



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 51 002 A1** 2005.05.25

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 51 002.8**

(22) Anmeldetag: **30.10.2003**

(43) Offenlegungstag: **25.05.2005**

(51) Int Cl.7: **C07F 15/04**

**B01J 31/24, C07B 43/08, C07B 37/08,
C07C 253/10, C07C 253/30, C07C 5/22**

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

**Haderlein, Gerd, Dr., 67269 Grünstadt, DE;
Baumann, Robert, Dr., 68161 Mannheim, DE;
Bartsch, Michael, Dr., 67433 Neustadt, DE;
Jungkamp, Tim, Dr., 69207 Sandhausen, DE;
Luyken, Hermann, 67069 Ludwigshafen, DE;
Scheidel, Jens, Dr., 69493 Hirschberg, DE;
Schäfer, Heinz, 67551 Worms, DE; Siegel,
Wolfgang, Dr., 67117 Limburgerhof, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Einsatz von azeotrop-getrockneten Nickel(II)-halogeniden**

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Nickel(O)-Phosphorligand-Komplexen, enthaltend mindestens ein Nickel(O)-Zentralatom und mindestens einen phosphorhaltigen Liganden, wobei ein durch Azeotropdestillation getrocknetes Nickel(II)-halogenid in Gegenwart mindestens eines phosphorhaltigen Liganden reduziert wird.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die durch dieses Verfahren erhältlichen Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltenden Mischungen sowie deren Verwendung in der Hydrocyanierung von Alkenen bzw. Isomerisierung von ungesättigten Nitrilen.

[0002] Für Hydrocyanierungen von Alkenen sind Nickelkomplexe von Phosphorliganden geeignete Katalysatoren. So sind beispielsweise Nickelkomplexe mit einzähnigen Phosphiten bekannt, welche die Hydrocyanierung von Butadien zur Herstellung einer Mischung aus isomeren Pentennitrilen katalysieren. Diese Katalysatoren eignen sich auch in einer sich anschließenden Isomerisierung des verzweigten 2-Methyl-3-butennitrils zu linearem 3-Pentennitril und der Hydrocyanierung des 3-Pentennitrils zu Adiponitril, einem wichtigen Zwischenstoff in der Herstellung von Nylon.

[0003] US 3,903,120 beschreibt die Herstellung von nullwertigen Nickelkomplexen mit einzähnigen Phosphitliganden ausgehend von Nickelpulver. Die phosphorhaltigen Liganden haben dabei die allgemeine Formel PZ_3 , worin Z einer Alkyl-, Alkoxy- oder Aryloxygruppe entspricht. Bei diesem Verfahren wird feinverteiltes elementares Nickel verwendet. Darüber hinaus wird die Umsetzung bevorzugt in der Gegenwart eines nitrilhaltigen Lösemittels und in Gegenwart eines Überschusses an Ligand durchgeführt.

[0004] US 3,846,461 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von nullwertigen Nickelkomplexen mit Triorganophosphit-Liganden durch Reaktion von Triorganophosphit-Verbindungen mit Nickelchlorid in der Gegenwart eines feinverteilten Reduktionsmetalls, das elektropositiver als Nickel ist. Die Umsetzung gemäß US 3,846,461 findet in Gegenwart eines Promotors statt, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus NH_3 , NH_4X , $Zn(NH_3)_2X_2$ und Mischungen von NH_4X und ZnX_2 , worin X einem Halogenid entspricht.

[0005] Neue Entwicklungen haben gezeigt, dass es vorteilhaft ist, bei der Hydrocyanierung von Alkenen Nickelkomplexe mit Chelatliganden (mehrzähnige Liganden) einzusetzen, da mit diesen bei erhöhter Standzeit sowohl höhere Aktivitäten als auch höhere Selektivitäten erzielt werden können. Die oben beschriebenen Verfahren des Standes der Technik eignen sich nicht zur Herstellung von Nickelkomplexen mit Chelatliganden. Aus dem Stand der Technik sind allerdings auch Verfahren bekannt, welche die Herstellung von Nickelkomplexen mit Chelatliganden ermöglichen.

[0006] US 5,523,453 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von nickelhaltigen Hydrocyanierungskatalysatoren, die zweizähnige Phosphor-Liganden enthalten. Die Herstellung dieser Komplexe erfolgt ausgehend von löslichen Nickel(0)-Komplexen durch Umkomplexierung mit Chelatliganden. Als Ausgangsverbindungen werden $Ni(COD)_2$ oder $(oTTP)_2Ni(C_2H_4)$ verwendet (COD = 1,5-Cyclooctadien; $oTTP = P(O-ortho-C_6H_4CH_3)_3$). Dieses Verfahren ist aufgrund der aufwändigen Herstellung der Nickel-Ausgangsverbindungen kostenintensiv.

