

## Zur Kenntnis über die Hochdrucksynthese von Acrylester. III. Zur Kenntnis über die Herstellung von Triphenylphosphin-Nickelkomplex Verbindungen

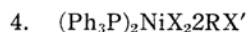
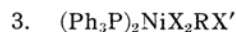
Von Kazumi YAMAMOTO

(Eingegangen am 24. April 1954)

### Einleitung

In den bisherigen Mitteilungen<sup>1)</sup> wurde das Verhalten des unter Druck stehenden Kohlenoxyds an Nickelhalogenid Katalysator erörtert. In der vorliegenden Mitteilung sind die Herstellungsverfahren der Triphenylphosphin-Nickelhalogenid-Komplexverbindungen beschrieben, die von Reppe<sup>2)</sup> als Katalysator bei der Acrylatsynthese gefunden wurden. Diese Verbindungen, die in der ausgezeichneten Weise allen Anforderungen, z. B. kleine Nebenreaktion, lange Lebensdauer, leichte Zurückgewinnbarkeit wegen deren guter Kristallisierbarkeit, entsprachen, werden im allgemeinen in folgende vier Klassen eingeteilt:

1.  $(\text{Ph}_3\text{P})_x\text{Ni}(\text{CO})_{4-x}$
2.  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$



wobei Ph den Phenylrest ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )- ausdrückt und x im allgemeinen 1 oder 2, R die Alkyl- oder Arylgruppe, und X und X' dasselbe oder verschiedene Halogenatom ausdrücken.

Über die Aufklärung des Mechanismus der Aktivierung des Kohlenoxyds könnte ich nur die in Copenhaverschem Buch<sup>3)</sup> angeführte Annahme von Schweckendiek, der der Mitarbeiter von Reppe ist, und die von McKinley<sup>4)</sup> angeben. Wie später ausführlich behandelt, dürfte die erstere einen Widerspruch enthalten und die letztere ginge nur von dem Rahmen des Gedankens nicht aus.

Ich habe darüber einen Erfolg aufgrund der zusammenfassenden Resultate betreffs der Verfahren zur Herstellung, und der chemischen, physikalischen Eigenschaften von Kom-

1) K. Yamamoto, Dieses Bulletin, **27**, 491, 496 (1954).

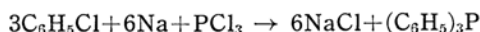
2) W. Reppe, "Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds", Springer Verlag (1949) S. 103.

3) Copenhaver und M. Bigelow, "Acetylene and Carbonmonoxide Chemistry", Rheinhold Publ. Co. (1949) S. 259.

4) C. McKinley, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 995 (1952).

Complexverbindungen und betreffs deren Verhalten bei der Acrylestersynthese zu verzeichnen.

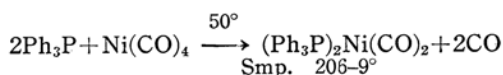
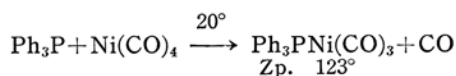
**Herstellung von Triphenylphosphin.**—Triphenylphosphin, das der Grundstoff ist, wurde durch das Verfahren von Michaelis<sup>5)</sup> aus Natrium, Chlorbenzol und Phosphortrichlorid hergestellt.



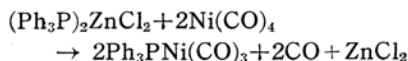
Nach Michaelis wird es unter Anwendung von Äther als Lösungsmittel durch Erhitzen bei dessen Kochpunkt 48 Stunden lang mit der Ausbeute von 30% der Theorie auf Grund von Chlorbenzol erhalten. Auch wurde mitgeteilt, dass die Bildung vom harzartigen Produkt erheblich war, wenn Benzol an statt Äthers verwendet wurde. Ich habe es aber dadurch in Benzol mit der Ausbeute von 50 bis 60% erhalten können<sup>6)</sup>, weil ich die Reaktion bei 60°, 6 Stunden lang in Anwesenheit vom Katalysator wie Äthylacetat, -Malonat, -Acetacetat durchführte.

