

Zur Kenntnis über die Hochdrucksynthese von Acrylester. IV. Über die Acrylestersynthese unter Anwendung von Triphenylphosphin-Nickelkomplexkatalysator

Von Kazumi YAMAMOTO und Mitsuo OKU

(Eingegangen am 24. April 1954)

Einleitung

In der vorigen Mitteilung¹⁾ wurden die Verfahren zur Herstellung von Triphenylphosphin-Nickelkomplexverbindungen beschrieben.

Es geht über den Rahmen der vorliegenden Abhandlung, die eingehenden Bedingungen über die Acrylestersynthese zu erwähnen. Deshalb sollen nur die Kenntnisse, die die wichtigen Tatsachen über die Forschung vom Mechanismus der Aktivierung des Kohlenoxyds am Komplexkatalysator sind, hier gegeben werden. In der Abhandlung bedeutet Ph den Phenylrest, R den Alkyl- oder Arylrest und X und X' bedeuten das Halogenatom selber oder sich darauf beziehende Arten. Alle Experimente wurden durch das halbkontinuierliche Verfahren²⁾ durchgeführt.

Wie schon erwähnt, wurde es nach Reppe betont, dass die Triphenylphosphin-Nickelkomplexverbindung als Katalysator für die Acrylestersynthese eine ausgezeichnete Fähigkeit besitzt. Bei unserer Nacharbeitung ist dieses festgestellt worden.

Einfluss, welcher das verschiedene Halogen auf die katalytische Fähigkeit von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ oder $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}$ ausübt

Es ist schon beschrieben worden, dass die katalytische Fähigkeit von Nickelhalogenid bei der Acrylestersynthese in einer Reihe $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$ stark zunimmt. Diese Reihe ist ja im Falle des Komplexkatalysators auffallend. Das Experiment wurde nach dem halbkontinuierlichen Verfahren unter der Anwendung vom 600 cm² Inhalt Druckgefäß hinsichtlich der Synthese von Butylacrylat, durchgeführt. Die verwendete Menge von Komplexverbindung wurde so bestimmt, dass diejenige Menge als Nickelbromid 5% an Butanol erhalten wird, da das Zentrum der katalytischen Wirkung derjenigen Katalysatoren das Nickelatom ist.

Unter der Berücksichtigung der Beständigkeit derjenigen Katalysatoren für Butanol wurde Butylhalogenid als RX vom $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}$ verwendet. Die Resultate sind aus den Tabellen I, II und beziehungsweise aus der Figur 1 zu ersehen.

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

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

TABELLE I
KATALYTISCHE FÄHIGKEIT VON $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$

Nr.	BuOH (g)	Katalysator (g)	Einführsatz. von Gasm. (% d. Th.)	Reakttemp. (°C)	Laufzeit (Std) (Min)	
13	50	NiBr ₂ 2.5	100	180–190	9	00
14	50	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ 7.5	30	180	3	30
15	50	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ 8.5	100	180	5	00
16	50	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiJ}_2$ 9.5	100	180	1	10

* Die theoretische Menge vom Gasmisch für 50 g. Butanol ist 30.0 l. unter dem normalen Zustand.

TABELLE II
KATALYTISCHE FÄHIGKEIT VON $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}$

Nr.	BuOH (g)	Katalysator (g)	Reakttemp. (°C)	Laufzeit (Std) (Min)		Bu-Acrylat (% an BuOH)
35	50	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2\text{BuCl}$ 8.5	165	8	00	60
36	50	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{BuBr}$ 10.1	165	3	00	76
37	50	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiJ}_2\text{BuJ}$ 11.7	140–50	0	50	50

Note: In allen Fällen war Einführungssatz von Gasmisch 100% d. Th.

TABELLE III
KATALYTISCHE FÄHIGKEIT VON $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{BuX}'$

Nr.	BuOH (g)	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{BuX}'$ (g)	Reakttemp. (°C)	Laufzeit (Std) (Min)		Bu-Acrylat (g) (%)	
35	50	„ NiCl ₂ BuCl 8.5	165	8	00	51.5	60
36	50	„ NiBr ₂ BuBr 10.1	165	3	00	65.5	76
51	50	„ NiCl ₂ BuBr 9.1	165	3	40	56.0	65
52	50	„ NiBr ₂ BuCl 9.5	165	4	00	57.0	66
53	50	„ NiCl ₂ BuJ 9.7	140–50	0	55	46.5	54
37	50	„ NiJ ₂ BuJ 11.7	140–50	0	50	43.0	50

