

Zur Kenntnis über die Hochdrucksynthese von Acrylester. VI. Mechanismus der Aktivierung des Kohlenoxyds an Triphenylphosphin-Nickelkomplexverbindungen

Von Kazumi YAMAMOTO

(Eingegangen am 24. April 1954)

Einleitung

In der vorigen Mitteilung¹⁾ habe ich vorgeschlagen, die Triphenylphosphin-Nickelkomplexverbindungen von Typus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{R}'\text{X}$, worin Ph den Phenylrest, R den Alkyl- oder Arylrest ausdrückt und X und X' selbes oder verschiedenes Halogenatom bedeuten, beziehungsweise als $(\text{Ph}_3\text{RP})\text{-Ni}(\text{PPPh}_3)\text{X}_2\text{X}'$ und $(\text{Ph}_3\text{RP})_2\text{NiX}_2\text{X}'_2$ zu bezeichnen. In dieser Mitteilung soll der Mechanismus der Aktivierung des Kohlenoxyds an Komplexverbindungen bei der Acrylestersynthese erörtert werden.

Über den betreffenden Mechanismus sind die $\text{Ph}_3\text{PNi}(\text{CO})_3$ -Theorie von McKinley²⁾ und die Hypothese von Schweckendiek, die in Copenhavers Buch³⁾ beschrieben ist, bekannt.

Um es kurz zu sagen, ist die Hypothese von McKinley wie folgt: Nickelcarbonyl mit der tetrahedrischen Struktur gibt unter der Umsetzung mit einem Molekül von Triphenylphosphin das wahrscheinlich verzogene Triphenylphosphin-Nickelcarbonyl $\text{Ph}_3\text{PNi}(\text{CO})_3$, das durch das Nahekommen des Acetylens unter der Abgabe von einem Molekül Kohlenoxyd die Zwischenverbindung $\text{Ph}_3\text{PNi}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_2)$ liefert. Das $\text{Ph}_3\text{PNi}(\text{CO})_3$ wird durch die Einwirkung von Kohlenoxyd auf solche instabile Zwischenverbindung wiedererzeugt, wobei das aktive Cyclopropenon sich bildet. Nach meinem Experiment jedoch hatte das $\text{Ph}_3\text{PNi}(\text{CO})_3$ die katalytische Wirkung durchaus nicht.

Dementgegen scheine es, dass die Hypothese von Schweckendiek aus den drei verschiedenen Gedanken bestände. Das heisst;

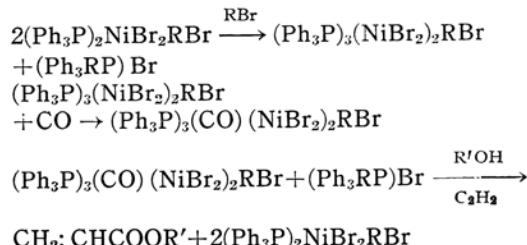
1) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ gibt mit Kohlenoxyd unter der Abgabe von den Triphenylphosphinresten das sehr aktive $(\text{CO})_2\text{NiX}_2$, das wieder mit Triphenylphosphin umsetzt und aktiviertes Kohlenoxyd abgibt.



Dabei spielt Alkylhalogenid die Rolle, die Nebenreaktion vom Katalysator selbst zu hemmen.

2) Bei $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$ (er behauptet, dass RX' sich durch die Nebenvalenz mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ verbände) wird Alkylhalogenid reversibel durch Kohlenoxyd umgesetzt, wobei das Kohlenoxyd aktiviert wird

3) Der letzte Mechanismus wird nur schematisch dargestellt;



Es scheint, dass es seinen Gedanken an der Folgerichtigkeit fehlt. Darüber hinaus wird von mir festgestellt, dass Alkylhalogenid sich nicht nur durch die Nebenvalenz mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ verbindet.