[0007] Alternativ besteht die Möglichkeit, Nickel(0)-Komplexe ausgehend von zweiwertigen Nickelverbindungen und Chelatliganden durch Reduktion herzustellen. Bei dieser Methode muss im Allgemeinen bei hohen Temperaturen gearbeitet werden, so dass sich thermisch labile Liganden im Komplex gegebenenfalls zersetzen.

[0008] US 2003/0100442 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Nickel(0)-Chelatkomplexes, bei dem in Gegenwart eines Chelatliganden und eines nitrilhaltigen Lösemittels Nickelchlorid mit einem elektropositiveren Metall als Nickel, insbesondere Zink oder Eisen, reduziert wird. Um eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute zu erreichen, wird ein Überschuss an Nickelsalz verwendet, der im Anschluss an die Komplexierung wieder abgetrennt werden muss. Das Verfahren wird in der Regel mit wasserhaltigem Nickelchlorid durchgeführt, was insbesondere bei der Verwendung von hydrolyselabilen Liganden zu deren Zersetzung führen kann. Wenn man, insbesondere bei der Verwendung von hydrolyselabilen Liganden, mit wasserfreiem Nickelchlorid arbeitet, ist es gemäß US 2003/0100442 A1 wesentlich, dass das Nickelchlorid zunächst nach einem speziellen Verfahren getrocknet wird, bei dem sehr kleine Teilchen mit großer Oberfläche und damit hoher Reaktivität erhalten werden. Ein Nachteil des Verfahrens liegt insbesondere darin, dass dieser durch Sprühtrocknung hergestellte Feinstaub von Nickelchlorid krebserregend ist. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist, dass im Allgemeinen bei erhöhten Reaktionstemperaturen gearbeitet wird, was insbesondere bei temperaturlabilen Liganden zur Zersetzung des Liganden oder des Komplexes führen kann. Weiterhin ist nachteilig, dass mit einem Überschuss an Reagenzien gearbeitet werden muss, um wirtschaftliche Umsätze zu erzielen. Diese Überschüsse müssen nach Beendigung der Reaktion aufwändig entfernt und gegebenenfalls rückgeführt werden.

[0009] GB 1 000 477 und BE 621 207 betreffen Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Komplexen durch Reduktion von Nickel(II)-Verbindungen unter Verwendung von phosphorhaltigen Liganden.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, ein Verfahren zur Herstellung von Ni-

ckel-Phosphorligand-Komplexen bereitzustellen, das die zuvor beschriebenen Nachteile des Standes der Technik im Wesentlichen vermeidet. Dabei soll insbesondere eine wasserfreie Nickelquelle verwendet werden, damit hydrolyselabile Liganden während der Komplexierung nicht zersetzt werden. Die Reaktionsbedingungen sollen darüber hinaus vorzugsweise schonend sein, damit sich temperaturlabile Liganden und die entstehenden Komplexe nicht zersetzen. Darüber hinaus sollte das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise ermöglichen, dass kein oder nur ein geringer Überschuss der Reagenzien eingesetzt wird, damit eine Abtrennung dieser Stoffe – nach der Herstellung des Komplexes – möglichst nicht nötig ist. Auch soll sich das Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Komplexen mit Chelatliganden eignen.

[0011] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen, enthaltend mindestens ein Nickel(0)-Zentralatom und mindestens einen phosphorhaltigen Liganden.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass ein durch Azeotropdestillation getrocknetes wasserhaltiges Nickel(II)-halogenid in Gegenwart mindestens eines phosphorhaltigen Liganden reduziert wird.

Azeotropdestillation

[0013] In der Azeotropdestillation wird ein wasserhaltiges Nickel(II)-halogenid verwendet. Wasserhaltiges Nickel(II)-halogenid ist ein Nickelhalogenid, welches ausgewählt ist aus der Gruppe von Nickelchlorid, Nickelbromid und Nickeliodid, das mindestens 2 Gew.-% Wasser enthält. Beispiele hierfür sind Nickelchlorid-Dihydrat, Nickelchlorid-Hexahydrat, eine wässrige Lösung von Nickelchlorid, Nickelbromid-Trihydrat, eine wässrige Lösung von Nickelbromid, Nickeliodid-Hydrate oder eine wässrige Lösung von Nickeliodid. Im Fall von Nickelchlorid werden bevorzugt Nickelchlorid-Hexahydrat oder eine wässrige Lösung von Nickelchlorid eingesetzt. Im Fall von Nickelbromid und Nickeliodid werden bevorzugt die wässrigen Lösungen eingesetzt. Besonders bevorzugt ist eine wässrige Lösung von Nickelchlorid.