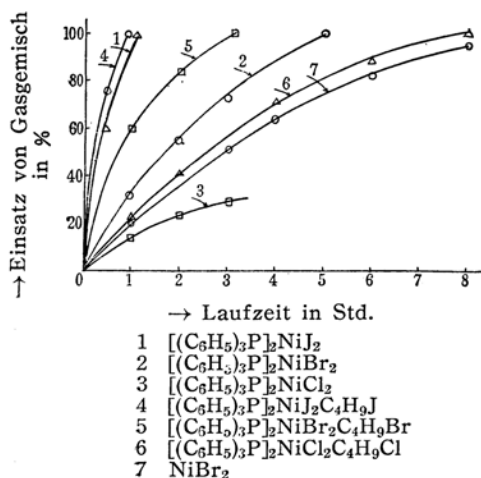


Fig. 1. Katalytische Wirkungen von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiX}_2$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiX}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$.

Einfluss, welcher das verschiedene Halogen auf die katalytische Fähigkeit von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$ ausübt

Im vorigen Paragraphen wurde der Vergleich der katalytischen Fähigkeit von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$, in dem X mit X' identisch war, gemacht. Im vorliegenden soll derselbe

auch im Falle, dass X mit X' nicht identisch ist, gemacht werden.

Die Resultate sind in der Tabelle III gezeigt. In allen Fällen war der Einführungssatz vom Gasmisch 100% d. Th. Die Figur 2 illustriert die Reaktionsverläufe.

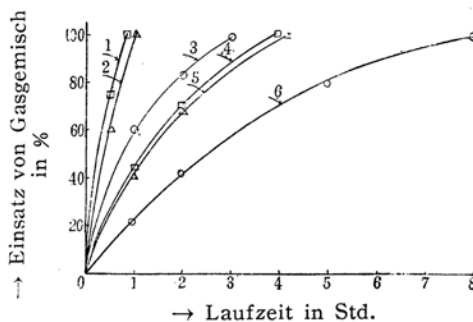


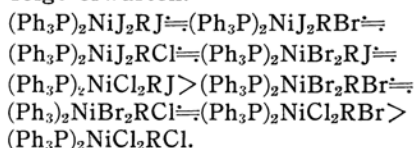
Fig. 2. Katalytische Wirkungen von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiX}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{X}'$

Beobachtet man die Resultate, so werden die katalytischen Fähigkeiten der Komplex.

verbindungen hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit in drei Hauptklassen, d. h., Nr. 35 und Nr. 36, 51, 52 und Nr. 53, 37 eingeteilt. Wird das Halogen mit dem schweren Atomgewicht in die Komplexverbindung entweder als Nickel- oder als Alkylhalogenid, d. h., in welcher Form es auch sei, eingeführt, so ist eindeutig zu ersehen, dass deren katalytische Fähigkeit mit der katalytischen Fähigkeit der Verbindung, deren Halogenatome all das Schwere sind, identisch ist.

Diese Tatsache deutet an, dass alle Halogenatome die gleiche Stelle an Nicklatom einnehmen. Darüber hinaus gibt dies die wichtige Suggestion über die chemische Konstitution von diesem Typus Komplexverbindung und über den Mechanismus der Aktivierung des Kohlenoxyds bei der Acrylestersynthese.

Folglich kann man die regelmäßige Ordnung über die katalytische Fähigkeit von der Komplexverbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$ wie folgt erwarten.



Beschleunigung der Reaktion bei der Äthylacrylatsynthese

Die Synthese von Äthylacrylat aus Acetylen, Kohlenoxyd und Äthanol in Anwesenheit von der Triphenylphosphin-Nickelkomplexverbindung ist im allgemeinen schwerer als die von Butylacrylat.

Dies soll gerade von den schon erwähnten zwei Erfahrungsgesetzen über die Beständigkeit der Komplexverbindung gegen Alkohol induziert werden. Das heisst, bei der Butylacrylatsynthese ist $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ als Katalysator zwar wirksam, aber bei der Äthylacrylatsynthese ist $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$ nicht mehr zweckmässig. Während die genügende Reaktionsgeschwindigkeit bei derjenigen unter Anwendung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (5% an Butanol) gefunden wird, kann demgegenüber bei der anderen die gleiche Geschwindigkeit nicht gefunden werden, es sei denn, dass beinahe die zweifache Menge Katalysator $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ verwendet wird.