Reaktion von Komplexverbindungen mit Kohlenoxyd

Als ein Mittel zur Forschung vom Mechanismus der Aktivierung des Kohlenoxyds am Komplexkatalysator wurden die Verhalten von den typischen Vertretern, wie $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$, $[\text{Ph}_3\text{(C}_4\text{H}_9\text{P)}_2\text{Ni}(\text{PPPh}_3)\text{Br}_3]$ und $[\text{Ph}_3\text{(C}_4\text{H}_9\text{P)}_2\text{Ni}(\text{PPPh}_3)\text{Br}_3 + \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (anstatt des unisolierbaren $[\text{Ph}_3\text{(C}_4\text{H}_9\text{P)}_2\text{NiBr}_4]$), gegen das unter Druck stehende Kohlenoxyd in Anwesenheit von Butanol beobachtet. Ich verhinderte dadurch das Reaktionsgemisch mit der Gefässwand in Berührung zu kommen, indem ich in einem Autoklav 100 cm³ Inhalt ein geöffnetes Glasgefäß von zirca 50 cm³ Inhalt (Figur 1.) einsetzte, in welchem

Fig. 1.
20 cm³ Butanol und 5 g Komplexverbin-

1) K. Yamamoto und M. Oku, Dieses Bulletin, **27** 509, (1954).

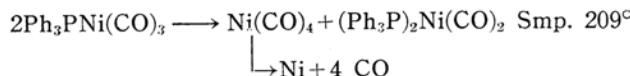
2) C. McKinley, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 995 (1952).

3) J. Copenhaver und M. Bigelow, „Acetylene and Carbonmonoxide Chemistry“, Rheinhold Publ. Co., (1949), S. 261.

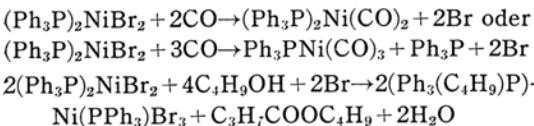
dung enthalten waren. Die Reaktionsbedingungen wurden wie folgt bestimmt: Anfangsdruck von Kohlenoxyd 15 Atm Reaktionstemperatur 180°, Laufzeit 1 Stunde.

1) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$. — Unter den Reaktionsbedingungen wurde einiger Druckabfall beobachtet. Nach der Abkühlung wurde die Bildung von Nickelcarbonyl durch die Rauchreaktion mit Bromdampf nachgewiesen. Das Reaktionsgemisch (hellgrün) liegen

gelassen, schied sich der weisse Kristall ab, der bei 123° unter der Zersetzung schmilzt, und der als für $\text{Ph}_3\text{PNi}(\text{CO})_3$ (vgl. Mitteilung III⁴⁾) angesehen werden kann. Nach der Abscheidung vom Kristall die Mutterlauge unter dem Rückfluss gekocht, wurde der andere Kristall vom Schmelzpunkt 206° mit der Bildung des Nickelspiegels erhalten. Dies ist im Sinne folgenden Schemas zu erklären :



Wenn man die Mutterlauge nach der Beseitigung solch unlöslicher Substanzen noch einmal konzentriert, so kann man einen grünen Kristall (ca. 2g) nebst der kleinen Menge Triphenylphosphin (Smp. 79°C) erhalten. Der aus Butanol umkristallisierte schmilzt bei 178° und zeigt keinen Schmelzpunkttabfall bei der Mischprobe mit $(\text{Ph}_3\text{C}_4\text{H}_9\text{P})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{Br}_3$...d.h., $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$... (Smp 178°).. Das Erstaunliche ist, dass die ursprüngliche Substanz $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ gar nicht nachgewiesen wurde. Was die Bildung des $[\text{Ph}_3(\text{C}_4\text{H}_9\text{P})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{Br}_3]$ betrifft, so kann man sich des Herstellungsverfahrens desselben aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ und Brom in Anwesenheit von Butanol erinnern⁵⁾. Das heisst wird der Reaktionsverlauf den folgenden Gleichungen gemäss dargestellt;

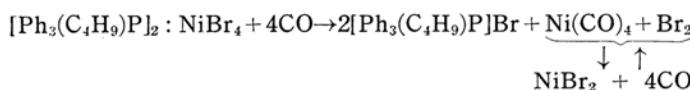


Auch bei der Acrylestsynthese unter der Anwendung vom gleichen Glasgefäß wurden die Bildungen von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{-Ni}(\text{CO})_3$ und $[\text{Ph}_3(\text{C}_4\text{H}_9\text{P})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{Br}_3$ festgestellt. Davon folglich wird die so wichtige Tatsache

angedeutet, dass die katalytische Wirkung von der Komplexverbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ wirklich die von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{X}_3$ sei.

