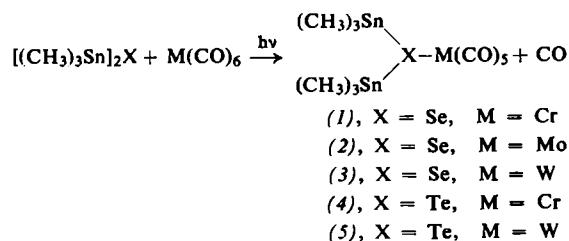
[2] H. W. Roesky u. L. F. Grimm, Chem. Ber., im Druck.

Bis(trimethylstannylylselenid und Bis(trimethylstannylyltellurid als Liganden in Carbonyl-Übergangsmetall-Komplexen^[**]

Von Herbert Schumann und Robert Weis^[*]

Kürzlich berichteten wir über die erstmalige Synthese von Pentacarbonylchrom(0)-, -molybdän(0)- und -wolfram(0)-Komplexen mit Organosilyl-, -germyl-, -stannylyl- und -plumbyl-sulfiden als sechstem Liganden^[1]. Das Schwefelatom dieser Organometallsulfide ist somit basisch genug, um gegenüber den als Lewis-Säuren anzusehenden Übergangsmetallcarbonylen als σ -Donor und π -Acceptor aufzutreten. Die Ausdehnung der Untersuchungen auf Organometall-selenide und -telluride hat nun ergeben, daß Bis(trimethylstannylylselenid^[2] und Bis(trimethylstannylyltellurid^[3] mit

Hexacarbonylchrom, Hexacarbonylmolybdän oder Hexacarbonylwolfram in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur und UV-Bestrahlung^[4] ebenfalls unter Verdrängung einer CO-Gruppe reagieren.



Die Produkte (1), (2) und (3) werden durch gemeinsame Bestrahlung der beiden entsprechenden Reaktanden in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten; hingegen muß zur Synthese von (4) und (5) wegen der hohen Lichtempfindlichkeit von Bis(trimethylstannylyltellurid durch UV-Bestrahlung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_6$ in THF zunächst die vollständige Bildung der sehr reaktionsfähigen Pentacarbonylmetall-THF-Komplexe erreicht werden, welche sodann im Dunkeln das THF gegen den neuen Liganden Bis(trimethylstannylyltellurid austauschen.

Verbindung	X	M	Zers.-P. (°C)	ν_{CO} (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{as}}\text{Sn}_2\text{X}$ [a] (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{s}}\text{Sn}_2\text{X}$ [a] (cm ⁻¹)	δCH_3 [b] (Hz)
(1)	Se	Cr	84	2060	218	185	-14
				1984			
				1936			
				1914			
(2)	Se	Mo	86	2080	207	164	-11
				1998			
				1970			
				1925			
(3)	Se	W	107	2070	218	183	-10.5
				1986			
				1934			
				1914			
(4)	Te	Cr	73	2085	162	125	+ 7
				1970			
				1944			
				1935			
(5)	Te	W	71	2069	164	122	+ 7.5
				1984			
				1934			
				1919			

[a] Raman-Spektrum; wir danken Herrn Doz. Dr. E. Lindner, Erlangen, für die Aufnahme der Spektren.

[b] 5-proz. Lösung in Benzol, gegen TMS extern.

Alle Verbindungen sind leuchtend gelb und empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Wasser; ihre thermische Beständigkeit reicht an die der analogen Organometallsulfid-Komplexe heran. Die IR-Spektren der in Cyclohexan gelösten Verbindungen zeigen vier CO-Valenzschwingungen. Dieser Befund ist zunächst weder mit der Lokalsymmetrie C_{4v} für die $(\text{CO})_5\text{MX}$ -Gruppierung (3vCO), noch mit der Symmetrie C_s für das gesamte $(\text{CO})_5\text{MXSn}_2$ -Gerüst (5vCO; bei einer mit Sicherheit auszuschließenden sp^2 -Hybridisierung am Atom X) im Einklang. Wie aus den Frequenzwerten der CO-Valenzschwingungen hervorgeht, ist der Einfluß der Chalkogenidliganden auf die Bandenlage dieser Schwingungen sehr gering, so daß bei der Betrachtung der CO-Valenzschwingungen durchaus eine C_{4v} -Symmetrie für die Gruppierung $(\text{CO})_5\text{MX}$ anzunehmen ist; unter dem Einfluß der symmetrierniedrigenden Liganden wird dann allerdings die Entartung der E_1 -Schwingung aufgehoben^[5].

Die Existenzfähigkeit und die bemerkenswerte Stabilität der Verbindungen (1)–(5) demonstriert, daß auch Organozinn-selenide und Organozinn-telluride in gleicher Weise wie Diorganyselenide oder -telluride trotz ihrer geringen Basizität