Wir haben auf Grund der vorigen Schlussfolgerung geplant, die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Anwendung von Äthyljodid und Bromid im verschiedenen Verhältnis zusammen mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$, dessen Menge dem $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 5% auf Basis von Äthanol entspricht, zunehmen zu lassen. Das Experi-

ment wurde halbkontinuierlich unter den folgenden Bedingungen durchgeführt; Äthanol 50 g, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ 2.2 g, Reaktionstemperatur 180° , Gesamtdruck von Gasgemisch 40 Atm.

Die zur Bildung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$, das den 2.2 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ entspricht, theoretisch erforderlichen Mengen von Äthylbromid und Jodid sind 0.3 und beziehungsweise 0.4 g. Die Figur 3 stellt die Resultate dar.

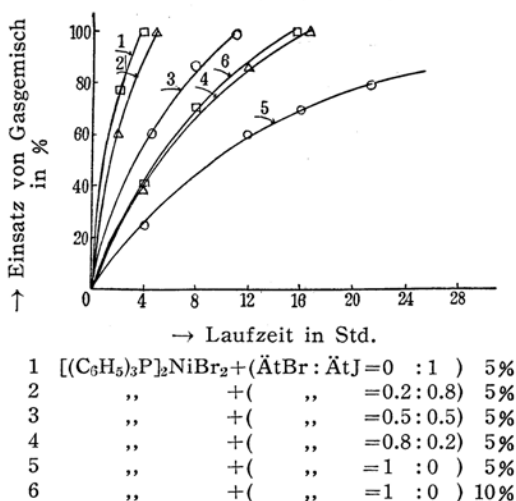


Fig. 3. Beschleunigungseffekt von Jodäthyl bei Äthylacrylatsynthese.

Wie man aus der Figur 3 ersehen kann, und man Äthylbromid und Jodid im Verhältnis von 8:2 verwendet, kann man die Geschwindigkeit, die mit der bei der Anwendung von 5 g (10%) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ fast gleich ist, beobachten.

Über die Menge von RX

In den Experimenten im zweiten Paragraphen wurden die definierten Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$ verwendet. Aber Reppe³⁾ hat angedeutet, dass die Anwesenheit von der überschüssigen Menge Alkylhalogenid zur Hemmung vom Auftreten des Katalysatorabbruchs, insbesondere die Nickelcarbonylbildung, wirksam ist.

Jedoch mit der Zunahme der Menge Alkylhalogenid nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit proportional nicht zu. Dies ist in der Figur 4 eindeutig gezeigt, die den Reaktionsverlauf bei der Butylacrylatsynthese unter der Veränderung von dem Molverhältnis von Butylbromid zu $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ illustriert.

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

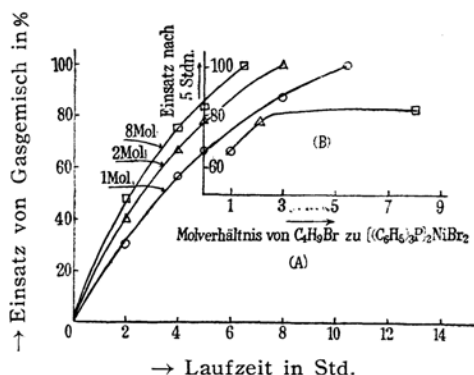
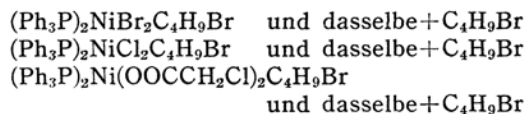


Fig. 4. Einfluss von Butylbromidmenge

Die Figur 4 (A) zeigt die Beziehung zwischen dem Einleitungssatz vom Gasmisch und der Laufzeit und (B) die zwischen dem Einleitungssatz nach 5 Stunden und dem Molverhältnis von Butylbromid zu Bistriphenylphosphin-Nickelbromid. Aus der Figur 4 (B) scheint es, dass der bedeutende Unterschied zwischen 1 und 2 die Molverhältnisse des Bromids ist. (Arbeitsmethode und Reaktionsbedingungen folgten denen wie im ersten Paragraphen beschrieben.)

