

Zur Kenntnis über die Hochdrucksynthese von Acrylester. V. Zur Kenntnis über die Triphenylphosphin-Nickel-Komplexverbindungen

Von Kazumi YAMAMOTO und Mitsuo OKU

(Eingegangen am 24. April 1954)

Einleitung¹⁾

Als Literatur betreffs der Eigenschaften des Triphenylphosphin-Nickelhalogenids gibt es nur eine Veröffentlichung von Reppe²⁾, die aber keine eingehende ist.

Was die Strukturen der bei der Acrylestersynthese wichtigen Komplexverbindungen, wie $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{2RX}'$, worin Ph den Phenylrest, R den Alkyl- oder Arylrest ausdrückt und X und X' selbes oder verschiedenes Halogenatom bedeuten, anbelangt, gibt es keine. Der von Copenhaver³⁾ zitierten Meinung von Schweckendiek nach, verbinde Alkylhalogenid durch die Nebenvalenz mit Bistriphenylphosphin-Nickelhalogenid $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ und auch seine Annahme über den Mechanismus der Aktivierung des Kohlenoxyds würde sich auf diese Meinung stützen.

Die Struktur oder die chemischen Verhalten von diesen Komplexverbindungen zu untersuchen ist sehr wichtig, um den betreffenden Mechanismus aufzuklären. Wir haben wohl neue Erkenntnisse über die chemischen und physikalischen Eigenschaften derjenigen Komplexverbindungen erworben, die stets Beziehung mit ihrer katalytischen Fähigkeit enthalten.

Thermisches Verhalten der Komplexverbindungen

Wir haben das thermische Verhalten der Komplexverbindungen durch die Thermoanalyse beobachtet, um die Kenntnisse über

die Konstitution und über den Zusammenhang zwischen der Konstitution und der katalytischen Fähigkeit bei der Acrylestersynthese zu erhalten.

Die Skizze des experimentellen Apparates ist aus der Figur 1 ersehen.

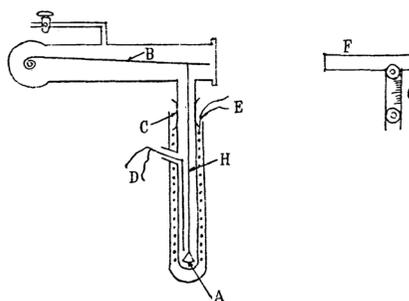


Fig. 1.

Die genau gewogene zirka 70 mg Probe wurde in das quarzige Tellerchen A, das mit dem dünnen Draht H von quarzigem Federhebel B hängt, eingesetzt und mit dem elektrischen Heizapparat E erhitzt. Der mit der Steigerung von der Temperatur zu begleitende Gewichtsverlust der Probe wird dadurch bestimmt, dass man den Aufgang von der Spitze des Hebels durch den mit dem Teleskop F gekuppelten, zuvor korrigierten Kathetometer G beobachtet. Die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung, die durch das Thermoelement D gemessen wird, regelt sich in $2^\circ/\text{Min}$ von der Raumtemperatur bis 200° und $1^\circ/\text{Min}$ von 200° bis 250° , wobei die Temperatur konstant gehalten wird. Auf solche Weise wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit mit den Gewichtsverlust—Temperatur und Gewichtsverlust—Laufzeit in Kurven dargestellt. Zuerst wurde der thermische

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

2) W. Reppe und R. J. Schweckendiek, *Ann.*, **560**, 104 (1948).

3) J. Copenhaver und M. Bigelow, „Acetylen and Carbonmonoxide Chemistry“, Rheinhold Pub. Co. (1949), S. 262.

Abbau von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ in der Luft beobachtet. Jedoch der Schmelzpunkt von dem Sublimat, das auf der oberen, inneren Mauer von C in der Figur 1 anklebte, war 153° unter dem Mikroskop. Dieser Schmelzpunkt stimmt gut mit dem des Triphenylphosphinoxyds (Smp. $152\text{--}3^\circ$) überein. Dies zeigt, dass die Oxydation statt findet. Folglich wurde das nachfolgende Experiment in der Atmosphäre von Stickstoff durchgeführt. Die experimentellen Resultate sind aus den Figuren 2 und 3 zu ersehen.

