

Zur Kenntnis über die Hochdrucksynthese von Acrylester. I. Erkenntnisse bei der Acrylestersynthese unter der Anwendung von Nickelhalogenid-Katalysator

Von Kazumi YAMAMOTO

(Eingegangen am 24. April 1954)

Einleitung

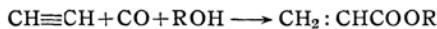
Bei der Acrylestersynthese nach dem Reppe-Verfahren er gibt sich zweierlei; das erste ist das stoichiometrische Verfahren (oder die Gewöhnliche-Druck-Synthese), in dem Metallcarbonyl als Kohlenoxydträger verwendet wird, und das andere das kataly-

tische, (oder die Hochdrucksynthese), in dem Kohlenoxyd und Acetylen sich auf Alkohol unter katalytischer Wirkung von Salzen der carbonylbildungsfähigen Metalle, wie Nickel, unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur einwirken lassen.

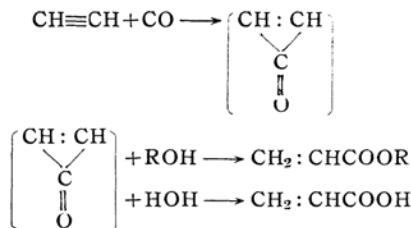
Die Abhandlungen, die fortlaufend veröffentlicht werden sollen, handeln über den Mecha-

nismus der Reaktion, insbesondere über den der Aktivierung des Kohlenoxyds bei dem letzteren.

Die Bildung von Acrylester wird im Sinne der folgenden Gleichung erläutert:



Reppe¹⁾ hat geschickt die Bildung von Acryl-ester oder Säure aufgeklärt, durch die intermediäre Bildung eines hypothetischen Cyclopropenon-Rings aus Acetylen und Kohlenoxyd, der dann durch Verbindung mit beweglichem Wasserstoffatom, wie Wasser, Alkohol, usw. nach folgendem Schema aufgespalten wird:



Aber man kann den genügenden experimentellen Grund darüber nicht finden, in welcher Weise das Kohlenoxyd an dem Katalysator aktiviert wird, den Cyclopropenonring zu bilden. Darüber nimmt Reppe die Bildung von aktivem, nicht isolierbarem Zwischenprodukt wie $\text{NiBr}_2(\text{CO})$, das von Kohlenoxyd und Nickelhalogenid unter der Reaktionsbedingung entsteht, unter Berücksichtigung der Arbeit von Hieber²⁾ über Kobaltcarbonyljodid $\text{CoJ}_2(\text{CO})$ an.

Ausser dem oben erwähnten Metallhalogenid hat Reppe die Komplexverbindungen von demjenigen mit Triphenylphosphin als Katalysator bei der Acrylesternsynthese vorgebracht. Was den Mechanismus, wodurch Kohlenoxyd aktiviert wird, anbelangt, ist die zuverlässige Theorie, worüber ich später schreiben werde, bisher nicht veröffentlicht.

Das Allgemeine

Wie vorher erwähnt, werden die Halogenide der carbonylbildenden Metalle als Katalysatoren bei der Hochdrucksynthese von Acrylester aus Acetylen, Kohlenoxyd und Alkohol verwendet. Als solche eignen sich in erster Linie Nickelhalogenide. Die im Experiment benützten Nickelhalogenide wurden nach folgenden Methoden hergestellt.

1. Nickelbromid und Jodid.—Sowohl wasserfreies Nickelbromid als auch Jodid wurde leicht dadurch in einer Form der Lösung erhalten,

indem man Brom oder Jod auf Nickelcarbonyl oder auf reduziertes Nickel in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt.^{3,4)} Nickelgehalt in der alkoholischen Lösung wurde entweder durch Verdampfung von Alkohol unter erniedrigtem Druck oder durch Titriermanalyse bestimmt. Zu der alkoholischen Lösung des Nickeljodids muss man kleine Mengen reduziertes Nickel beimengen, da es durch Luftsauerstoff unter Jodabspaltung oxydiert wird.⁵⁾

2. Nickelchlorid.—Wasserfreies Nickelchlorid wurde zweckmäßig aus Nickelhexaminchlorid hergestellt, das im Vakuum bei etwa 220° über die Stufe Diaminsalz zum Nickelchlorid abgebaut wird.