**Herstellung von  $(Ph_3P)_xNi(CO)_{4-x}$ .**—Die Komplexverbindungen dieses Typus sind unmittelbar nicht wichtig für Katalysator bei der Acrylestersynthese und sie nützen zur cyclisierenden Polymerisation des Acetylen<sup>7)</sup>, aber ich möchte deren Herstellungsverfahren kurz darstellen, da es mit der Herstellung der Komplexverbindungen von  $(Ph_3P)_2NiX_2$  und mit dem Mechanismus in Beziehung steht.

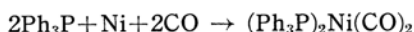
Wenn man Triphenylphosphin in Methanol auf Nickelcarbonyl einwirken lässt, so kann man Triphenylphosphin-Nickeltricarbonyl oder Bistriphenylphosphin-Nickeldicarbonyl bei 20° bzw. 50° erhalten:



Anstatt des Triphenylphosphins kann man die Komplexverbindung von Triphenylphosphin mit Schwermetallhalogenid verwenden, z. B.:



In diesen Verfahren muss man sehr giftiges Nickelcarbonyl verwenden. Ich habe diese Verbindung dadurch quantitativ herstellen können<sup>8)</sup>, weil ich Triphenylphosphin und reduziertes Nickelpulver in Methanol bei 150° mit Kohlenoxyd unter Druck von 50 Atm unmittelbar behandelte:



**Herstellung von  $(Ph_3P)_2NiX_2$ .**—Reppe hat die folgenden drei Verfahren zur Herstellung der Komplexverbindung von Typus  $(Ph_3P)_2NiX_2$  veröffentlicht. Zwei derselben<sup>9)</sup> bringen das oben beschriebene Bistriphenylphosphin-Nickeldicarbonyl als Ausgangsstoff zur Verwendung und das andere ist das Verfahren, wodurch die Komplexverbindung aus dessen Bestandteile aufgebaut wird<sup>9)</sup>.

1.  $(Ph_3P)_2Ni(CO)_2 + 2C_4H_9X + 2C_4H_9OH \rightarrow (Ph_3P)_2NiX_2 + 2C_4H_9COOC_4H_9 + H_2$
2.  $(Ph_3P)_2Ni(CO)_2 + X_2 \rightarrow (Ph_3P)_2NiX_2 + 2CO$
3.  $2Ph_3P + NiX_2 \rightarrow (Ph_3P)_2NiX_2$

Das Verfahren (1) muss im Druckgefäß bei 180° durchgeführt werden, darüber kann die Beimengung von der Komplexverbindung  $(Ph_3P)_2NiX_2RX$  nicht vermieden werden. Das Verfahren (2) kann in Benzol bei der gewöhnlichen Temperatur durchgeführt werden. Aber es ist wegen der Bildung von dem harzartigen Nebenprodukt schwierig, den reinen Kristall zu erhalten. Beim Verfahren (3) wird die Komplexverbindung dadurch hergestellt, dass man Nickelhalogenid in das bei 280° geschmolzene Triphenylphosphin unter der Rührung hinzufügt und dann das Reaktionsgemisch schnell abkühlt. Dieses Verfahren ist infolge der thermischen Zersetzung desselben kein gutes, wie in der folgenden Mitteilung erwähnt wird.

Jensen<sup>10)</sup> hat darüber mitgeteilt, dass Bistriäthylphosphin-Nickelchlorid aus Triäthylphosphin und Nickelchlorid in Äthanol bei der gewöhnlichen Temperatur hergestellt wurde aber keinen Triphenylphosphinabkömmling ergab. Dementgegen habe ich gefunden, dass diese Komplexverbindung aus dessen Bestandteil durch Erhitzung in Äthanol oder Butanol unter dem Rückfluss beinahe quantitativ erhalten werden kann. Ich habe die bisher nicht veröffentlichte Verbindung nach dieser Methode dargestellt (Tabelle I).

5) A. Michaelis, *Ann.*, **229**, 295 (1885).

6) K. Yamamoto und S. Kunisaki, *J.P.*, **200**, 535.

7) W. Reppe und W. J. Schweckeudiek, *Ann.*, **560**, 104 (1948).

8) K. Yamamoto und M. Oku, *Dieses Bulletin* **27**, 383 (1954).