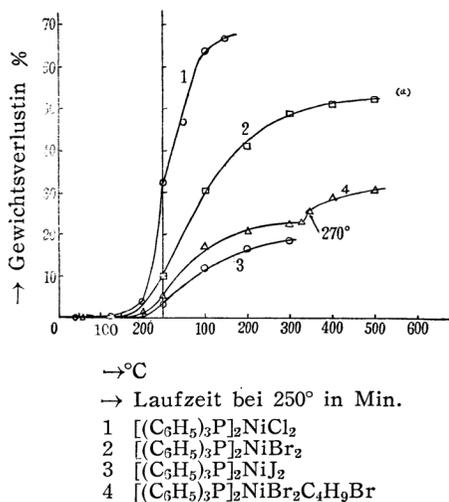


Fig. 2(a). Thermisches Verhalten von Komplexverbindungen.

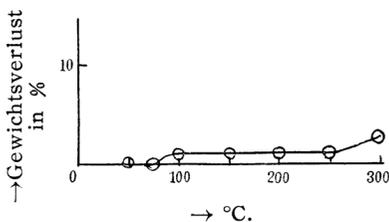


Fig. 2(b). $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiBr}_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.

Aus der Figur 2(b) kann man ersehen, dass $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ziemlich beständig gegen die Wärme ist. Die anderen Verbindungen zersetzen sich dementsgegen schon bei 250° . In jedem Falle wurde das Sublimat, dessen Schmelzpunkt 79° mit dem des Triphenylphosphins völlig übereinstimmte, auf der oberen, inneren Mauer von C und auf dem Draht H in der Figur 1 erhalten. Betreffs einiger Beispiele, bei welchen der Grenzwert des Gewichtsverlustes für konstant gehalten wird, sind die theoretischen Triphenylphosphingehalte sowohl von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ als auch von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{X}'$ und die

beobachteten Gewichtsverluste, in denen das Gewicht des auf dem Draht H sublimierten Triphenylphosphins für solche nicht beobachtet wird, in der Tabelle I angegeben.

TABELLE I
VERGLEICH VON Ph_3P -GEHALT UND
GEWICHTSVERLUST VON
KOMPLEXVERBINDUNGEN

| Komplex | Gewichtsverlust. (%) (a) | Theor. Ph_3P -Gehalt (%) (b) | (a)/(b) |
|---|--------------------------|--|---------|
| $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ | 66 | 80.0 | 0.88 |
| $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ | 56 | 70.5 | 0.80 |
| $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ | 30 | 59.5 | 0.50 |
| $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ | 33.3 | 72.0 | 0.46 |
| $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ | 26.4 | 62.8 | 0.43 |

Infolgedessen wird die thermische Zersetzung von der Komplexverbindung Typus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ wie folgt ausgedrückt werden.



Bei dem Typus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}$ dementsgegen wird man sich vorstellen können, dass das von der Zersetzung sublimierte Triphenylphosphin zwar nur ein Molekül ist, ein anderes aber sich in der Bindungsart ganz und gar unterscheidet. Unter der Berücksichtigung des Herstellungsverfahrens (vgl. III. Mitteilung⁵⁾) könnte man diese Zersetzung im Endeffekt im Sinne der Gleichung erläutern.



In der Tat erhitzen wir die Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ bei 250° , 6 Stunden lang unter der Anwendung vom Rose-Tiegel in der Atmosphäre des Stickstoffes und erhielten eine kristallinische Substanz aus dem Zersetzungsprodukt durch die Ausziehung mit heissem Wasser und die Umkristallisation. Die Substanz schmilzt bei 235° . Wir stellten wie unten beschrieben fest, dass sie das Triphenylbutylphosphoniumbromid ist.

Darüber hinaus beobachteten wir gegen alles Erwarten, dass die von dem Zersetzungsprodukt von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ erhaltene kristallinische Verbindung auch bei 235° schmilzt, und sie wie oben benannt, als Phosphoniumbromid angesehen werden soll.

Wir möchten über solche erstaunliche Umwandlung des Halogenatoms in dem nächsten Paragraphen auch eine andere Erscheinung erörtern.

Wenn das Alkylhalogenid sich dagegen mit Bistriphenylphosphin-Nickelhalogenid durch die Nebenvalenz verbände, sollte es zu

4) A. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2382 (1942).

