

Joachim Lukas und Hepke Hogeveen

Notiz zur Protonierung und Carbonylierung von Äthen

Aus dem Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Shell Research N. V.)

(Eingegangen am 17. Mai 1971)

Die Reaktion von Äthen mit Brönstedt-Säuren führte bisher stets zur Addition der Säure. Eine kationische Oligo- und Polymerisation gelang nur bei hohem Druck und hoher Temperatur (z. B. mit AlCl_3 bei $180\text{--}210^\circ$ und 40 at)¹⁾.

Es schien deshalb von Interesse, die Reaktion von Äthylen mit solchen Säuren zu untersuchen, die besonders schwach nucleophile Anionen enthalten. Dazu bot sich die Mischsäure $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ an, die im wesentlichen aus der extrem starken Säure $\text{FSO}_3\text{H}_2^+\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}^-$ besteht und je nach Mischungsverhältnis freies FSO_3H oder SbF_5 enthält.

Äthen (Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_4/\text{FSO}_3\text{H} \ll 1$) wurde zu diesem Zweck in Mischsäuren verschiedener Zusammensetzung geleitet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt. Daraus wird deutlich, daß mit zunehmender Stärke der Säure (bzw. Anteil an freiem SbF_5) die Bildung des Additionsproduktes Äthylfluorosulfat (2) (NMR: qu 5.05 ppm, tr 1.60 ppm, $J = 7$ Hz) abnimmt zugunsten der Dimerisierung zum tert.-Butylkation (3) und weiter der Trimerisierung zu den drei tert.-Hexylkationen (4)²⁾.

Daneben zeigt das NMR-Spektrum gleichzeitig das Entstehen einer Äthylidengruppierung (qu 9.9 ppm, d 3.29 ppm, $J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, Protonenverhältnis 1 : 3). Äthylfluorosulfat zeigt dieselbe NMR-Gruppierung in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ (Molverh. 1 : 1). Es ist deshalb anzunehmen, daß es sich um Äthyliden-bis-fluorosulfat (5) handelt.

Produkte der Umsetzung von Äthen mit Mischsäuren variiertes Zusammensetzung

Säuremischung	Produkte, % der Gesamtausb.				
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 2	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ 5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{F}$ 1	$\text{t-C}_4\text{H}_9^+$ 3	$\text{t-C}_6\text{H}_{13}^+$ 4
FSO_3H	100	—	—	—	—
$\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ (8 : 1) ^{a)}	100	—	—	—	—
$\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ (2 : 1) ^{a)}	65	5	—	25	5
$\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ (1 : 1) ^{a)}	—	24	—	50	26
$\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ (1 : 1) in SO_2ClF ^{b)}	65	—	35	—	—

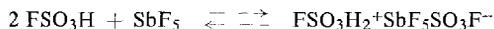
^{a)} Bei 0° ; ^{b)} bei -80° .

¹⁾ J. E. Germain, Catalytic Conversion of Hydrocarbons, S. 190, Academic Press, London 1969.

²⁾ G. A. Olah und J. Lukas, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4739 (1967).

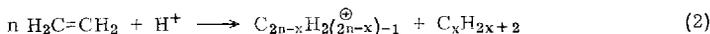
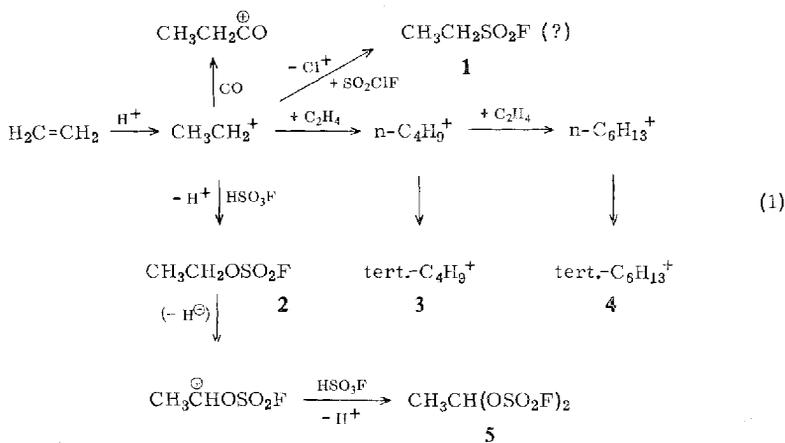
In SO_2ClF entsteht neben Äthylfluorosulfat (**2**) nur noch ein unbekanntes Produkt (qu 4.72 ppm, tr 1.68 ppm, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, Protonenverhältnis 2 : 3), bei welchem es sich um ein Reaktionsprodukt des Äthylkations mit dem Lösungsmittel SO_2ClF handeln muß ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{F}$ (?)**1**)³, da es nur im NMR-Spektrum von SO_2ClF -Lösungen auftritt, in denen das Äthylkation durch Halogenid- oder Hydrideliminierung erzeugt wurde⁵).