9) W. Reppe, *F.P.* 961.010, *C.A.*, **46**, 5617 (1952).

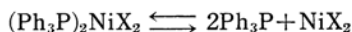
10) K. Jensen, *Z. anorg. allg. Chem.*, **229**, 273 (1956).

TABELLE I  
KOMPLEXVERBINDUNGEN  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ 

Verbindung	Farbe	Smp. in (°C)	P-Gehalt in %	
			Gef.	Ber.
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$	Intensivgrün	221–22*	8.40	8.36
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$	Dunkelblau	205–6 **	9.51	9.48
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiJ}_2$	Violettbraun	225	7.38	7.42

\* Nach Reppe<sup>7)</sup> 223°, \*\* Nach Reppe<sup>11)</sup> zähe Flüssigkeit.

Diese Verbindungen sind löslich in Aceton, Alkohol und Benzol und nicht in Äther. In der Lösung gibt es Dissoziationsgleichgewicht;



insbesondere in Methanol ist das Gleichgewicht von links nach rechts bemerkenswert abweichend. Darüber will ich später noch näher beschreiben.

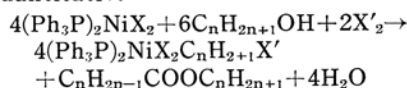
**Herstellung von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$ .**—Reppe<sup>7)</sup> hat drei Verfahren zur Herstellung von den Komplexverbindungen dieses Typus, die als Katalysator bei der Acrylestersynthese am wichtigsten sind, veröffentlicht:

- 1)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2 + \text{RX}' \rightarrow (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$
- 2)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})_2 + 3\text{RX} + 2\text{ROH} \rightarrow (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX} + 2\text{RCOOR} + \text{H}_2$
- 3)  $(\text{Ph}_3\text{RP})\text{X}' + \text{NiX}_2 + \text{Ph}_3\text{P} \rightarrow (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$

In welchem Verfahren es auch sei, verläuft die Umsetzung in Anwesenheit von Alkohol wie Butanol bei 120 bis 200°. Beim Verfahren (1) kann man anstatt des  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$  dessen

Bestandteile, d. h., Triphenylphosphin und Nickelhalogenid, verwenden<sup>12)</sup>.

Ich habe ein anderes Verfahren gefunden,<sup>13)</sup> in dem das Halogen zusammen mit dem aus Alkylreste bestehenden Alkohol, der dem betreffenden Alkylhalogenid entsprechend ist, anstatt des Alkylhalogenids, verwendet wird. Die Umsetzung verläuft auch in diesem Falle im eingeschlossenen Rohre bei 150 bis 180° und im Endeffekt im Sinne der Gleichung quantitativ.



Ich soll hier beschreiben, wie diese Umsetzung, die später erwähnt wird, im Zusammenhang mit der katalytischen Wirkung von der Komplexverbindung Typus  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$  eine Bedeutung hat.

Ich habe die bisher unveröffentlichten Komplexverbindungen dieses Typus dargestellt und in der Tabelle II zusammengestellt.

TABELLE II  
KOMPLEXVERBINDUNGEN  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$ 

Verbindung	Farbe	Smp. in (°C)	P-Gehalt in %		Bemerk.
			Gef.	Ber.	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	Grün	162	7.15	7.28	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	Violettbraun	160	6.98	6.90	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	Blaugrün	178*	6.98	7.04	*Reppe <sup>7)</sup> 178°
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{isoC}_4\text{H}_9\text{Br}$	Blaugrün	167	6.90	7.04	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	Hellblau	167–8	7.42	7.45	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	Hellblaugrün	167*	7.81	7.84	*Reppe <sup>7)</sup> 148–50°
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	Blau	176	8.25	8.30	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$	Violettbraun	125	6.71	6.70	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiJ}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$	Violettbraun	167–8	6.12	6.07	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	Grün	203–5	7.09	7.26	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	Aschgrün	210	6.90	6.89	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$	Gelbgrün	186	6.90	6.97	

Diese Komplexverbindungen sind in Aceton, und Alkohol löslich, dagegen schwer in Benzol und garnicht in Äther. Ich habe die folgende Regelmässigkeit von dem Verhalten dieser Verbindungen gegen Alkohol gefunden, in dem Falle, wenn R Alkyl ist:

- 1) Gegen gleichen Alkohol ist die Verbindung

desto beständiger, je niedriger der Alkylrest in ihr ist.