5) K. Yamamoto, *Dieses Bulletin*, **27**, 503 (1954).

allererst beim Erhitzen verdünsten, wir aber haben Butylbromid bei der trockenen Destillation von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ in der Atmosphäre des Stickstoffes nicht fangen können.

Auch die Tatsache, dass das $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ auch bei 300°C noch keinen bemerkenswerten Gewichtsverlust bietet, dürfte die Nebervalenz-Theorie von Schweckendiek verneint werden.

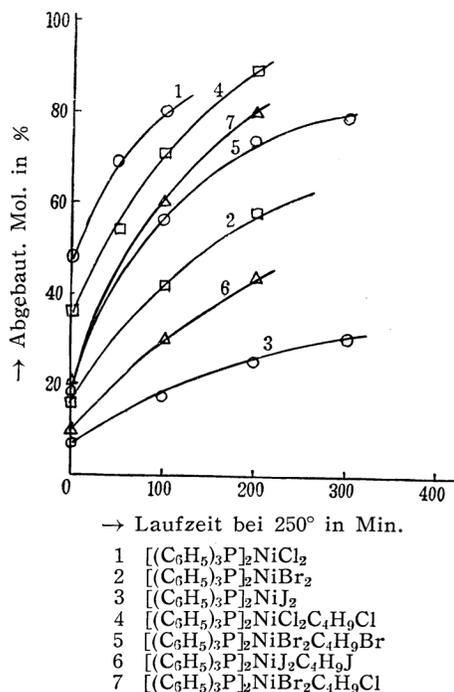


Fig. 3. Thermische Zersetzung von Komplexverbindungen.

Die Figur 3 illustriert die Zersetzungsneigungen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$ mit dem Prozent vom abgebauten Molekül gegen die Laufzeit bei 250° . Davon wird man den Effekt, welcher das Halogen auf die Bindung zwischen dem Nickel und Triphenylphosphinrest ausübt, wissen können. Das heisst, betreffs der Komplexverbindung jedes Typuses, in der Reihenfolge Chlorid→Bromid→Jodid nimmt deren Stabilität zu. Unter Erinnerung der in der vorigen Mitteilung beschriebenen Reihenfolge der katalytischen Fähigkeit von den Komplexverbindungen, könnte man die wichtige Tatsache, dass die katalytische Fähigkeit mit deren Stabilität in der gleichen Ordnung steht begreifen.

Zersetzung von Komplexverbindungen in Methanol

Wir haben vorher zwei Erfahrungsgesetze über die Stabilität der Komplexverbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$ gegen Alkohol beschrieben. In Methanol jedoch zersetzt sich die Verbindung, welcher Typus es auch sei. Wir erforschten zuerst das Verhalten von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ als Vertreter jedes Typus qualitativ.

Wird zirca 0.5 g der Probe mit 5 cm^3 Methanol bei Zimmertemperatur behandelt, so löst sich die Komplexverbindung unter Verlöschung der eigentümlichen Farbe und mit spontaner Verdampfung von Methanol kristallisiert das Zersetzungsprodukt aus.

- 1) Von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ kristallisiert Triphenylphosphin (Smp. 79°) beinahe quantitativ aus.
- 2) Von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ kristallisiert der wasserlösliche Kristall mit hohem Schmelzpunkt nebst dem Triphenylphosphin aus. Wenn man den ersteren daraus mit heissem Wasser extrahiert und ihn zweimal aus Wasser umkristallisiert, so kann man den farblosen, kubischen Kristall mit Schmelzpunkt 235° erhalten. (*Anal.* gef. P 7.71, C 67.5, H 5.80%)

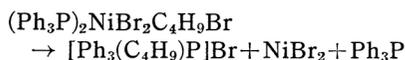
Fügt man zur wässrigen Lösung von demjenigen die des Silbernitrats hinzu, so schlägt Silberbromid sofort nieder. Also kann man die Substanz für Triphenylbutylphosphoniumbromid erachten, das bisher nicht veröffentlicht wurde. Wir haben es aus Triphenylphosphin und Butylbromid im Butanol bei 180° hergestellt und beobachtet, dass dessen Schmelzpunkt auch bei 235° ist.



Gef. P 7.73 C 65.98 H 5.99 Br 20.1%
 Ber. 7.77 66.20 6.02 20.0

Dieses Präparat zeigte keine Schmelzpunktdepression bei der Mischprobe mit der aus Produkt sowohl der Methanolyse als der thermischen Zersetzung erhaltenen Probe.