Acetylen, das von Calciumcarbid erzeugt wurde, wurde durch das übliche Mittel gereinigt, und die Reinheit war mehr als 99% und der Sauerstoffgehalt unter 0.2%.

Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure und Schwefelsäure entwickelt und der darin enthaltene Sauerstoff wurde durch Leitung auf das bei 300° bis 400° erhitze, reduzierte Kupfer in Kohlensäure umgewandelt, die durch Alkalilauge beseitigt wurde.

Auf solche Weise erhaltenes Acetylen und Kohlenoxyd wurde im Gasometer in gleichem Verhältnis vermischt. Alkohol, wie Äthanol, bzw. Butanol, wird mit Calciumcarbid völlig getrocknet und so verwendet.

Die Aufarbeitung der Acrylesternsynthese wurde entweder nach der diskontinuierlichen oder nach der halbkontinuierlichen Methode durchgeführt. Die einzelnen Bedingungen sind je nach den Umständen beschrieben und können folgendermassen zusammengefasst werden:

Diskontinuierliche Methode.—In den Schüttelautoklav, der elektrisch regulierend erhitzt wird, tut man Alkohol und Katalysator hinein und komprimiertes Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisch bis zum bestimmten Druck nach dem Verblasen der Luft im Autoklav mit dem Gasgemisch. So beobachtet man hauptsächlich nur die Druckveränderung mit der steigenden Temperatur unter Schüttelung.

Halbkontinuierliche Methode.—Den Autoklav mit dem Verdichter durch biegssames Kapillarrohr verbindend, arbeitet man der Methode (1) gemäss auf. Wenn der Innendruck des Autoklavs bis zu einem Gebiet mit dem Reaktionsverlauf abfällt, so wird frisches Gas-gemisch jederzeit vom Verdichter eingepresst. Die bestimmte Gasmenge, die mittels des Gasometers gemessen wird, wird durch Wiederholung solcher Operation eingepresst. Im allgemeinen verläuft die Reaktion bei 180° unter Gesamtdruck von 30 bis 40 Atm. Die Ausbeute von Acrylester an Alkohol wurde davon ausgerechnet, soweit es nicht anders bestimmt wurde, dass man das ausgewaschene und mit Calciumchlorid getrocknete Öl, das vom Reaktionsprodukt mit Wasserdampf abdestilliert wurde, für Rohacrylester hält.

1) W. Reppe, „Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds“, Springer Verlag, (1949), S. 97.

2) W. Hieber, *Z. anorg. allg. Chem.*, **243**, 145 (1939).

3) K. Yamamoto und K. Sato, *J.P.*, 187, 504.

4) K. Yamamoto und K. Sato, *M. Oku, J.P.*, 195, 106.

5) K. Yamamoto und M. Oku, *J.P.*, 192, 733.

Erkenntnisse bei Äthylacrylat-Synthese

Es dürfte notwendig sein, etwas über die Erkenntnisse bei der Äthylacrylat-Synthese zu beschreiben, z. B. über den Unterschied der katalytischen Fähigkeiten der Nickelhalogenide,^{*)} über die Reaktionsbedingungen, Nebenreaktionen usw.

a) Unterschied der katalytischen Fähigkeiten von Nickelhalogeniden.—Es wurde

von Reppe veröffentlicht, dass als Katalysatoren Nickelhalogenide in erster Linie geeignet sind, und dass die Wirksamkeit der Halogenide (Nickelfluorid ist unbrauchbar) vom Chlorid zum Jodid stark zunimmt. Bei meiner Nachprobe wurde dies festgestellt, d.h., der Unterschied der katalytischen Fähigkeiten von Nickelhalogeniden ist eindeutig, wie in der Tabelle I gezeigt ist. Das Experiment wurde nach dem halbkontinuierlichen Verfahren durchgeführt.

TABELLE I

Äthanol (g)	NiX ₂ (g)	Einleitgatz. von Gasgem. (%)	Reaktionstemp. (°C)	Laufzeit (Std)	Äthylacrylat (g)	(%)
50	NiCl ₂ 1.5	40	170	20	—	—
50	NiBr ₂ 2.5	100	180	18	45.5	42
50	NiJ ₂ 3.6	100	165	5	62.5	58

Anmerkung: Autoklavinhalt 600 cm³, Operierender Druck 40 Atm.