- 2) Die eine Verbindung ist desto beständiger gegen Alkohol je höher er ist.

Über das Verhalten gegen Methanol und über die Bedeutung der Beständigkeit soll ich anderweitig noch eingehender sprechen. Darüber bietet die alkoholische Lösung der

11) s. 3) S. 298.

12) K. Yamamoto, H. Izawa und M. Oku, *J.P.* ausgelegt 1952-3625.13) K. Yamamoto, M. Oku und M. Tanaka, *J.P.* ausgelegt 1952-3173.

Komplexverbindung das sehr charakteristische Verhalten, dass sie bei der Heizung die intensiv eigentümliche Farbe behält, aber beim Erkalten verliert.

**Herstellung von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{2RX}'$ .**—Betreffs des Verfahrens zur Herstellung dieser Verbindungen gibt es keine Beschreibung. Wenn man jedoch darauf das Verfahren, nach der in vorigem Paragraph beschriebenen Methode (1) gemäss unter der Anwendung von überschüssigem Alkylhalogenid durchführt, kann man nichts weiter erhalten, als die Komplexverbindung mit einem Molekül von Alkylhalogenid. Wenn man Bistriphenylphosphin-Nickelhalogenid mit der überschüssigen Menge Alkylhalogenid im eingeschlossenen Rohre bei 150 bis 180° erhitzt, so kann man eine Verbindung, die in Alkylhalogenid unlöslich ist, erhalten. Jedoch bei der Umkristallisation mit Lösungsmittel wie

Butanol wandert diejenige zum Monoalkylhalogenidkomplex um. Im Falle, dass R Phenyl ist, kann man die Komplexverbindung dieses Typus als definierter Kristall von dem nach oben beschriebener Methode erhaltenen Reaktionsprodukt durch die Entfernung von überschüssigem Phenylhalogenid unter erniedrigtem Druck gewinnen. Im Falle des Alkylhalogenids ist das Reaktionsprodukt zu zähflüssig, als dass man die Komplexverbindung als Kristall erhalten könnte, selbst durch eine derartige Aufarbeitung.

Falls X' das Halogen mit dem schwereren Atomgewicht als X ist, so darf nicht erlaubt werden, die überschüssige Menge  $\text{RX}'$  zu verwenden, da man, wegen der Austauschung von Halogen, die erforderliche Komplexverbindung  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{2RX}'$  nicht erhalten kann, sondern nur  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}'_2\text{2RX}'$ .

In Tabelle III sind diese Komplexverbindungen gezeigt, die von mir hergestellt wurden.

TABELLE III  
KOMPLEXVERBINDUNGEN  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{2RX}'$

Verbindung	Farbe	Smp. in (°C)	P-Gehalt %		Ni-Gehalt %	
			Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{2PhBr}$	Hellblaugrün	270	5.64	5.86	5.53	5.56
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2\text{2PhCl}$	Blau	260	7.65	7.68	6.31	6.68
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiJ}_2\text{2PhJ}$	Braun	Unisolierbar				
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{2PhCl}$	Hellblau	253-5	6.34	6.41	5.92	6.00
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2\text{2PhBr}$	Hellblau	253-5	6.37	6.41	6.26	6.00

Bemerkenswert ist das, dass die letzten zwei Verbindungen als gleich angesehen werden könnten. Wie es anderweit beschrieben wird, wurde durch die Erforschung von dem Abbauprodukt bei Methanolyse festgestellt, dass diese Verbindungen mit zwei Arten Halogenatomen nicht nur das Gemisch von je gleicher Menge der einzelnen Homohalogenkomplexverbindungen sind.

Die Komplexverbindung dieses Typus liefert in Alkohol nicht bloss ein Molekül  $\text{RX}$  leicht, sondern zersetzt sich auch, je nach den Bedingungen, zu Phosphonium- und Nickelhalogenid.

Schwer löslich ist solche in Benzol und Aceton, aber leicht in Nitrobenzol.