[0014] Im Falle einer wässrigen Lösung ist die Konzentration des Nickel(II)-halogenids in Wasser an sich nicht kritisch. Als vorteilhaft hat sich ein Anteil des Nickel(II)-halogenids an der Gewichtssumme aus Nickel(II)-halogenid und Wasser von mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,25 Gew.%, insbesondere bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-% erwiesen. Als vorteilhaft hat sich ein Anteil des Nickel(II)-halogenids an der Gewichtssumme aus Nickel(II)-halogenid und Wasser im Bereich von höchstens 80 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 60

Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 40 Gew.-% erwiesen. Aus praktischen Gründen ist es von Vorteil, einen Anteil von Nickelhalogenid in der Mischung aus Nickelhalogenid und Wasser nicht zu überschreiten, der unter den gegebenen Temperatur- und Druckbedingungen eine Lösung ergibt. Im Falle einer wässrigen Lösung von Nickelchlorid ist es daher aus praktischen Gründen von Vorteil, bei Raumtemperatur einen Anteil von Nickelhalogenid an der Gewichtssumme aus Nickelchlorid und Wassers von höchstens 31 % Gew.-% zu wählen. Bei höheren Temperaturen können entsprechend höhere Konzentrationen gewählt werden, die sich aus der Löslichkeit von Nickelchlorid in Wasser ergeben.

[0015] Das wasserhaltige Nickel(II)-halogenid wird vor der Reduktion durch eine Azeotropdestillation getrocknet. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Azeotropdestillation ein Verfahren zur Entfernung von Wasser aus dem entsprechenden wasserhaltigen Nickel(II)-halogenid, wobei dieses mit einem Verdünnungsmittel versetzt wird, dessen Siedepunkt im Falle der Nichtazeotrop-Bildung des Verdünnungsmittels mit Wasser unter den Druckbedingungen der nachfolgend genannten Destillation höher ist als der Siedepunkt von Wasser und das an diesem Siedepunkt des Wassers flüchtig vorliegt oder das ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser unter den Druck- und Temperaturbedingungen der nachfolgend genannten Destillation bildet, und die Mischung, enthaltend das wasserhaltige Nickel(II)-halogenid und das Verdünnungsmittel, unter Abtrennung von Wasser oder des genannten Azeotrops oder des genannten Heteroazeotrops von dieser Mischung und unter Erhalt einer wasserfreien Mischung, enthaltend Nickel(II)-halogenid und das besagte Verdünnungsmittel, destilliert wird.

[0016] Die Ausgangsmischung kann neben dem wasserhaltigen Nickel(II)-halogenid weitere Bestandteile enthalten, wie ionische oder nichtionische, organische oder anorganische Verbindungen, insbesondere solche, die mit der Ausgangsmischung homogen einphasig mischbar oder in der Ausgangsmischung löslich sind.

[0017] Erfindungsgemäß versetzt man das wasserhaltige Nickel(II)-halogenid mit einem Verdünnungsmittel, dessen Siedepunkt unter den Druckbedingungen der Destillation höher ist als der Siedepunkt von Wasser und das an diesem Siedepunkt des Wassers flüchtig vorliegt.

[0018] Die Druckbedingungen für die nachfolgende Destillation sind an sich nicht kritisch. Als vorteilhaft haben sich Drücke von mindestens 10^{-4} MPa, vorzugsweise mindestens 10^{-3} MPa, insbesondere mindestens $5 \cdot 10^{-3}$ MPa erwiesen. Als vorteilhaft haben sich Drücke von höchstens 1 MPa, vorzugsweise höchstens $5 \cdot 10^{-1}$ MPa, insbesondere höchstens

1,5·10⁻¹ MPa erwiesen.

[0019] In Abhängigkeit von den Druckbedingungen und der Zusammensetzung des zu destillierenden Gemischs stellt sich dann die Destillationstemperatur ein. Bei dieser Temperatur liegt das Verdünnungsmittel vorzugsweise flüssig vor. Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff Verdünnungsmittel sowohl ein einzelnes Verdünnungsmittel wie auch ein Gemisch solcher Verdünnungsmittel verstanden, wobei sich im Falle eines solchen Gemischs die in der vorliegenden Erfindung genannten physikalischen Eigenschaften auf dieses Gemisch beziehen.

