Zur Carbonylierung von Bis- π -Allyl-nickelbromid und Allyl-halogeniden

Von ERNST OTTO FISCHER und GERT BÜRGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforschg. **17 b**, 484—485 [1962]; eingegangen am 17. April 1962)

1959 wurde von CHIUSOLI¹ eine Reihe von Carbonylierungen beschrieben. Mit Hilfe von Nickelcarbonyl als Katalysator konnte er aus Alkenhalogeniden unter CO-Druck in wäßriger oder alkoholischer Lösung die um 1 C-Atom höheren Carbonsäuren oder deren Ester darstellen. Für acyclische 2-Alken-1-halogenide wurde eine Umsetzung nach

formuliert. Die katalytische Rolle des $Ni(CO)_4$ sollte durch einen nicht isolierten Zwischenkomplex etwa der Formel

erklärt werden.

Die von uns durch Reaktion von Nickelcarbonyl mit Allylhalogeniden kürzlich isolierten Bis- π -Allyl-nickelhalogen-Komplexe² konnten nun unter Umständen ebenfalls die Zwischenstufe darstellen. Wir führten daher am Bis- π -Allyl-nickelbromid unter erhöhtem Druck bei etwa 100° in Methanol Reaktionen mit Kohlenmonoxyd durch. Nach mehrstündiger Umsetzung im Autoklaven wurden Nickelcarbonyl und schwach grün gefärbte Lösungen erhalten, die gaschromatographisch analysiert wurden. Es lagen Gemische von Methanol, etwas Allylbromid und Methacrylsäuremethylester neben polymeren Produkten vor. Crotonsäuremethylester konnte nicht aufgefunden werden. Die Entstehung des Methacrylsäuremethylesters, dessen Ausbeute durch Zusatz eines inneren Standards im Gaschromatogrammen zu 10 bis 15% d. Th. bestimmt wurde, ist etwa nach folgender Gleichung anzunehmen:

Dieses Ergebnis ließ sich mit der früher vorgeschlagenen Formulierung des Reaktionsablaufs nicht vereinbaren, da die Carbonylierung von Allylchlorid mit $Ni(CO)_4/CO$ zu Crotonsäuremethylester führen sollte. Aus diesem Grund wurden mit Allylchlorid und Allylbromid unter Nickelcarbonyl-Katalyse bei den gleichen Bedingungen, wie sie für die Carbonylierung von Bis- π -Allyl-nickelbromid angewendet worden waren, ergänzend CO-Druckreaktionen in Methanol durchgeführt.

Die gaschromatographisch analysierten Reaktionsgemische enthielten etwa nach der Gleichung

jedoch fast ausschließlich Methacrylsäuremethylester neben äußerst geringen Mengen Crotonsäuremethylester.

Durch Zusatz eines inneren Standards konnte bei Allylchlorid eine Ausbeute von ~50% (d. Th.) Methacrylsäuremethylester neben ~1% Crotonsäuremethylester auf gaschromatographischem Wege gefunden werden. Allylbromid ergab ~70% Methacrylsäuremethylester und ~0,25% Crotonsäuremethylester. In einem Blindversuch mit Crotonsäuremethylester ließ sich eine Isomerisierung zu Methacrylsäuremethylester unter den Reaktionsbedingungen ausschließen.

Da sowohl das System $[C_3H_5NiBr]_2/CO/CH_3OH$ als auch die Umsetzung $C_3H_5Hal/CO/CH_3OH$ unter Nickelcarbonyl-Katalyse in erster Linie zu Methacrylsäuremethylester als Hauptprodukt führt, dürfen die Bis- π -Allyl-nickelhalogen-Komplexe als mögliche katalytische Zwischenstufe der Carbonylierung von Allylhalogeniden mittels $Ni(CO)_4/CO$ aufgefaßt werden. Wir nehmen eine nucleophile Addition des Kohlenmonoxyds am C-Atom 2 des Allylrestes, eine H-Wanderung sowie ROH-Anlagerung an.