Die Kontaktmenge wurde so bestimmt, dass das dem Bromid (5% an Alkohol) entsprechende Nickel erhalten wird, da es mir scheint, dass das katalytische Zentrum das Nickelatom ist. Theoretische Gasgemischmenge ist 48.7 l. für 50 g. Alkohol unter normalem Zustand.

b) Reaktionsbedingungen durch Nickeljodidkatalysator.—Wenn man nach dem diskontinuierlichen Verfahren den Reaktionsverlauf beobachtet, so kann man finden, dass die Reaktion in kurzer Zeit über die Latenzperiode (L.P.) hinaus mit dem die Wärmeerzeugung begleitenden Druckabfall verläuft. Die experimentellen Resultate sind unten zusammengefasst. Das Experiment wurde im Autoklav vom 600 cm³ Inhalt, in dem

46 g Äthanol und die bestimmte Menge Nickeljodid (in irgendeinem Falle mit reduziertem Nickel) enthalten sind, dadurch ausgeführt, dass das Gasgemisch (C₂H₂:CO ist 1:1) bis 30 at. eingepresst und unter Schütteln erhitzt wird.

1. Nickeljodidmenge.—In der Tabelle II drückt Atm/Min den verhältnismässig schnellen Druckabfall aus und L.P. die Latenzperiode.

TABELLE II

Nr.	NiJ ₂ (g)	Reaktionstemp. (°C)	L. P. (Std)	Laufzeit (Std) (Min)	Atm/Min
625	2.3	140	6 : 45	8 : —	15/15
627	3.2	140	2 : —	2 : 50	18/6
628	4.6	140	1 : 15	2 : 30	31/14

Man kann aus obiger Tabelle ersehen, dass man zur Gewinnung von genügender Reaktionsgeschwindigkeit nur mit Nickeljodid eine ziemlich hohe Konzentration dessen bedarf, und dass die Latenzperiode desto kürzer wird, je höher die Konzentration ist.

2. Reaktionstemperatur.—Unter den gleichen Bedingungen wurde der Einfluss der Temperatur unter Anwendung von Nickeljodid (5% an Äthanol) untersucht.

TABELLE III
EINFLUSS VON TEMPERATUR

Nr.	L. P. (Std) (Min)	Reaktions- temp. (°C)	Atm/Min
620	—	120	—
625	6 : 45	140	15/15
633	2 : —	150	20/15
626	1 : —	160	30/30

3. Rolle des reduzierten Nickels als Hilfskatalysator.—Es ist bekannt, dass die Hinzufügung von reduziertem Nickel als Hilfskatalysator die Wirkung von Nickeljodid verstärkt. Darauf erforschte ich dessen Effekt unter den bestimmten Bedingungen (Äthanol 46 g. NiJ₂ 2.3 g. bei 140°), um den Umfang zu erkennen.

TABELLE IV
NICKEL ALS HILFSKATALYSATOR

Nr.	Nickel (g)	L. P. (Std) (Min)	Laufzeit (Std) (Min)	Atm/Min
625	0	6 : 45	8 : —	15/15
635	0.23	3 : —	3 : 30	28/30
636	0.50	1 : 15	2 : 30	20/15

* Jüngst hat Reppe etwas eingehend darüber veröffentlicht:
Ann., 582, 26 (1953).

Es ist hieraus selbstverständlich, dass die Anwesenheit des Nickels im Vergleich mit seiner Abwesenheit entweder die Reaktions-temperatur um ca. 20° erniedrigt oder die Nickeljodidmenge 30 bis 50% ersparen lässt.

In der Tabelle V wurde der Effekt von dem in verschiedenem Verhältnis beigefügten Nickel dargestellt. In solcher Weise ist der Effekt der Beifügung von Nickel als Hilfs-katalysator sehr bemerkenswert.