[0020] Weiterhin weist das Verdünnungsmittel unter diesen Druck- und Temperaturbedingungen vorzugsweise einen Siedepunkt auf, der im Falle der Nichtazeotrop-Bildung des Verdünnungsmittels mit Wasser höher als der von Wasser liegt, vorzugsweise um mindestens 5 °C, insbesondere mindestens 20 °C, und vorzugsweise höchstens 200 °C, insbesondere höchstens 100 °C.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform kann man Verdünnungsmittel einsetzen, die mit Wasser ein Azeotrop oder Heteroazeotrop bilden. Die Menge an Verdünnungsmittel gegenüber der Menge an Wasser in dem Gemisch ist an sich nicht kritisch. Vorteilhaft sollte man mehr flüssiges Verdünnungsmittel einsetzen als den durch die Azeotrope abzudestillierenden Mengen entspricht, so dass überschüssiges Verdünnungsmittel als Sumpfprodukt verbleibt.

[0022] Setzt man ein Verdünnungsmittel ein, das mit Wasser kein Azeotrop bildet, so ist die Menge an Verdünnungsmittel gegenüber der Menge an Wasser in dem Gemisch an sich nicht kritisch.

[0023] Das eingesetzte Verdünnungsmittel ist dabei insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Nitrilen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Mischungen der zuvor genannten Lösemittel. Bezüglich der organischen Nitrile werden vorzugsweise Acetonitril, Propionitril, n-Butyronitril, n-Valeronitril, Cyanocyclopropan, Acrylnitril, Crotonitril, Allylcyanid, cis-2-Pentennitril, trans-2-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Ethylsuccinnitril, Adipodinitril, Methylglutarnitril oder Mischungen davon verwendet. Bezüglich der aromatischen Kohlenwasserstoffe können vorzugsweise Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol oder Mischungen davon verwendet werden. Aliphatische Kohlenwasserstoffe können vorzugsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Cycloaliphaten, wie Cyclohexan oder Methylcyclohexan, oder Mi-

schungen davon gewählt werden. Besonders bevorzugt werden cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, Adipodinitril, Methylglutarnitril oder Mischungen daraus als Lösemittel verwendet.

[0024] Setzt man als Verdünnungsmittel ein organisches Nitril bzw. Mischungen, enthaltend mindestens ein organisches Nitril ein, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Menge an Verdünnungsmittel so zu wählen, dass in der fertigen Mischung der Anteil des Nickel(II)-halogenids an der Gewichtssumme aus Nickel(II)-halogenid und Verdünnungsmittel mindestens 0,05 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 1 Gew.-% beträgt.

[0025] Setzt man als Verdünnungsmittel ein organisches Nitril bzw. Mischungen, enthaltend mindestens ein organisches Nitril ein, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Menge an Verdünnungsmittel so zu wählen, dass in der fertigen Mischung der Anteil des Nickel(II)-halogenids an der Gewichtssumme aus Nickel(II)-halogenid und Verdünnungsmittel höchstens 50 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-% beträgt.

[0026] Erfindungsgemäß destilliert man die Mischung, enthaltend das wasserhaltige Nickel(II)-halogenid und das Verdünnungsmittel, unter Abtrennung von Wasser von dieser Mischung und unter Erhalt einer wasserfreien Mischung, enthaltend Nickel(II)-halogenid und das besagte Verdünnungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform wird zunächst die Mischung hergestellt und anschließend destilliert. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird das wasserhaltige Nickelhalogenid, besonders bevorzugt die wässrige Lösung des Nickelhalogenids, während der Destillation nach und nach zu dem siedenden Verdünnungsmittel zugegeben. Dadurch kann die Bildung eines verfahrenstechnisch schwer zu handhabenden, schmierigen Feststoffs im wesentlichen vermieden werden.

[0027] Im Falle von Pentennitril als Verdünnungsmittel kann man die Destillation vorteilhaft bei einem Druck von höchstens 200 kPa, vorzugsweise höchstens 100 kPa, insbesondere höchstens 50 kPa, besonders bevorzugt höchstens 20 kPa, durchführen.

[0028] Im Falle von Pentennitril als Verdünnungsmittel kann man die Destillation vorzugsweise bei einem Druck von mindestens 1 kPa, vorzugsweise mindestens 5 kPa, besonders bevorzugt 10 kPa, durchführen.