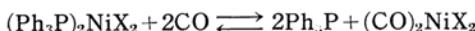
2) $[\text{Ph}_3(\text{C}_4\text{H}_9\text{P})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{Br}_3] \cdots [\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$. — Unter den ganz gleichen Bedingungen reagiert diese Komplexverbindung mit Kohlenoxyd fast nicht. Sie wurde meistens ohne Veränderung zurückgewonnen.

3) $[\text{Ph}_3(\text{C}_4\text{H}_9\text{P})_2] : \text{NiBr}_4 \cdots [\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$. — Wie bisher wiederholt gesagt, wurde $[\text{Ph}_3(\text{C}_4\text{H}_9\text{P})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{Br}_3]$ zusammen mit einem Molekül Butylbromid zur Probe angewandt, da die Komplexverbindung dieses Typus unisolierbar ist. In diesem Falle, wird nach der Reaktion Nickelcarbonyl im Abgase nachgewiesen und die erheblichen Mengen des wasserlöslichen Kristalls mit Smp. 235° und des Nickelbromids wurden vom Reaktionsgemisch aus erhalten. Der Kristall wird für Triphenylbutylphosphoniumbromid (Smp. 235°¹¹⁾) identifiziert. Es ist zwar schwierig, den Widerspruch zwischen solchem Verhalten und der katalytischen Wirkung⁵⁾ dieses Typus aufzuklären. Jedoch kann man das Sein der Komplexverbindung dieses Typus und das Auftreten der folgenden Reaktion erwarten :



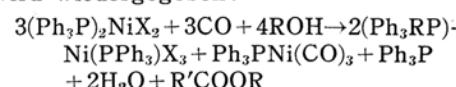
Der Mechanismus der Aktivierung des Kohlenoxyds

1) Mechanismus an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$. — Wie in der Einleitung beschrieben, wird nach Schreckendiek der Mechanismus an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ gemäss der Gleichung dargestellt:



Es wurde jedoch erklärt, dass die kataly-

tische Wirkung dieser Komplexverbindung, wie in dem vorigen Paragraphen dargestellt, auf die von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{X}_3$ zurückzuführen ist. Die betreffende Gleichung wird wiedergegeben:



Verläuft demnach diese Umsetzung quantitativ, so soll sich 2/3 Molekül $(\text{Ph}_3\text{P})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{X}$ aus einem Molekül $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$

4) K. Yamamoto, Dieses Bulletin, **27**, 501 (1954).

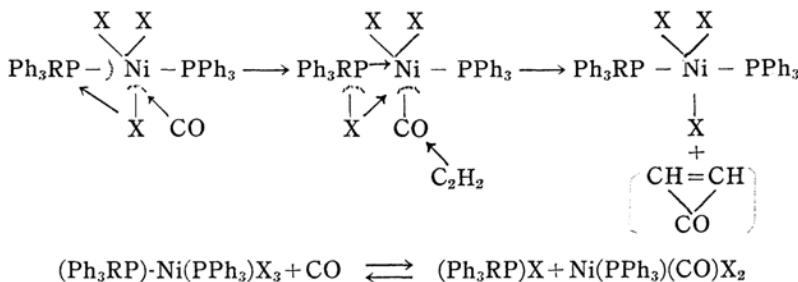
5) K. Yamamoto und M. Oku, Dieses Bulletin, **27**, 505 (1954)

bilden. Die Wahrheit zu sagen, bleibt die Bildung von demselben wahrscheinlich zwischen 2/3 und 1/3 Molekül, wegen der Nebenreaktion wie Bildung von Nickelcarbonyl. Auf solche Weise begreift es sich, dass die katalytische Fähigkeit der ursprünglichen Komplexverbindung zwischen dem äquivalenten $(\text{Ph}_3\text{RP})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{X}_3$ und NiX_2 steht.