TABELLE V
EFFEKT DER NICKELMENGE

Nr.	NiJ ₂ (g)	Nickel (g)	L. P. (Std)	Laufzeit (Min)	Reaktionstemp. (°C)	Atm/Min
635	2.3	0.2	3	—	30 : 140	20/30
636	2.3	0.5	1	15	2 : —	15/20
640	0.93	1.0	3	10	2 : 30	140
641	0.69	1.2	2	—	3 : —	140
642	0.69	1.2	4	—	5 : —	130
643	0.94	1.0	4	30	5 : 30	120

Die Lage der Latenzperioden und Laufzeiten bei den oben beschriebenen Experimenten sind, z.B. in Bezug auf Nr. 627,

628 und 640 aus den Figuren 1, 2 und 3 zu ersehen.

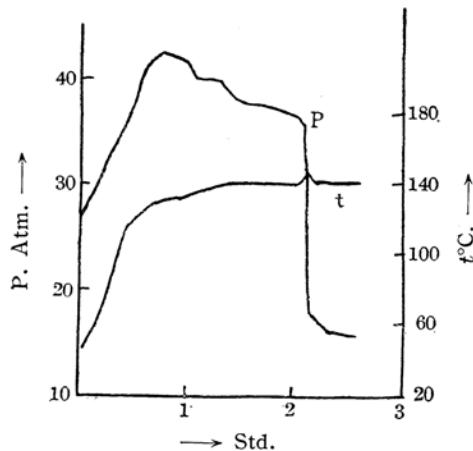


Fig. 1. Nr. 627

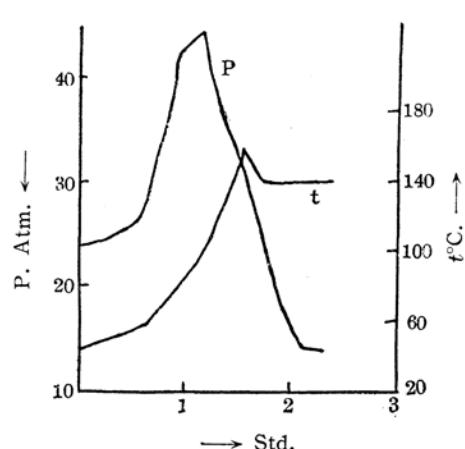


Fig. 2. Nr. 628

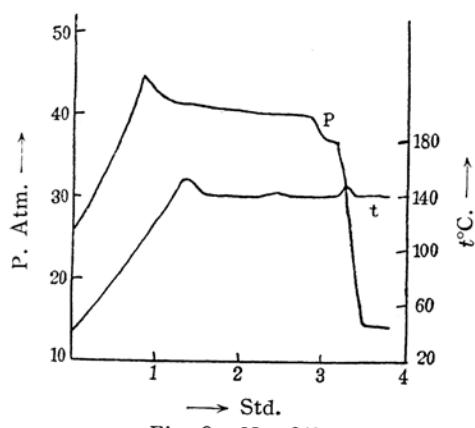


Fig. 3. Nr. 640

c) **Über die Nebenreaktionen.** — Wenn die eingeleitete Menge von Gasgemisch klein ist, finden die Nebenreaktionen auch in

geringem Umfang statt. Mit steigender Gasmenge jedoch werden sie verschieden beobachtet. Abgesehen von der Polymerisation des gebildeten Acrylesters werde ich hier über diese berichten, welche zu dem Reaktionsmechanismus in Beziehung stehen.

1. Nebenprodukte mit niedrigem Siedepunkt. — Man liess das vom Reaktionsprodukt mit Wasserdampf abdestillierte Rohacrylester nach Waschen und Trocknen mit Calciumchlorid abtropfen. 383 g Vorlauf (bis 70°) fraktionierte man als Probe mit Widmer's Kolonne 2 m lang und erhielt die folgenden Resultate.

Die Fraktion 1 enthält eindeutig etwas Acetaldehyd und Äthyläther, welche beide sich von Äthanol herausbildeten. Die Fraktionen 2 und 3, die schwerer als Wasser sind, enthalten noch eine ziemliche Menge Äthyl-

TABELLE VI
FRAKTIONIERUNG VON VORLAUF

Fraktion	Kp. (°C)	Gewicht (g.)	n_{D}^{20}	Note
1	20—50	13.3	1.3575	Starker Geruch von CH_3CHO u. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
2	70—80	29.8	1.4000	Schwerer als Wasser
3	80—98	103.8	1.3796	Äthylacrylatreich
4	98—100	176.0	1.3990	Reines Äthylacrylat
5	Rest	10.0		