[0029] Die Destillation kann vorteilhaft durch einstufige Verdampfung, bevorzugt durch fraktionierende Destillation in einer oder mehreren, wie 2 oder 3 Destillationsapparaturen erfolgen. Dabei kommen für die Destillation hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyc-

lopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870–881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, Kolonnen mit Seitenabzug oder Trennwandkolonnen.

[0030] Die Destillation kann diskontinuierlich erfolgen.

[0031] Die Destillation kann kontinuierlich erfolgen.

Ligand

[0032] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen, enthaltend mindestens ein Nickel(0)-Zentralatom und mindestens einen phosphorhaltigen Liganden, ist dadurch gekennzeichnet, dass das durch Azeotropdestillation getrocknetes Nickel(II)-halogenid in Gegenwart mindestens eines phosphorhaltigen Liganden reduziert wird.

[0033] In dem erfindungsgemäßen Verfahren sind die phosphorhaltigen Liganden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphinen, Phosphiten, Phosphiniten und Phosphoniten.

[0034] Diese phosphorhaltigen Liganden weisen vorzugsweise die Formel (I)



auf.

[0035] Unter Verbindung (I) wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

[0036] Erfindungsgemäß sind X^1 , X^2 , X^3 unabhängige voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung.

[0037] Falls alle der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Einzelbindungen stehen, so stellt Verbindung (I) ein Phosphin der Formel $P(R^1R^2R^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

[0038] Falls zwei der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Einzelbindungen stehen und eine für Sauerstoff, so stellt Verbindung (I) ein Phosphinit der Formel $P(OR^1)(R^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(OR^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(R^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

[0039] Falls eine der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für eine Einzelbindung steht und zwei für Sauerstoff, so stellt Verbindung (I) ein Phosphonit der Formel $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$ oder

$P(OR^1)(R^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

[0040] In einer bevorzugten Ausführungsform sollten alle der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Sauerstoff stehen, so dass Verbindung (I) vorteilhaft ein Phosphit der Formel $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen darstellt.

[0041] Erfindungsgemäß stehen R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander für gleiche oder unterschiedliche organische Reste.

[0042] Als R^1 , R^2 und R^3 kommen unabhängig voneinander Alkylreste, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Aryl-Gruppen, wie Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, oder Hydrocarbyl, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie 1,1'-Biphenol, 1,1'-Binaphthol in Betracht.

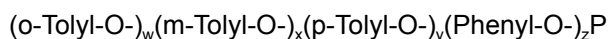
[0043] Die Gruppen R^1 , R^2 und R^3 können miteinander direkt, also nicht allein über das zentrale Phosphor-Atom, verbunden sein. Vorzugsweise sind die Gruppen R^1 , R^2 und R^3 nicht miteinander direkt verbunden.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als Gruppen R^1 , R^2 und R^3 Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl und p-Tolyl in Betracht.

[0045] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R^1 , R^2 und R^3 Phenyl-Gruppen sein.

[0046] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R^1 , R^2 und R^3 o-Tolyl-Gruppen sein.

[0047] Als besonders bevorzugte Verbindungen (I) können solche der Formel



mit w , x , y , z eine natürliche Zahl

mit $w + x + y + z = 3$ und

w , z kleiner gleich 2

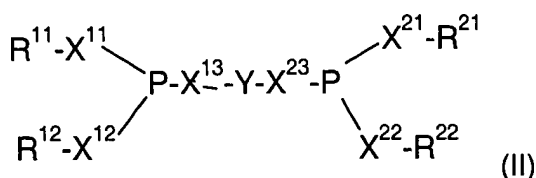
eingesetzt werden, wie (p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)₂P, (m-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)₂P, (o-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)₂P, (p-Tolyl-O-)₂(Phenyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)₂(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)₂(Phenyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (p-Tolyl-O-)₃P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)₂P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)₂P, (m-Tolyl-O-)₂(p-Tolyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)₂(p-Tolyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)₃P,

(o-Tolyl-O)-(m-Tolyl-O)₂P (o-Tolyl-O)₂(m-Tolyl-O)-P, oder Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden.

[0048] So können beispielsweise Gemische enthaltend (m-Tolyl-O)₃P, (m-Tolyl-O)₂(p-Tolyl-O)-P, (m-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)₂P und (p-Tolyl-O)₃P durch Umsetzung eines Gemisches enthaltend m-Kresol und p-Kresol, insbesondere im Molverhältnis 2 : 1, wie es bei der destillativen Aufarbeitung von Erdöl anfällt, mit einem Phosphortrihalogenid, wie Phosphortrichlorid, erhalten werden.