Folglich wurde es festgestellt, dass auch die Zersetzung in Methanol, wie bei der thermischen, verläuft;



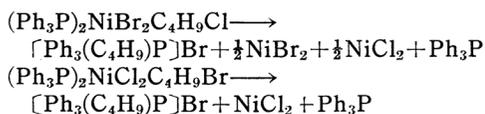
- 3) Von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\cdot 2\text{PhBr}$ scheidet Triphenylphosphin nicht mehr aus, sondern wird der wasserlösliche Kristall von Schmelzpunkt 287° , der mit dem des Tetraphenylphosphoniumbromids⁶⁾ überein-

6) J. Dodonov, *Ber.*, **61**, 907 (1928).

stimmt, gefunden. Folglich wird die Zersetzung mit der folgenden Gleichung ausgedrückt;



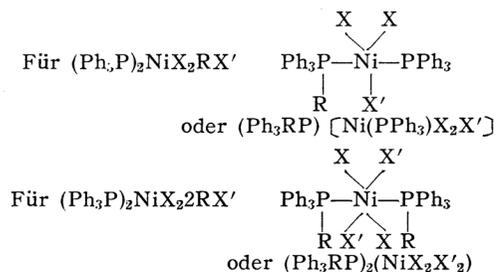
Nachher wurde die Zersetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$ oder $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{2RX}'$ untersucht, wobei X beziehungsweise X' verschiedenes Halogenatom bedeutet. In diesen Fällen haben wir eine wichtige Tatsache gefunden, dass als Halogenatom des Phosphoniumhalogenids, wie bei der thermischen Zersetzung, stets das mit schwerem Atomgewicht festgestellt wird. Zum Beispiel wird nur Triphenylbutylphosphoniumbromid (Smp. 235°) bei der Zersetzung sowohl von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ wie von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ gefunden und nicht Triphenylbutylphosphoniumchlorid, das von uns aus Triphenylphosphin und Butylchlorid in Butanol hergestellt wurde, und dessen Schmelzpunkt 227-8° war. Also werden beide Zersetzungen wie folgt gezeigt;



Auch bei der Zersetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{2PhCl}$ oder $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2\text{2PhBr}$ wird die gleiche Erscheinung beobachtet, dass die Abbauprodukte jedenfalls Tetraphenylphosphoniumbromid und Nickelchlorid sind. Dies beseitigt die Zweifel, welche zwei derartige Komplexverbindungen, die gleiche Farbe und gleichen Schmelzpunkt⁵⁾ haben, jede für sich die Gemische der gleichen Menge von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{2PhBr}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2\text{2PhCl}$ sein sollten und bringt dies vielmehr die Möglichkeit hervor, dass beide dieselben Verbindungen sind.

Diese Resultate stellen die in voriger Mitteilung beschriebene Schlussfolgerung „Alle Halogenatome nehmen gleiche Stelle an Nickel ein“ dar und zwar verneinen grundsätzlich den Schweckendiekschen Gedanke, dass Alkylhalogenid sich an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ nur durch Nebervalenz verbände.

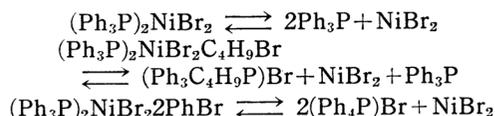
Als solche Strukturen, in denen die Halogenatome die gleiche Stelle an Nickel einnehmen, nehmen wir die folgenden an, abgesehen davon, dass entweder diejenigen die echten Elektrolyte sind oder Nichtelektrolyte;



Unter der Annahme von diesen Strukturen wird man sowohl das thermische Verhalten als auch die Zersetzung von Komplexverbindungen in Methanol sowie die Möglichkeit, dass $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{2PhCl}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2\text{2PhBr}$ die gleichen Verbindungen seien, gut verstehen können. Über das katalytische Verhalten von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$ möchten wir anderweit noch näher diskutieren.