2) Mechanismus an $(\text{Ph}_3\text{RP})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{X}_2\text{X}'$.

—Die wichtige Frage ist also der Mechanismus an der Komplexverbindung $(\text{Ph}_3\text{RP})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{X}_3$.

Meine von bisher beschriebenen Tatsachen geschlossene Meinung über die betreffende Aufgabe wird schematisch augenscheinlich so dargestellt;



Das heisst, dieser Mechanismus ist so zu erklären, dass zuerst mit Kohlenoxyd das aktive, instabile 4-koordinative $\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{-}(\text{CO})\text{X}_2$ unter der augenblicklichen Bildung von Phosphoniumhalogenid entsteht, das unter der Abgabe von aktiviertem Kohlenoxyd mit solchem Phosphoniumhalogenid die ursprüngliche Komplexverbindung wiedererzeugt. Der Grad, unter welchem die Bindung zwischen dem Nickel und Halogenatom unter dem Angriffe von Kohlenoxyd abgebrochen wird, ist desto grösser, je nitionischer die betreffende Bindung ist, d.h., je schwerer das Atomgewicht des betreffenden Halogens ist, desto grösser wird die katalytische Wirkung der Mutterverbindung, wie bei dem anorganischen Nickelhalogenid⁵⁾.

Nach dieser Theorie ist das unter der Selektivität von schwerem Halogenatom zur Umsetzung mit Kohlenoxyd so zu erklären, dass die katalytische Wirkung der Komplexverbindung $(\text{Ph}_3\text{RP})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{X}_2\text{X}'$ (wobei $\text{X} \neq \text{X}'$) beinahe mit der, der mit all demselben, schweren Halogenatom identisch ist.⁵⁾

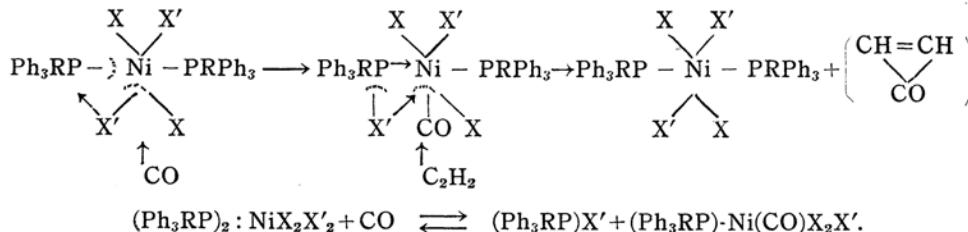
Auch die Erscheinung, welche bei der Zersetzung von solcher Mischhalogen-Komplexverbindung in Methanol nur Phosphoniumhalogenid mit schwerem Halogenatom stets nachgewiesen wird, trägt sicher gross zur Selektivität von Halogen-Kohlenoxyd-

Umsetzung bei. Mit anderen Worten dürfte die Bindungsenergie zwischen dem Phosphoniumrest und Halogenatom sehr bedeutend sein. Auch der in Mitteilung IV⁵⁾ beschriebene Schluss über die Art und Nummer vom Halogenatom wird durch diese Theorie aufgeklärt werden. Das heisst, man kann die Zunahme von der katalytischen Fähigkeit mit der zunehmenden Nummer Halogenatom in der Komplexverbindung unter der Vergrösserung der Probabilität des Zusammenstosses vom Halogenatom mit Kohlenoxyd verstehen.

Solche Komplexverbindung, wie sie nur ein Halogenatom besitzt, das mit Nickel unmittelbar gebunden ist, z.B., $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{-Ni}(\text{OOCCH}_2\text{Cl})_2\text{RX}$ oder $(\text{Ph}_3\text{RP})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{-}(\text{OOCCH}_2\text{Cl})_2\text{X}$, soll die katalytische Fähigkeit haben⁵⁾, da diese Theorie wesentlich auf Grund der reversiblen Umsetzung von Kohlenoxyd mit einem Halogenatom ist.