Über die Art und Nummer von Halogenatom

Die Resultate voriges Paragraphen deuten die Möglichkeit des Seins der Komplexverbindung von Typus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\cdot 2\text{RX}'$, wenn gleich deren Isolierung, falls R Alkylgruppe ist, ausserordentlich schwierig ist. Wir haben den Reaktionsverlauf hinsichtlich der Komplexverbindungen beobachtet, welche eine jede für sich verschiedene Nummer des Halogenatoms gleicher oder verschiedener Art enthalten, um diese Frage durchzuprüfen. Die verwendeten Komplexverbindungen sind folgende:



Die Komplexverbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{OOCCH}_2\text{Cl})_2\cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, bisher die unbekannte mit Schmelzpunkt 157 bis 158°, wurde aus Triphenylphosphin, Monochloressigsäurenickel und Butylbromid hergestellt, gemäss dem Herstellungsverfahren von dementsprechendem Butylchloridkomplex von Reppe⁴⁾.

Die unter gleichen Bedingungen erhaltenen Resultate sind in der Figur 5 illustriert. Die Menge von der als Katalysator verwendeten Komplexverbindung war so gewählt, dass Von diesen Resultaten werden die folgenden

jede Komplexverbindung einen gleichen Nickelgehalt (0.67 g—2.5 g als NiBr_2 —in 50 g Butanol) enthält.

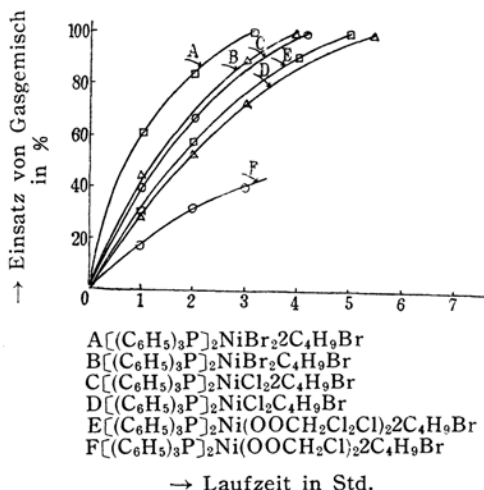


Fig. 5. Art und Nummer von Halogenatomen in KKomplexverbindungen

wichtigen Schlussfolgerungen erzielt:

- 1) Wenn selbst ein Halogenatom sich in der Komplexverbindung befindet, so hat die betreffende Komplexverbindung die katalytische Wirkung. (Das Chloratom im Monochloressigsäurerest wird dafür gehalten, dass es nicht unmittelbar an der Reaktion teilnimmt.)
- 2) Betreffs der Verbindungen mit den Halogenatomen der selben Art; je mehr Halogenatome in einer Komplexverbindung enthalten sind, desto grösser wird ihre katalytische Fähigkeit. $F < E < B < A$.
- 3) Betreffs der Verbindungen mit den verschiedenen Halogenatomen ist die katalytische Wirkung von der Nummer des schweren Halogenatoms abhängig. $D < C$.
- 4) Nicht, dass selbst ein leichtes Halogenatom keine Rolle spielt, sondern es ist von niedrigem Grade. $F < D$, $E < C$.
- 5) Das Sein der Komplexverbindung von Typus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\cdot 2\text{RX}'$, worin R Alkyl ist, ist fast gewiss.

Die eingehende Erörterung über die obigen Schlussfolgerungen wollen wir anderweitig beschreiben.

Schlusswort

Die folgenden Resultaten wurden durch die Vergleichung von der katalytischen Fähigkeit der Komplexverbindungen erhalten.

1. In den Komplexverbindungen von Typus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\cdot \text{RX}$ nimmt die katalytische Fähigkeit in einer Reihe von Halogen Cl, Br, J stark zu.

2. Von dem Vergleich der katalytischen

4) W. Reppe, *D.B.P.*, 805, 641; C., II, 2251 (1951).

Fähigkeit von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$ (wobei $\text{X} \rightleftharpoons \text{X}'$) wird erwartet, dass alle Halogenatome die gleiche Stelle an Nickel einnehmen.

3. Die Komplexverbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{2RX}'$, worin R Alkylrest ist, kann nicht isoliert werden. Das Sein ist aber fast unter den Reaktionsbedingungen gewiss.

4. Betreffs der Nummer und Art des Halogenatoms wurde eine Regelmässigkeit gefunden.

Herr Dr. K. Yoshikawa hat uns immer bei unseren Arbeiten geleitet und ermutigt. Wir sprechen dem Herrn Doktor und der Mitsui Chemical Industry Co., die uns diese Veröffentlichung unserer Arbeiten erlaubte, hierdurch unseren herzlichen Dank aus.

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