Leitungsfähigkeit von Komplexverbindungen

Zuerst wurden die Leitungsfähigkeiten von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{2PhBr}$ in Aceton, das ein gutes Lösungsmittel für dieselben ist, bestimmt. Wie in der Tabelle II Zeile I und II gezeigt, wurden die Resultate gefunden, dass diese Verbindungen die Elektrolyte sein könnten. Aber auch die Komplexverbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$, die von den Arbeiten von Jensen⁷⁾ über Bistriäthylphosphin-Nickelchlorid $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$ eindeutig als Nichtelektrolyt angesehen wird, zeigte die Leitungsfähigkeit wie in Zeile III. Dies erläutert, dass auch in Aceton das schon beschriebene Dissoziationsgleichgewicht vorhanden ist.



Folglich gibt es eine Gefährlichkeit, dass die erhaltenen Leitungsfähigkeiten die der Komplexverbindungen für sich nicht bedeutsam sind, sondern die von Nickelbromid und Phosphoniumbromid.

TABELLE II
LEITUNGSFÄHIGKEIT VON
KOMPLEXVERBINDUNGEN IN ACETON

| Komplex | Temp. (°C) | Verdünnungsgrad (cm ³ .) | Mol. Leitungsfähigkeit (Ω ⁻¹) |
|---|------------|-------------------------------------|---|
| $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ I. | 20 | 2.5 × 10 ⁵ | 72.91 |
| | | 5.0 × 10 ⁵ | 84.53 |
| | | 1.0 × 10 ⁶ | 102.3 |
| | | 2.0 × 10 ⁶ | 108.8 |
| $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{2PhBr}$ II | 20 | 1.9 × 10 ⁶ | 210.6 |
| | | 3.8 × 10 ⁶ | 231.4 |
| | | 7.6 × 10 ⁶ | 235.3 |
| | | 1.5 × 10 ⁷ | 242.9 |
| $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ III. | 20 | 2.5 × 10 ⁵ | 32.9 |
| | | 5.0 × 10 ⁵ | 39.08 |
| | | 1.0 × 10 ⁶ | 42.28 |
| | | 4.0 × 10 ⁶ | 45.47 |
| | | 8.0 × 10 ⁶ | 52.13 |
| | | 1.6 × 10 ⁷ | 62.52 |

9) K. A. Jensen, *Z. anorg. allg. Chem.*, **229**, 273 (1936).

Diese Erscheinung wurde auch in Butanol an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, wenn der Umfang auch niedrig ist, beobachtet. Die Tabelle III zeigt diese Resultate und die eigentümlichen Leitungsfähigkeiten von Nickel- und Triphenylbutylphosphonium-bromid in den Zeilen I, II, und bzw III. Darüber hinaus stellt die

Zeile IV die Leitungsfähigkeit der gleichen Komplexverbindung in Äthanol dar. Die höheren Werte im Äthanol geben das in der Mitteilung III⁵⁾ erwähnte zweite Erfahrungsgesetz über die Beständigkeit der Komplexverbindung in Alkohol quantitativer dar.

TABELLE III
LEITUNGSFÄHIGKEIT VON KOMPLEXVERBINDUNGEN IN ALKOHOL

| Komplex | Alkohol | Verdünnungsgrad (cm ³) | Mol. Leitungsfähigkeit (Ω^{-1}) | |
|--|---------|------------------------------------|--|-------|
| | | | 20° | 50° |
| I. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ | Butanol | 5.0×10^4 | 6.70 | 11.05 |
| | | 2.0×10^5 | 9.40 | 16.50 |
| | | 5.0×10^5 | 10.36 | 20.55 |
| | | 5.0×10^6 | 20.25 | 32.85 |
| II. NiBr_2 | Butanol | 1.9×10^4 | 1.85 | 2.39 |
| | | 7.5×10^4 | 2.32 | 2.87 |
| | | 1.9×10^5 | 3.25 | 4.15 |
| | | 1.9×10^6 | 7.87 | 10.54 |
| | | 1.9×10^7 | 17.30 | 23.08 |
| III. $(\text{Ph}_3\text{C}_4\text{H}_9\text{P})\text{Br}$ | Butanol | 2.38×10^4 | 5.60 | 9.85 |
| | | 9.52×10^4 | 7.50 | 13.08 |
| | | 2.38×10^5 | 8.90 | 15.92 |
| | | 2.38×10^6 | 13.60 | 26.40 |
| | | 2.38×10^7 | 15.95 | 28.08 |
| IV. $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ | Äthanol | 2.8×10^4 | 27.6 | 38.6 |
| | | 5.6×10^4 | 33.1 | 46.3 |
| | | 2.8×10^5 | 46.2 | 65.5 |
| | | 2.8×10^6 | 70.3 | 103.2 |

Die Tabelle III erläutert, dass die Dissoziation desto grösser wird, je höher die Temperatur ist. Aber unter Anwendung der eingeschlossenen Zelle zeigten die Leitungsfähigkeiten der bei erhöhter Temperatur stehenden Butanollösung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ durch den maximalen Wert bei 120° den Abfall (Tabelle IV.)