### Experimentelle Beispiele

**1. Triphenylphosphin.**—Man tut das Gemisch von 250 g Benzol, 5.7 g Diäthylmalonat und 51.6 g Natriumschnitzen in den Rundkolben vom 1000 cm<sup>3</sup> Inhalt, der mit dem Rückflusskühler, Rührer und Tropfentrichter versehen ist, hinein.

Zu diesem Gemisch fügt man die aus 68 g Chlorbenzol und 32.3 g Phosphortrichlorid bestehende Mischung vom Trichter tropfenweise hinzu, wobei man die Reaktionstemperatur bei 60°C halten muss. Nach 6 Stunden endet die Umsetzung. Wenn man das Reaktionsgemisch

nach dem Filtrieren konzentriert, so kann man den Rohkristall des Triphenylphosphins erhalten. Nach der Umkristallisierung aus Methanol erhält man 26.4 g reines Triphenylphosphin (Smp. 79°C).

**2.  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ .**—Man erhitzt das Gemisch von 50 g Triphenylphosphin, 200 g Methanol und 5 g reduzierten Nickelpulvern in 500 cm<sup>3</sup> Autoklav bei 150°C drei Stunden lang unter 50 Atm Druck von Kohlenoxyd. Da das Reaktionsprodukt in Methanol unlöslich ist, dekantiert man es und zieht mit Benzol aus. Fügt man Methanol zur Benzollösung hinzu, so kann man 43 g  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$  erhalten.

**3.  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiBr}_2$ .**—Wenn man das Gemisch, bestanden aus 200 g Butanol 24 g Triphenylphosphin und 20 g wasserfreiem Nickelbromid, unter Rückfluss zwei Stunden lang erhitzt, so kann man den feinen, kristallinen Niederschlag von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiBr}_2$  erhalten.

Die Ausbeute beträgt 35 g nach der Umkristallisierung (aus Butanol).

**4.  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiBr}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ .**—Man erhitzt das Gemisch, bestehend aus 10.5 g Triphenylphosphin, 4.4 g wasserfreiem Nickelbromid, 3.1 g Äthyljodid und 15 g Äthanol, im eingeschlossenen Rohr bei 150°C, zwei Stunden lang und kann 15 g  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiBr}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (gef. C 50.3, P 6.98, Ni 6.55%, ber. C 50.8, P 6.90, Ni 6.57%) nach der Umkristallisierung erhalten.

**5.  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ .**—Man erhitzt

das Gemisch, bestehend aus 10 g Triphenylphosphin, 4 g wasserfreiem Nickelbromid und 15 g Brombenzol, in eingeschlossenem Rohr bei 250°C, zwei Stunden lang. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt als feiner Kristall aus. Wenn man überschüssiges Brombenzol auf dem Wasserbad unter erniedrigtem Druck verdunstet, so kann man ca. 5 g  $[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2 \cdot 2C_6H_5Br$  aus den reinen Teilen des Bodenkörpers erhalten.

Falls man den Komplex  $[(C_6H_5)_3P]_2NiCl_2 \cdot 2C_6H_5Br$  herstellen will, muss man die stoichiometrischen Mengen Triphenylphosphin, wasserfreies Nickelchlorid und Brombenzol verwenden, dann muss man die betreffenden Kristalle vorsichtig aus den reinen Teilen des Bodenkörpers herausgreifen.

### Schlusswort

Die Herstellungsverfahren und einige Eigenschaften von Triphenylphosphin-Nickel-

komplexverbindungen, die als Katalysator für die Acrylestersynthese verwendet werden, sind beschrieben worden.

Die Eigenschaften und Struktur betreffender Verbindungen sollen später noch näher gesprochen werden.

Herr Dr. K. Yoshikawa hat mich stets bei meinen Arbeiten leitend unterstützt und ermutigt. Die Herren K. Sato und M. Oku haben mit mir eifrig mitgearbeitet. Ich spreche diesen Herren und der Mitsui Chemical Industry Co., die mir diese Veröffentlichung meiner Arbeiten erlaubte, hierdurch meinen herzlichen Dank aus.

*Mitsui Chemical Industry Co. Ltd.,  
Miike Dyestuff and Chemical  
Works, Omuta, Fukuoka*