[0049] Solche Verbindungen (I) und deren Herstellung sind an sich bekannt.

[0050] In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es allerdings bevorzugt, dass der phosphorhaltige Ligand zweizählig ist. Daher weist der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Ligand vorzugsweise die Formel (II)



mit

X¹¹, X¹², X¹³, X²¹, X²², X²³ unabhängig voneinander Sauerstoff oder eine Einzelbindung

R¹¹, R¹² unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste

R²¹, R²² unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste,

Y Brückengruppe auf.

[0051] Unter Verbindung (II) wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

[0052] In einer bevorzugten Ausführungsform können X¹¹, X¹², X¹³, X²¹, X²², X²³ Sauerstoff darstellen. In einem solchen Fall ist die Brückengruppe Y mit Phosphit-Gruppen verknüpft.

[0053] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X¹¹ und X¹² Sauerstoff und X¹³ eine Einzelbindung oder X¹¹ und X¹² Sauerstoff und X¹² eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X¹¹, X¹² und X¹³ umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können X²¹, X²² und X²³ Sauerstoff oder X²¹ und X²² Sauerstoff und X²³ eine Einzelbindung oder X²¹ und X²³ Sauerstoff und X²² eine Einzelbindung oder X²³ Sauerstoff und X²¹ und X²² eine Einzelbindung oder X²¹ Sauerstoff und X²² und X²³ eine Einzelbindung oder X²¹, X²²

und X²³ eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X²¹, X²² und X²³ umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphonits, Phosphinits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphonits, sein kann.

[0054] In einer anderen anderen bevorzugten Ausführungsform können X¹³ Sauerstoff und X¹¹ und X¹² eine Einzelbindung oder X¹¹ Sauerstoff und X¹² und X¹³ eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X¹¹, X¹² und X¹³ umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können X²¹, X²² und X²³ Sauerstoff oder X²³ Sauerstoff und X²¹ und X²² eine Einzelbindung oder X²¹ Sauerstoff und X²² und X²³ eine Einzelbindung oder X²¹, X²² und X²³ eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X²¹, X²² und X²³ umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphinits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphinits, sein kann.

[0055] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X¹¹, X¹² und X¹³ eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X¹¹, X¹² und X¹³ umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphins ist. In einem solchen Fall können X²¹, X²² und X²³ Sauerstoff oder X²¹, X²² und X²³ eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X²¹, X²² und X²³ umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphins, sein kann.

[0056] Als Brückengruppe Y kommen vorzugsweise substituierte, beispielsweise mit C₁-C₄-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen in Betracht, vorzugsweise solche mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im aromatischen System, insbesondere Pyrocatechol, Bis(phenol) oder Bis(naphthol).

[0057] Die Reste R¹¹ und R¹² können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorzugsweise kommen als Reste R¹¹ und R¹² Arylreste, insbesondere solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

[0058] Die Reste R²¹ und R²² können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorzugsweise kommen als Reste R²¹ und R²² Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

[0059] Die Reste R¹¹ und R¹² können einzeln oder verbrückt sein.

[0060] Die Reste R²¹ und R²² können einzeln oder verbrückt sein.

[0061] Die Reste R¹¹, R¹², R²¹ und R²² können alle einzeln, zwei verbrückt und zwei einzeln oder alle vier verbrückt sein in der beschriebenen Art.

[0062] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,723,641 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV und V in Betracht.

[0063] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,696 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI und VII, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 31 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

[0064] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,821,378 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 73 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

[0065] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,695 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V und VI, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 6 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

[0066] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,981,772 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII und XIV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 66 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

[0067] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,127,567 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 29 eingesetzten Verbindungen in Betracht.

[0068] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,020,516 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und X, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 33 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

[0069] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,959,135 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 13 eingesetzten Verbindungen in Betracht.

[0070] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,847,191 genannten Verbindungen der Formel I, II und III in Betracht.

[0071] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,523,453 genannten Verbindungen, insbesondere die dort in Formel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 und 21 dargestellten Verbindungen, in Betracht.

[0072] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 01/14392 genannten Verbindungen, vorzugsweise die dort in Formel V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII, XXIII dargestellten Verbindungen, in Betracht.

[0073] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 98/27054 genannten Verbindungen in Betracht.

[0074] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/13983 genannten Verbindungen in Betracht.

[0075] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/64155 genannten Verbindungen in Betracht.

