

Während das Katalysator-System  $\text{Cp}_2\text{TiRCl}/\text{AlCl}_3$  ( $\text{Cp}$  = Cyclopentadienyl,  $\text{R}$  = Alkyl) in Toluol bei 0 °C Äthylen zu festem Polyäthylen umsetzt<sup>[2,3]</sup>, erhielten Bestian et al.<sup>[4,5]</sup> mit  $\text{Cl}_2\text{TiRCl}/\text{AlCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{C}_6$ – $\text{C}_{40}$ , 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 Äthylens bei der Reaktionstemperatur konnte der Umsatz durch Wägung ermittelt werden (Gewichtszunahme minus Löslichkeit des Äthylens 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).

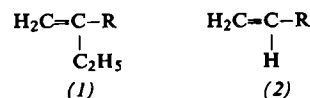


Tabelle 1. Fraktionierung des Oligoäthylens.

Fraktion Nr.	Gewichtsanteil (%)	$M_n$ [a]	Vinyl (2) (%) [b]	Vinyliden (1) (%) [b]
1	2,3	56 [c]	$\approx 100$	—
2	13,7	84 [c]	$\geq 95$	$\leq 5$
3	16,0	112 [c]	$\geq 95$	$\leq 5$
4	2,0	150	$\geq 90$	$\leq 10$
5	12,0	175	$\geq 90$	$\leq 10$
6	6,7	195	$\geq 90$	$\leq 10$
7	8,0	215	$\geq 90$	$\leq 10$
8	9,5	225	$\geq 80$	$\leq 15$
9	13,4	292	$\geq 70$	$\leq 20$
10	15,5	465	$\geq 70$	$\leq 20$
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  $\text{cm}^{-1}$  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 149]

[\*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé  
Monsanto Research S.A.  
CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)

[1] Homogene Katalyse an Ti(IV)-Zentren, 3. Mitteilung. — 2. Mitteilung: G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, J. Polymer Sci., Part B, im Druck.

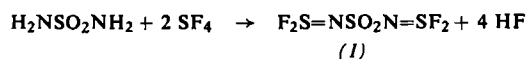
[2] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 79, 764 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 790 (1967).

[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).

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  $\text{FSO}_2\text{N}=\text{SF}_2$ <sup>[2]</sup>.

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:  $m/e = 167$  ( $\text{FSO}_2\text{NSF}_2$ ; 12,3%), 148 ( $\text{SO}_2\text{NSF}_2$ ; 61,8), 84 ( $\text{NSF}_2$ ; 19,7), 83 ( $\text{SO}_2\text{F}$ ; 18,5), 70 ( $\text{SF}_2$ ; 39,4), 67 ( $\text{SOF}$ ; 17,0), 65 ( $\text{NSF}$ ; 16,5), 64 ( $\text{SO}_2$ ; 13,4), 51 ( $\text{SF}$ ; 10,7), 48 ( $\text{SO}$ ; 25,7), 46 ( $\text{NS}$ ; 100,0), 32 ( $\text{S}$ ; 6,8).

Die Banden im IR-Spektrum (kapillar) können infolge Kopplungen und Überlagerungen noch nicht eindeutig zugeordnet werden. Im Bereich der (S=O)- und (N=S)-Valenzschwingungen werden die Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) 1430 s, 1385 st, 1270 m, 1215 sst, 1180 sst registriert. Die Absorptionen bei 820 st, 790 st, 710 st und 660 st  $\text{cm}^{-1}$  ordnen wir versuchsweise den (SN)- und/oder (SF)-Schwingungen zu. Die Symmetrie des Moleküls wird durch das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bestätigt: man beobachtet ein Singulett-Signal mit  $\delta_{\text{F}} = -41,5$  ppm ( $\text{CCl}_3\text{F}$ , extern), entsprechend  $\delta_{\text{F}} = -40,0$  ppm für  $\text{FSO}_2\text{NSF}_2$ .

**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  $\text{SF}_4$  und  $\text{SOF}_2$  — spült man die Reaktionsprodukte portionsweise mit 300 ml  $\text{CCl}_4$  heraus und trennt durch Filtration unter trockenem Stickstoff  $\text{NaF} \cdot \text{HF}$  ab. Einengen des Filtrates und Destillation im Vakuum ergibt (1),  $K_p = 49$ –51 °C/0,01 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

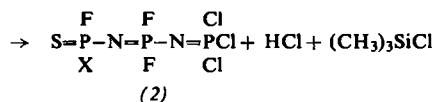
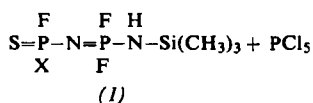
[1] 28. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. — 27. Mitteilung: H. W. Roesky, H. H. Giere u. D. P. Babb, Inorg. Chem., im Druck.

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

**Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Typs  $\text{R}-(\text{N}=\text{PX}_2)_x-\text{N}=\text{PCl}_3$ <sup>[1]</sup>**Von Herbert W. Roesky und Ludwig F. Grimm<sup>[\*]</sup>

Die  $N$ -Trimethylsilylaminodifluorophosphoranyliden-dihalogenthio-phosphorylamine (1), hergestellt aus dem entsprechenden  $N$ -Trifluorophosphoranyliden-dihalogenthio-phosphorylamin und Hexamethyldisilazan<sup>[2]</sup>, reagieren mit Phosphor-pentachlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Trimethylchlorsilan zu den linearen Phosphazenenverbindungen (2).