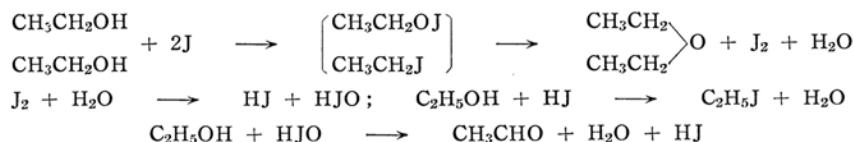
acrylat, das durch Verseifung unter Schütteln mit 2N-Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur grösstenteils beseitigt wird. Von diesen Fraktionen wurde eine Probe als Hauptteil bei der Wiederfraktionierung erhalten, die die physikalischen Eigenschaften, Kp. 73° , n_{D}^{20} 1.4980 d_{15}^{20} 1.8158 besass, und deren Judgehalt 73% analytisch bestimmt wurde. Folglich kann man vermuten, dass der Hauptbestandteil von diesen Fraktionen Äthyliodid (Kp. 72.5° , n_{D}^{25} 1.5125, d_{15}^{20} 1.9330,

Jodgehalt 81.8 %) sein dürfte, und dass es sich bei der Acrylesterbildung nebenbei bildet.

Wie es später noch näher beschrieben ist, nimmt die folgende Reaktion eng an dem Mechanismus teil, wodurch das Kohlenoxyd aktiviert wird.



Die Bildungen solcher Nebenprodukte werden demnach unter Annahme der Wirkungen des Jods in naszierendem Zustand völlig aufgeklärt, d.h., wie folgt:



Die Annahme kann ferner dadurch unterstützt werden, dass die Anwesenheit von Jodwasserstoffsäure im Abgase bei der Acrylester-Synthese durch die Behandlung mit Silbernitratlösung bestätigt wird.

2. Hochsiedende Nebenprodukte. — Am Ende der Wasserdampfdestillation vom Reaktionsprodukt wird das als Wasser schwerere Ölprodukt erhalten. Dies siedet bei 78° bis 81° unter vermindertem Druck von 4 mm. Hg. und wird mit der empirischen Formel $\text{C}_2\text{H}_{3-4}\text{O}$ repräsentiert. Behandelt man dies mit konzentriertem wässrigem Ammoniak, so kann man zweierlei kristallinische Substanzen erhalten. Die eine schmilzt bei 242 bis 243° und wird mit der empirischen Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}$ repräsentiert, dementgegen schmilzt die andere bei 262° unter Zersetzung und wird mit der Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}$ benannt. Da die erstere dem Bernsteinsäurediamid $((\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$ Smp. 243°) und die letztere dem Fumarsäurediamid $((\text{CHCONH}_2)_2$ Zers. 267°) entspricht, so wird die Anwesenheit von Bernsteinsäure- und Fumarsäurediäthylester in dem ursprünglichen Produkt bestätigt. Ich⁶⁾ teilte früher mit meinem Mitarbeiter darüber mit, dass die Bildung von Fumarsäureester ihren

Ursprung in der Dehydrierung von Bernsteinsäureester, das sich durch die Anlagerung von Alkohol und Kohlenoxyd an der Doppelbindung von Acrylester bildet, hat. Auch Pino⁷⁾ hat jüngst eine derartige Meinung veröffentlicht.

Schlusswort

In vorliegender Abhandlung habe ich vorbereitend die Arbeitsmethode und einiges über die Erkenntnis bei der Acrylestersynthese unter der Anwendung vom Nickelhalogenid-Katalysator mitgeteilt, welche alle bei den folgenden Erörterungen über den Mechanismus der Aktivierung des Kohlenoxyds nötig sein dürften.

Herr Dr. K. Yoshikawa hat mich stets bei meinen Arbeiten leitend unterstützt und ermutigt. Herr K. Sato hat mit mir eifrig mitgearbeitet. Und 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,
Omura, Fukuoka*

6) K. Yamamoto und K. Sato; Vortrag im Kongress der japanischen chemischen Gesellschaft-Kyushu-Zweigabteilung am 24. 11. 1950.

7) P. Pino, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5551 (1952).