[0076] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 380 37 genannten Verbindungen in Betracht.

[0077] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 460 25 genannten Verbindungen in Betracht.

[0078] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 85 genannten Verbindungen in Betracht.

[0079] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 86 genannten Verbindungen in Betracht.

[0080] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 102 071 65 genannten Verbindungen in Betracht.

[0081] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der US 2003/0100442 A1 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

[0082] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der prioritäts gleichen deutschen Patentanmeldung mit dem Titel „Phosphinitphosphite“ der BASF AG genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

den in Betracht.

[0083] Solche Verbindungen (I) und (II) und deren Herstellung sind an sich bekannt.

[0084] Als phosphorhaltiger Ligand können auch Mischungen, enthaltend die Verbindungen I und II, eingesetzt werden.

Reduktion

[0085] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen, enthaltend mindestens ein Nickel(0)-Zentralatom und mindestens einen phosphorhaltigen Liganden, durch Reduktion wird vorzugsweise in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Das Lösemittel ist dabei insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Nitrilen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Mischungen der zuvor genannten Lösemittel. Bezüglich der organischen Nitrile werden vorzugsweise Acetonitril, Propionitril, n-Butyronitril, n-Valeronitril, Cyanocyclopropan, Acrylnitril, Crotonitril, Allylcyanid, cis-2-Pentennitril, trans-2-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Ethylsuccinnitril, Adipodinitril, Methylglutarnitril oder Mischungen davon verwendet. Bezüglich der aromatischen Kohlenwasserstoffe können vorzugsweise Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol oder Mischungen davon verwendet werden. Aliphatische Kohlenwasserstoffe können vorzugsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Cycloaliphaten, wie Cyclohexan oder Methylcyclohexan, oder Mischungen davon gewählt werden. Besonders bevorzugt werden cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, Adipodinitril, Methylglutarnitril oder Mischungen daraus als Lösemittel verwendet.

[0086] Vorzugsweise wird ein inertes Lösemittel verwendet.

[0087] Die Konzentration des Lösemittels beträgt vorzugsweise 10 bis 90 Massen-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Massen-%, insbesondere 30 bis 60 Massen-%, jeweils bezogen auf die fertige Reaktionsmischung.

[0088] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Lösemittel identisch zu dem Verdünnungsmittel, das in dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der wasserfreien Mischung, enthaltend das Nickel(II)-Halogenid und das Verdünnungsmittel, verwendet wird.

[0089] In dem erfindungsgemäßen Verfahren be-

trägt die Konzentration des Liganden in dem Lösemittel vorzugsweise 1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 80 Gew.-%.

[0090] Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Reduktionsmittel ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen, die elektropositiver als Nickel sind, Metallalkylen, elektrischem Strom, komplexen Hydriden und Wasserstoff.

[0091] Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Reduktionsmittel ein Metall, das elektropositiver als Nickel ist, verwendet wird, so ist dieses Metall vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natrium, Lithium, Kalium, Magnesium, Calcium, Barium, Strontium, Titan, Vanadium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Zink, Cadmium, Aluminium, Gallium, Indium, Zinn, Blei und Thorium. Besonders bevorzugt sind hierbei Eisen und Zink. Wird Aluminium als Reduktionsmittel verwendet, so ist es von Vorteil, wenn dieses durch Reaktion mit einer katalytischen Menge Quecksilber(II)-Salz oder Metallalkyl voraktiviert wird. Bevorzugt wird für die Voraktivierung Triethylaluminium in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 50 Mol.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Mol.-%, verwendet. Das Reduktionsmetall ist vorzugsweise fein verteilt, wobei der Ausdruck „fein verteilt“ bedeutet, dass das Metall in einer Partikelgröße von weniger als 10 mesh, besonders bevorzugt weniger als 20 mesh, verwendet wird.

[0092] Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Reduktionsmittel ein Metall verwendet wird, das elektropositiver ist als Nickel, so beträgt die Menge an Metall vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionsmasse.

[0093] Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Reduktionsmittel Metallalkyle verwendet werden, so handelt es sich bevorzugt um Lithiumalkyle, Natriumalkyle, Magnesiumalkyle, insbesondere Grignard-Reagenzien, Zinkalkyle oder Aluminiumalkyle. Besonders bevorzugt sind Aluminiumalkyle, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium oder Mischungen hiervon, insbesondere Triethylaluminium. Die Metallalkyle können in Substanz oder gelöst in einem inerten organischen Lösemittel, wie Hexan, Heptan oder Toluol, eingesetzt werden.