Experimenteller Teil

a) Präparative Methoden

Zur quantitativen gaschromatographischen Auswertung wurden zu bestimmten Teilen der Reaktionslösungen nach den qualitativen Untersuchungen und Identifizierungen genau bekannte Mengen inneren Standards zugefügt und in den Fraktogrammen dieser Gemische die Höhen und Halbwertsbreiten der Banden gemessen. Zur Bestimmung der Bandenflächen, die den Gewichtsmengen der Substanzen ungefähr proportional sind, wurden in einem Näherungsverfahren die Produkte aus Bandenhöhe · Halbwertsbreite gebildet. Aus den Flächenwerten läßt sich durch Division das Verhältnis „Gewichtsmenge [Standard]“ zu „Gewichtsmenge [des gesuchten Esters]“ ermitteln. Die gesuchten Ester-mengen errechnen sich dann unter Berücksichtigung der gesamten Lösungsmittelmenge nach

$$\frac{\text{Standard}}{\text{ges. Ester}} = \frac{G_{St}}{G_{Es}}$$

b) $[C_3H_5NiBr]_2/CO/CH_3OH$

Unter Luftausschluß bringt man in einem Glaseinsatz 718,7 mg (0,002 Mol) $[C_3H_5NiBr]_2$ in 5 ml N_2 -gesättigtem, absolutem CH_3OH in einem Rotierautoklaven von 50 ml Druckraum unter 50 atm CO bei

¹ G. P. CHIUSOLI, Gazz. chim. ital. **89**, 1332 [1959]; Angew. Chem. **72**, 74 [1960]; Chim. e. Ind. [Milano] **43**, 638 [1961] und die dort angeführte Literatur; G. P. CHIUSOLI u. MERZONI, Chim. e. Ind. [Milano] **43**, 259 [1961].

² E. O. FISCHER u. G. BÜRGER, Z. Naturforschg. **16 b**, 77 [1961]; Chem. Ber. **94**, 2409 [1961].

einer Innentemperatur von $\sim 100^\circ$ 13 Stdn. unter Rühren zur Reaktion. Anschließend wird das überschüssige CO über eine vorgeschaltete, mit flüssigem N_2 gekühlte Falle, in der $Ni(CO)_4$ auskondensiert, abgebrannt. Die Reaktionslösung ist von Spuren $NiBr_2$ schwach grüngefärbt. Die qualitative gaschromatographische Analyse bei 120° im Heliumgasstrom beweist das Vorliegen von Methacrylsäuremethylester und schließt die Anwesenheit von Crotonsäuremethylester aus. Die quantitative Untersuchung ergibt Methacrylsäuremethylester in 10–15% Ausbeute der Theorie.

c) $C_3H_5Cl/CO/CH_3OH/[Ni(CO)_4]$

7,65 g (0,1 Mol) C_3H_5Cl , 6,41 g (0,2 Mol) absolutes, N_2 -gesättigtes CH_3OH und 2 ml (0,0152 Mol) techn.

$Ni(CO)_4$ werden in einem Rotierautoklaven von 250 ml Druckraum bei 50 atm CO und einer Innentemperatur von $\sim 100^\circ$ 13 Stdn. miteinander umgesetzt. In den möglichst quantitativ destillierten Reaktionsgemischen von zwei Parallelversuchen konnten 51,8 (48,1)% d. Th. Methacrylsäuremethylester und 1,12 (1,02)% d. Th. Crotonsäuremethylester erhalten werden.

d) $C_3H_5Br/CO/CH_3OH/[Ni(CO)_4]$

12,01 g (0,1 Mol) C_3H_5Br , 6,41 g (0,2 Mol) CH_3OH und 2 ml (0,0152 Mol) techn. $Ni(CO)_4$ werden, wie unter c beschrieben, umgesetzt. In zwei Parallelversuchen wurden 73,4 (70,1)% d. Th. an Methacrylsäuremethylester neben 0,26 (0,26)% d. Th. Crotonsäuremethylester erhalten.

Reaktionen von Cadmium(II)-chlorid-2-pyridin mit Chlorwasserstoff

Von H. BUSS, H. W. KOHLSCHÜTTER und D. MAULBECKER

Eduard Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
(Z. Naturforsch. 17 b, 485 [1962]; eingegangen am 4. April 1962)

Cadmiumchlorid-2-pyridin, $CdCl_2 \cdot 2 py$ (A), entsteht in kristallisierter Form bei Zusatz von Pyridin zu einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung von Cadmiumchlorid^{1,2}. Es ist eine Komplexverbindung mit oktaedrischer Koordination³.