TABELLE IV
LEITUNGSFÄHIGKEIT DER BUTANOLLÖSUNG
VON $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ BEI ERHÖHTER
TEMPERATUR

| (Verdünnungsgrad $3.1 \times 10^5 \text{ cm}^3$ bei 20°) | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| Temperatur (°C) | 70 | 100 | 120 | 130 | 140 | 150 |
| Mol. Leitung. (Ω^{-1}) | 24.80 | 30.70 | 34.10 | 34.10 | 30.70 | 29.22 27.60 |

Unter Berücksichtigung von der Veränderung seiner Farbe bei der erhöhten Temperatur (vgl. III. Mitteilung) wird dies dadurch aufgeklärt, dass es auf die Verminderung vom Dissoziationsgrad zurückführt. Es ist jedoch eindeutig, dass die oben erhaltenen Data die Erkenntnis, die wir erhalten wollen gerade nicht ergeben. Wenn, demnach, Triphenylphosphin (Smp. 79°), das ein Dissoziationsprodukt ist, verwendet wird, wird

man die Leitungsfähigkeit von Komplexverbindungen an und für sich selbst erhalten können, der Verstellung des Gleichgewichts nach links wegen. Das Resultat des von obigem Gesichtspunkt durchgeführten Experiments erläutert, wie in der Tabelle V gezeigt, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ für sich gewiss ein Nichtelektrolyt zu sein.

TABELLE V
LEITUNGSFÄHIGKEIT VON $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$
IN GESCHMOLZENEM TRIPHENYLPHOSPHIN

| Verdünnungsgrad (cm ³) | Temperatur (°C) | Mol. Leitungsfähigkeit (Ω^{-1}) |
|------------------------------------|-----------------|--|
| 4.03×10^4 | 200 | ** |
| 4.03×10^3 | 200 | ** |
| 4.03×10^2 | 200 | ** |
| 4.03×10 | 200 | 1.43×10^{-4} |
| " | 180 | 1.07×10^{-4} |
| " | 160 | 7.55×10^{-5} |
| " | 140 | 5.19×10^{-5} |
| " | 120 | 3.21×10^{-5} |
| " | 100 | 1.60×10^{-5} |
| " | 80 | 3.78×10^{-6} |

* Diese Werte sind auf der Dichte von Ph_3P d_4^{20} 1.0749⁸⁾ gründet, folglich bedeuten sie den Verdünnungsgrad bei 80°.

8) A. Walden, *Z. für phys. Chem.*, **79**, 714 (1912).

** Spezifische Leitungsfähigkeit ist zu gering, als dass sie gemessen werden könnte.

Auch in Bezug auf die Triphenylphosphinlösung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\cdot 2\text{PhBr}$ wurden die Leitungsfähigkeiten bestimmt und die Resultate wurden erhalten, wie aus der Tabelle VI zu ersehen.

TABELLE VI
LEITUNGSFÄHIGKEITEN VON $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$
UND $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\cdot 2\text{PhBr}$ IN
GESCHMOLZENEM Ph_3P

| Komplex | Verdünnungsgrad (cm ³)* | Temp. (°C) | Mol. Leitungsfähigkeit (Ω^{-1}) |
|---|-------------------------------------|------------|--|
| $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ Smp. 219-22° | 4.06×10^4 | 200 | ** |
| | 4.06×10^3 | 200 | ** |
| | 4.06×10^2 | 200 | ** |
| | 4.06×10 | 200 | 4.76×10^{-6} |
| $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\cdot 2\text{PhBr}$ Smp. 270° | " | 180 | 2.75×10^{-6} |
| | " | 160 | 9.51×10^{-7} |
| | 3.99×10^4 | 250 | ** |
| | 3.99×10^3 | 250 | ** |
| | 3.99×10^2 | 250 | 3.74×10^{-4} |
| | " | 220 | 2.34×10^{-4} |
| | " | 200 | 1.49×10^{-4} |
| | 3.99×10 | 250 | 1.28×10^{-4} |
| | " | 220 | 8.78×10^{-5} |
| | " | 200 | 6.78×10^{-5} |

*, ** Vgl. Tabelle V.