3) Mechanismus an $(\text{Ph}_3\text{RP})_2 : \text{NiX}_2\text{X}'_2$.

—Es ist nun zweifellos, auch im Falle, dass R Alkyl ist, dass die Komplexverbindung $(\text{Ph}_3\text{RP})_2 : \text{NiX}_2\text{X}'_2$ existiert, wenn gleich sie unisolierbar ist. Darüber hinaus drückt sich der Mechanismus der Aktivierung des Kohlenoxyds an dieser Komplexverbindung gemäss dem von $(\text{Ph}_3\text{RP})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{X}_2\text{X}'$ schematisch aus;



Die Erläuterung sowohl vom Schema, als von der Bedeutung von Halogenatom (insbesondere von dem mit schwerem Atomgewicht) ist ebenfalls zu erklären wie in dem vorigen Paragraphen beschrieben. Die Tatsache, dass die katalytische Fähigkeit der Komplexverbindung dieses Typus grösser als die der entsprechenden Verbindung $(\text{Ph}_3\text{RP})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{X}_2\text{X}'$ ist⁵⁾, wird man unter der Vergrösserung der Probabilität des Zusammenstosses sowohl von Halogenatom mit dem Phosphoniumrest, der als Halogenakzeptor wirkt, wie von Halogenatom mit Kohlenoxyd mit der zunehmenden Nummer von Halogenatom und Phosphoniumrest verstehen können. Nach meiner Theorie spielt überschüssiges Alkylhalogenid eine wichtige Rolle zur Erhaltung der Komplexverbindung dieses Typus, $(\text{Ph}_3\text{RP})_2\text{: NiX}_2\text{X}'_2$.

Die in vorigem Paragraphen beschriebene Tatsache, dass das $[\text{Ph}_3(\text{C}_4\text{H}_9)\text{P}]\text{Br}$ sich durch die Umsetzung von $[\text{Ph}_3(\text{C}_4\text{H}_9)\text{P}]_2\text{: NiBr}_4$ mit dem unter Druck stehenden Kohlenoxyd in Abwesenheit von Acetylen als Akzeptor vom aktiven Kohlenoxyd bildete, bestätigt die Gültigkeit der oben erwähnten Theorie.

Um es kurz zu sagen, kann die zur Bildung von Cyclopropenon benötigte Aktivierungsenergie durch die Bildung der intermediären Kohlenoxyd-Komplexverbindung erniedrigt werden.

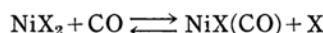
4) Mechanismus an NiX_2 .—Vormals habe ich⁶⁾ mit meinem Mitarbeiter über die Acryestersynthese in Anwesenheit vom Nickelhalogenidkatalysator und über das Verhalten des Kohlenoxyds mitgeteilt.

Ich möchte auf Grund der Erkenntnisse zum Mechanismus der Aktivierung des Kohlenoxyds am Komplexkatalysator wiederum über den betreffenden Mechanismus an NiX_2 Betrachtungen anstellen.

Wie schon mitgeteilt, hätte man von den verschiedenen experimentellen Tatsachen erwarten können, dass die Erniedrigung der zur Bildung des Cyclopropenons erforderlichen Aktivierungsenergie, durch die Bildung irgendeines intermediären Zwischenproduktes, das sich durch die Umsetzung von Kohlenoxyd und Nickelhalogenid, bevor das Nickelcarbonyl zusammengesetzt wird, bildet, erreicht wird.

Folgert man diese Annahme aus dem oben erwähnten Mechanismus am Komplexkatalysator, so dürfte man die Analogie zwischen den beiden Mechanismen finden. Bei der einfachen halogenhaltigen Nickelverbindung existiert nicht eine solche günstige Verbindung wie NiYX , wobei Y den Rest wie

$\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ ausdrückt. Es ist also zwar schwierig, diese Annahme experimentell darzutun, aber der Mechanismus an NiX_2 könnte nach Analogie von demselben am Komplexkatalysator dargestellt werden, wie folgt:



Dies ist so zu erklären, dass das Nickelhalogenid mit einem Molekül Kohlenoxyd zunächst das unisolierbare, sicher sehr instabile $\text{NiX}(\text{CO})$ liefert, das unter Abgabe von aktiviertem Kohlenoxyd mit Halogenatom das Nickelhalogenid wieder erzeugt. Die meisten Halogenatome könnten sich auf solche Weise reversibel verlaufen, aber sie migrieren zum Teil zu unwirksamen Verbindungen. Und dies geht zum Schlusse die wirkliche Konzentration des Nickelhalogenids nieder. Die Hilfskatalysatorwirkung des metallischen Nickels könnte sich daraus erklären, dass das Nickel hauptsächlich die Rolle als Akzeptor dieser migrierenden Halogenatome unter dem Beitrag zur Erhaltung der wirklichen Konzentration des Nickelhalogenids spielt.

Auf solche Weise ist der Mechanismus an der Komplexverbindung mit dem an dem anorganischen Nickelhalogenid-Katalysator im wesentlichen nicht zu unterscheiden. Worauf beruht die Vorzüglichkeit des Komplexkatalysators, wenn das der Fall ist? Meine Antwort für die obige Aufgabe ist wie folgt:

1) Der Zusammenbruch vom Katalysator auf Grund der Migrierung des Halogens ist sehr wenig, da er in eigenem Molekül den mächtigen Akzeptor "Phosphoniumrest" für solches Halogenatom enthalten ist.

2) Die Bindung zwischen Nickel- und Halogenatom nimmt im nichtionischen Charakter durch die Koordination von Triphenylphosphin oder Phosphoniumrest an Nickelatom zu.

Ausserdem soll angegeben werden, d.h., die ausserordentliche Kristallisierbarkeit oder grosse Löslichkeit gegen ein organisches Lösungsmittel auf Grund des zunehmenden organischen Charakters der Nickelverbindung.

Zusammenfassung

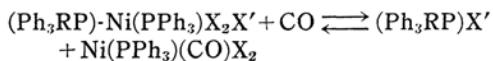
Auf Grund der bisher erwähnten Tatsachen habe ich über den Mechanismus der Aktivierung des Kohlenoxyds an Triphenylphosphin-Nickelkomplexverbindungen die folgenden Schlüsse erhalten.

1) Die katalytische Wirkung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{-NiX}_2$ Typus Komplexverbindung ist auf die von $(\text{Ph}_3\text{RP})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{X}_3 - (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX} -$

6) K. Yamamoto und K. Sato, Dieses Bulletin, 27, 496 (1954).

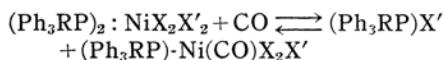
zurückzuführen.

2) Der Mechanismus an $(\text{Ph}_3\text{RP})\text{-Ni}(\text{PPh}_3)\text{-X}_2\text{X}'$ Komplexverbindung ist wie folgt zu formulieren :



Das heisst, dieser Mechanismus ist so zu erklären, dass zuerst mit Kohlenoxyd das aktive, instabile 4-koordinative $\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{X}_2$ unter der augenblicklichen Bildung von Phosphoniumhalogenid entsteht, das unter der Abgabe von aktivem Kohlenoxyd mit solchem Phosphoniumhalogenid die ursprüngliche Komplexverbindung wiedergibt.

3) Der Mechanismus an $(\text{Ph}_3\text{RP})_2\text{-NiX}_2\text{X}' - (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$ ist ebenso auch wie folgt zu formulieren ;



4) Der Mechanismus an Nickelhalogenid ist nach Analogie von dem an Komplexverbindungen zweckmässiger wie folgt, zu illustrieren



5) Die Vorzüglichkeit der Komplexkatalysatoren wird wie folgt dargestellt :

- a) Die Komplexverbindungen sind in eigenem Molekül den mächtigen Akzeptors "Phosphoniumrest" für Halogenatom enthalten.
- b) Die Zunahme vom nichtionischen Charakter der Bindung Ni-Halogen auf Grund der Koordination von dem Triphenylphosphin oder Phosphoniumrest an Nickelatom.

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

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