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Produktverteilung (Fehlen von Oligomerisationsprodukten) erklärt sich aus der Verschiebung des Gleichgewichts:



durch Komplexierung von SbF_5 mit SO_2ClF ⁶).

Das primär entstehende Äthylkation läßt sich nicht nur durch Äthylen, sondern auch durch CO unter Bildung von $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\oplus}{\text{C}}\text{O}$ abfangen⁷). Die Produktverteilung der Reaktion von Mischungen $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}$ mit $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ (Molverh. 1 : 1) ist in der Abbild. wiedergegeben. Die genannten Reaktionen sind im Schema (1) zusammengefaßt. Läßt man das Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_4/\text{FSO}_3\text{H}$ über 1 hinauswachsen, so tritt eine Disproportionierungsreaktion (Schema (2)) ein, wobei einerseits Ubikationen⁸) entstehen, andererseits gesättigte Kohlenwasserstoffe (1% n-Butan, 11% Isobutan, 27% Propan, 59% Äthan):



³) Eine F^{19} -Kopplung wäre durch Austausch mit $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{F}^- \text{SbF}_5$ zum Verschwinden gebracht⁴).

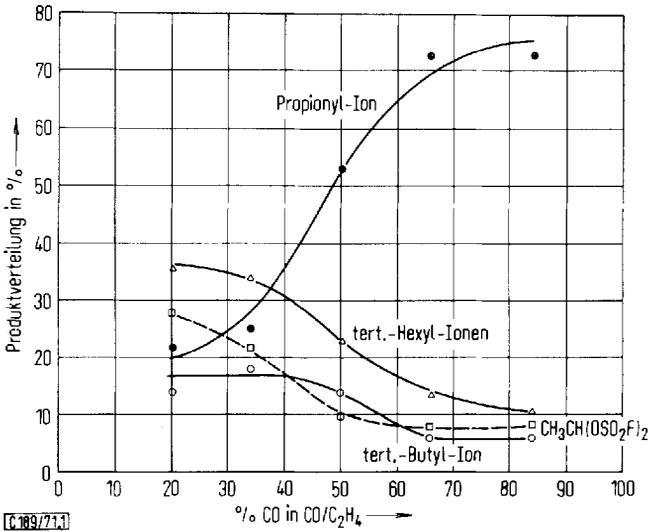
⁴) G. A. Olah, J. R. DeMember und R. H. Schlosberg, J. Amer. chem. Soc. **91**, 2112 (1969).

⁵) J. H. Lukas und P. Kramer, Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁶) P. A. W. Dean und R. J. Gillespie, J. Amer. chem. Soc. **91**, 7260 (1969).

⁷) H. Hogeveen, J. H. Lukas und C. F. Roobeek, Chem. Commun. **1969**, 921; H. Hogeveen und C. F. Roobeek, Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁸) Eine Mischung methyl-substituierter Cyclopentenylkationen; siehe N. C. Deno, Chem. Engng. News **1964**, 88.



[C 189/711]

Produktverteilung der Reaktion von Mischungen C₂H₄/CO mit FSO₃H/SbF₅ (Molverh. 1 : 1)

[189/71]