Struktur der Komplexverbindungen

Von den Resultaten der Leitungsfähigkeiten wurde es klar, dass alle drei Typen Komplexverbindungen als Nichtelektrolyte angesehen werden können. Betreffs des $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ kommt es nicht in Betracht, da dessen Konfiguration, welche die das Nickel als Zentralatom enthaltene ebene Konfiguration nach dem Arbeiten von Jensen über den Triäthylphosphinabkömmling analogisch erwartet werden soll, durchaus als Nichtelektrolyt angesehen wird.

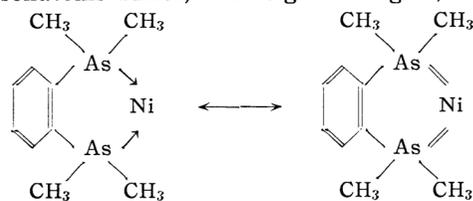
Was die anderen zwei Verbindungen betrifft, so steht das nun in Frage. Wir möchten unsere Meinung darüber qualitativ beschreiben, da zur Entscheidung der genauen Konfiguration man die X-Strahlen- oder mindestens magnetische Untersuchungen durchführen muss. Um deren Konfigurationen

festzustellen, haben wir die Erkenntnisse über das Absorptionsspektrum oder Dipolmomente suchen wollen, aber die genauen Resultate wegen des Auftretens der Dissoziation in einer Lösung, wie schon beschrieben, nicht erhalten können.

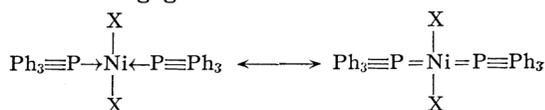
Zum Beispiel, hinsichtlich des $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\text{RX}'$ kann man bloss von den Resultaten der Leitungsfähigkeit allein keinen Schluss darüber ziehen, denn der Grund ist noch schwach, um die Wesenheit von Ionkomplex $(\text{Ph}_3\text{RP})[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2\text{X}']$, wenn er auch in geschmolzenem Triphenylphosphin elektrolytisch nicht dissoziiert, abzulehnen. Auch bei $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2\cdot 2\text{RX}'$ könnte man eine salzartige Struktur $(\text{Ph}_3\text{RP})_2(\text{NiX}_2\text{X}_2')$ gar nicht ausser acht lassen.

Aber alles zusammengenommen, ist es hinreichend möglich, dass man die Struktur der 5- bzw. 6-Koordinationskomplexverbindungen annimmt.

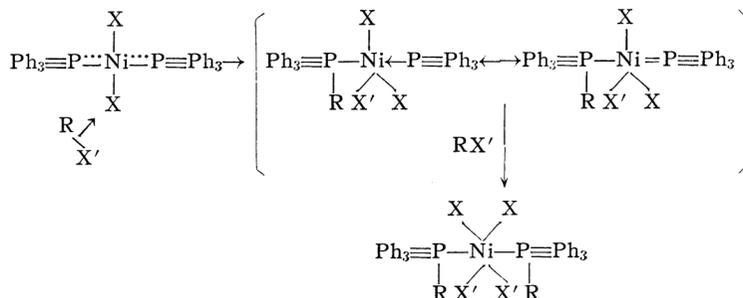
In jüngster Zeit haben Burstall und Nyholm⁹⁾ in ihren Arbeiten über $[\text{Ni}(\text{o-Phenylenbisdimethyl-Arsin})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ veröffentlicht, dass dessen echte Struktur durch Resonanzhybride dargestellt werde, zu welcher die Struktur mit der einfachen Bindung und die mit der Doppelbindung (π -Bindung), die sich unter Anwendung von 3d-Elektronenpaar des Nickelatoms und der vakanten d-Bahn des Arsenatoms bildet, wie folgt beitragen;



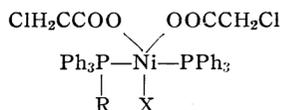
Bei $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ möchten wir auch gleiche Erläuterung geben.



