

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.

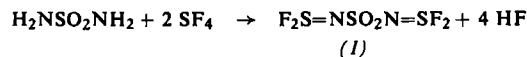
[4] H. Bestian u. E. Prinz, US-Pat. 2907805 (1959), Farbwerke Hoechst.

[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 -Trimethylsilylaminodifluorophosphoranylidene-dihalogen-thiophosphorylamine (1), hergestellt aus dem entsprechenden N -Trifluorophosphoranylidene-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.