Für die Umsetzung von Cadmiumchlorid-2-pyridin (Analyse: Cd 33,00 Cl 21,15 N 8,19 C 33,33 H 2,72%; berechnet: Cd 32,92 Cl 20,77 N 8,20 C 35,17 H 2,94%) mit Chlorwasserstoff sind zwei Wege möglich:

1. Umsetzung mit wäßriger Salzsäure,
2. Umsetzung mit flüssigem Chlorwasserstoff (wasserfrei).

Nach 1 entsteht aus (A) die Verbindung $CdCl_2 \cdot 1 py \cdot 1 HCl$ (B), die bereits beschrieben wurde⁴. Die Analyse ergab: Cd 37,70 Cl 35,40, N 4,99 C 20,62 H 2,48 Prozent. Die berechneten Werte sind: Cd 37,60 Cl 35,58 N 4,68 C 20,09 H 2,02 Prozent.

Nach 2 entsteht aus (A) die Verbindung $CdCl_2 \cdot 2 py \cdot 2 HCl$ (C). Die Analyse ergab: Cd 27,80 Cl 34,00 N 6,75 C 28,74 H 2,63 Prozent. Die berechneten Werte sind: Cd 27,12 Cl 34,22 N 6,75 C 28,98 H 2,92 Prozent.

Die Verbindungen (B) und (C) sind chemisch einheitliche, weiße, kristallisierte Salze. Ihre Strukturen (Debye-Scherrer-Diagramme) sind deutlich verschieden. Die UR-Diagramme (Perkin-Elmer-Infrarot; KBr-Preßtechnik) zeigen bei $\nu = 3000\text{ cm}^{-1}$ starke Banden, die für N–H-Streckschwingungen cha-

rakteristisch sind^{5,6}. Demnach sind beide Verbindungen Pyridiniumsalze und können als solche formuliert werden: $(pyH)CdCl_3$ (B) bzw. $(pyH)_2CdCl_4$ (C).

Festes Pyridinium-tetrachlorocadmat (C) ist in heißem Wasser löslich. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert Pyridinium-trichlorocadmat (B) aus (Nachweis durch Analysen und Debye-Scherrer-Diagramme).

Zusammenfassendes Schema für die beschriebenen Reaktionen:

Pyridinium-tetrachlorocadmat (C) konnte bisher aus wäßriger Lösung nicht erhalten werden⁷.

Das unterschiedliche Verhalten von Cadmiumchlorid-2-pyridin bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff nach 1 bzw. 2 ist charakteristisch für Cadmiumchlorid-2-pyridin, Cadmiumbromid-2-pyridin und Cadmiumjodid-2-pyridin führen bei Reaktionen mit Bromwasserstoff bzw. Jodwasserstoff nach 1 und 2 zu den entsprechenden Pyridinium-tetrahalogenocadmaten.

Analoge Reaktionsfolgen $A \rightarrow C \rightarrow B$ wurden auch gefunden bei den Additionsverbindungen von Cadmiumchlorid mit Piperidin und Chinolin, nicht dagegen bei den Additionsverbindungen dieser Amine mit Cadmiumbromid und Cadmiumjodid.

Für Kupfer- und Zink-bis-pyridinhalogenide wurde nur der Reaktionsweg 1 gefunden.

¹ W. KÖNIGS u. R. GEIGY, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 594 Anm. [1884].

² W. LANG, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1584 [1888].

³ N. S. GILL, R. S. NYHOLM, G. A. BARCLAY, T. I. CHRISTIE u. P. J. PAULING, J. inorg. nuclear Chem. 18, 88 [1961].

⁴ H. GROSSMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 567 [1904].

⁵ N. S. GILL, R. H. NUTTALL, D. E. SCAIFE u. D. W. A. SHARP, J. inorg. nuclear Chem. 18, 79 [1961].

⁶ N. N. GREENWOOD u. K. WADE, J. chem. Soc. [London] 1960, 1130.

⁷ J. V. DUBSKY u. V. DOSTAL, Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk Nr. 196, 17 [1934]; C. 1935, II, 1123.