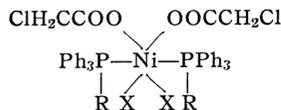
Unter der Annahme des wahrscheinlichen Doppelbindungscharakters der P-Ni Bindung kann man die Anlagerung von RX' zu der betreffenden Verbindung leicht erklären.



Auch die sekundäre Anlagerung von RX' kann man ebenfalls dadurch so auffassen und die Resonanzhybride von $(Ph_3P)_2NiX_2RX'$ annehmen, wie oben gezeigt. Die leichte Umwandlung von Dialkylhalogenid zur Monoalkylhalogenidkomplexverbindung könnte man auch durch die verbesserte Beständigkeit



und

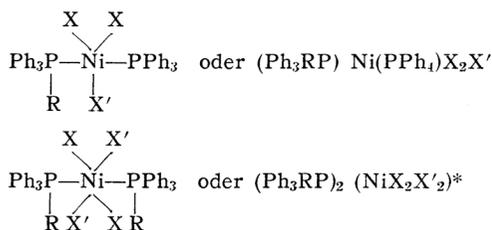


Von den obigen Meinungen und von den Werten der Leitungsfähigkeiten wagen wir die Behauptung, dass solche Komplexverbindungen jede für sich 5- bzw. 6-koordinative Verbindung sind.

Von nun an wollen wir sie bequemlichkeitshalber wie folgt bezeichnen.
 $(Ph_3RP)-Ni(PPh_3)_2X_2X'$ für $(Ph_3P)_2NiX_2RX'$ und
 $(Ph_3RP)_2 : NiX_2X'_2$ für $(Ph_3P)_2NiX_22RX'$.

Zusammenfassung

1. Von den Experimenten über das thermische Verhalten sowohl als auch über die Zersetzung der Komplexverbindungen in Methanol wurde gezeigt, dass RX' in $(Ph_3P)_2NiX_22RX'$ oder $(Ph_3P)_2NiX_2RX'$ durch die Nebenvalenz an $(Ph_3P)_2NiX_2$ nicht verbunden ist. Beide Verbindungen sollen vielmehr mit den folgenden Formeln ausgedrückt werden:



Unter der Annahme solcher Strukturen ist aufzuklären, dass alle Halogenatome die

von der letzteren aufgrund der Resonanz verstehen.

Ferner hinsichtlich der in der Mitteilung IV¹⁾ beschriebenen Monochloressigsäurenickel-Komplexverbindungen, wäre es vernünftiger, die 5- bzw. 6-koordinative Verbindung anzunehmen.

gleiche Stelle an Nickel einnehmen, und dass $(Ph_3P)_2NiBr_22PhCl$ und $(Ph_3P)_2NiCl_22PhBr$ eine gleiche Verbindung sind.

2. Es wurde bei der Zersetzung sowohl von $(Ph_3P)_2NiX_2RX'$ als von $(Ph_3P)_2NiX_22RX'$ in Methanol beobachtet, dass das Halogenatom mit schwerem Atomgewicht sich als Phosphoniumhalogenid stets von der Komplexverbindung trennt. Bei der thermischen Zersetzung von $(Ph_3P)_2NiX_2RX'$ ist auch die Lage der Dinge gleich.

3. Durch die Messung der Leitungsfähigkeit der Komplexverbindungen in geschmolzenem Triphenylphosphin erfolgt, dass $(Ph_3P)_2NiX_2$, $(Ph_3P)_2NiX_2RX'$ und $(Ph_3P)_2NiX_22RX'$ all die Nichtelektrolyte sind. Auf Grund dieser Resultate haben wir über ihre Strukturen betrachtet und die Behauptung gewagt, dass die letzten zwei Verbindungen jede für sich 5- bzw. 6-koordinative Verbindung seien.

Die Herren Dr. K. Yoshikawa und K. Ohga haben uns stets bei unseren Arbeiten leitend unterstützt und ermutigt. Wir sagen diesen Herren und der Mitsui Chemical Industry Co., die uns diese Veröffentlichung unserer Arbeiten erlaubte, hierdurch unseren herzlichen Dank.

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

* Reppe hat erst in seinen Vorträgen zum Andenken an das 75. Jubiläum der japanischen chemischen Gesellschaft veröffentlicht, dass Komplexverbindung $[(C_6H_5)_3P(C_6H_5)_2]_2NiBr_4$ bei der Butylacrylsynthese als Katalysator verwendet wird.