Dieses Verfahren zur Knüpfung von P–N–P-Bindungen ist erweiterungsfähig: (2) läßt sich wiederum analog mit Hexamethyldisilazan und  $\text{PCl}_5$  umsetzen.



(a), X = F; (b), X = Cl

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 Fragmentenion  $m/e = 315$  (SPFCINPF<sub>2</sub>NPCl<sub>2</sub>; 97.2%), 283 (PFCINPF<sub>2</sub>NPCl<sub>2</sub>; 33.9), 245 (SPFNPF<sub>2</sub>NPCl; 13.3), 213 (PFNPF<sub>2</sub>NPCl; 17.2), 200 (SPFCINPF<sub>2</sub>; 8.3), 184 (PF<sub>2</sub>NPCl<sub>2</sub>; 3.3), 168 (PFCINPF<sub>2</sub>; 8.9), 133 (PFNPF<sub>2</sub>; 7.2), 114 (PFNPF; 9.4), 101 (PCl<sub>2</sub>; 3.3), 85 (PFCl; 8.9), 69 (PF<sub>2</sub>; 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 sst, 735 sst;  $\nu(\text{PCl})$  650 sst, 615 sst und 560 m, 500 sst  $\text{cm}^{-1}$ . — (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  $\text{cm}^{-1}$ .

Die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren sind infolge <sup>31</sup>P-Kopplung von höherer Ordnung. — (2a): SPF<sub>2</sub>-Teil  $\delta_F = +35.1$ , PF<sub>2</sub>-Teil  $\delta_F = +67.3$  ppm; (2b): SPFCI-Teil  $\delta_F = +3.7$ , PF<sub>2</sub>-Teil  $\delta_F = +66.9$  ppm (CCl<sub>3</sub>F, extern); vergleichsweise findet man bei SPF<sub>2</sub>NPF<sub>2</sub>NHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [2] für den SPF<sub>2</sub>-Teil  $\delta_F = +36.4$  und für den PF<sub>2</sub>-Teil  $\delta_F = +66.5$  ppm.

#### Arbeitsvorschrift:

Zu 0.2 mol (41.6 g) PCl<sub>5</sub> 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): Kp = 65°C/≈0.01 Torr, Ausbeute: 16.7 g (25%);

(2b): Kp = 96°C/≈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].

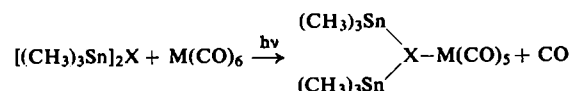
[2] H. W. Roesky u. L. F. Grimm, Chem. Ber., im Druck.

### Bis(trimethylstannyl)selenid und Bis(trimethylstannyl)tellurid 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-, -stannyl- und -plumbyl-sulfiden als sechstem Liganden [1]. Das Schwefelatom dieser Organometallsulfide ist somit basisch genug, um gegenüber den als Lewis-Säuren anzusehenden Übergangsmetallcarbonylen als  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Acceptor aufzutreten. Die Ausdehnung der Untersuchungen auf Organometallselenide und -telluride hat nun ergeben, daß Bis(trimethylstannyl)selenid [2] und Bis(trimethylstannyl)tellurid [3] mit

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



(1), X = Se, M = Cr

(2), X = Se, M = Mo

(3), X = Se, M = W

(4), X = Te, M = Cr

(5), X = Te, M = W

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(trimethylstannyl)tellurid durch UV-Bestrahlung von Cr(CO)<sub>6</sub> bzw. W(CO)<sub>6</sub> 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(trimethylstannyl)tellurid austauschen.

Verbindung	X	M	Zers.-P. (°C)	$\nu(\text{CO})$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{as}}\text{Sn}_2\text{X}$ [a] (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{s}}\text{Sn}_2\text{X}$ [a] (cm <sup>-1</sup> )	$\delta\text{CH}_3$ [b] (Hz)
(1)	Se	Cr	84	2060 1984 1936 1914	218	185	-14
(2)	Se	Mo	86	2080 1998 1970 1925	207	164	-11
(3)	Se	W	107	2070 1986 1934 1914	218	183	-10.5
(4)	Te	Cr	73	2085 1970 1944 1935	162	125	+ 7
(5)	Te	W	71	2069 1984 1934 1919	164	122	+ 7.5

[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<sub>4v</sub> für die (CO)<sub>5</sub>MX-Gruppierung (3νCO), noch mit der Symmetrie C<sub>s</sub> für das gesamte (CO)<sub>5</sub>MXSn<sub>2</sub>-Gerüst (5νCO; bei einer mit Sicherheit auszuschließenden sp<sup>2</sup>-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<sub>4v</sub>-Symmetrie für die Gruppierung (CO)<sub>5</sub>MX anzunehmen ist; unter dem Einfluß der symmetrierniedrigenden Liganden wird dann allerdings die Entartung der E<sub>1</sub>-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 Diorganylselenide oder -telluride trotz ihrer geringen Basizität