[0094] Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren komplexe Hydride als Reduktionsmittel verwendet werden, so werden bevorzugt Metallaluminiumhydride, wie Lithiumaluminiumhydrid, oder Metallborhydride, wie Natriumborhydrid, eingesetzt.

[0095] Das molare Verhältnis der Redoxäquivalente zwischen der Nickel(II)-Quelle und dem Reduktionsmittel beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 100, beson-

ders bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 50, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 5.

[0096] In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der zu verwendende Ligand auch in einer Ligandlösung vorliegen, die bereits als Katalysatorlösung in Hydrocyanierungsreaktionen eingesetzt wurde und an Nickel(0) abgereichert ist. Diese „Rück-Katalysatorlösung“ hat im Allgemeinen die folgende Zusammensetzung:

- 2 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% Pentennitrile,
- 0 bis 60 Gew.-%, insbesondere 0 bis 40 Gew.-% Adipodinitril,
- 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0 bis 5 Gew.-% andere Nitrile,
- 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 50 bis 90 Gew.-% phosphorhaltiger Ligand und
- 0 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0 bis 1 Gew.-% Nickel(0).

[0097] Der in der Rück-Katalysatorlösung enthaltene freie Ligand kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren somit wieder zu einem Nickel(0)-Komplex umgesetzt werden.

[0098] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Verhältnis der Nickel(II)-Quelle zu phosphorhaltigem Ligand 1 : 1 bis 1 : 100. Weitere bevorzugte Verhältnisse von Nickel(II)-Quelle zu phosphorhaltigem Ligand sind 1 : 1 bis 1 : 3, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 2.

[0099] Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei beliebigem Druck durchgeführt werden. Aus praktischen Gründen sind Drücke zwischen 0.1 bara und 5 bara, vorzugsweise 0.5 bara und 1.5 bara, bevorzugt.

[0100] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Batchfahrweise oder kontinuierlich durchgeführt werden.

[0101] Es ist möglich, das Nickel(II)-Ether-Addukt direkt in der so erhaltenen Lösung bzw. Suspension zur Herstellung der Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe zu verwenden. Alternativ kann das Addukt auch zunächst isoliert und gegebenenfalls getrocknet werden und zur Herstellung des Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexes wieder gelöst bzw. resuspendiert werden. Eine Isolierung des Adduktes aus der Suspension kann durch dem Fachmann an sich bekannte Verfahren erfolgen, wie Filtration, Zentrifugation, Sedimentation oder durch Hydrocyclone, wie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Unit Operation I, Vol. B2, VCH, Weinheim, 1988, in Kapitel 10, Seiten 10-1 bis 10-59, Kapitel 11, Seiten 11-1 bis 11-27 und Kapitel 12, Seiten 12-1 bis 12-61, beschrieben.

[0102] In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es

möglich, ohne Überschuss an Nickel(II)-halogenid oder Reduktionsmittel, beispielsweise Zink, zu arbeiten, so dass deren Abtrennung nach der Nickel(0)-Komplexbildung nicht notwendig ist.

[0103] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Verfahrensschritte:

- (1) Trocknung eines wasserhaltigen Nickel(II)-halogenids durch Azeotropdestillation,
- (2) Vorkomplexierung des azeotrop getrockneten Nickel(II)-halogenids in einem Lösemittel in Gegenwart eines phosphorhaltigen Liganden,
- (3) Zugabe mindestens eines Reduktionsmittels zu der aus Verfahrensschritt (2) stammenden Lösung oder Suspension bei einer Zugabetemperatur von 20 bis 120°C,
- (4) Rühren der aus Verfahrensschritt (3) stammenden Suspension oder Lösung für bei einer Umsetzungstemperatur von 20 bis 120 °C.

[0104] Die Vorkomplexierungstemperaturen, Zugabetemperaturen und Umsetzungstemperaturen können, jeweils unabhängig voneinander, 20 °C bis 120 °C betragen. Besonders bevorzugt sind bei der Vorkomplexierung, Zugabe und Umsetzung Temperaturen von 30 °C bis 80 °C.

[0105] Die Vorkomplexierungszeiträume, Zugabezeiträume und Umsetzungszeiträume können, jeweils unabhängig voneinander, 1 Minute bis 24 Stunden betragen. Der Vorkomplexierungszeitraum beträgt insbesondere 1 Minute bis 3 Stunden. Der Zugabezeitraum beträgt vorzugsweise 1 Minute bis 30 Minuten. Der Umsetzungszeitraum beträgt vorzugsweise 20 Minuten bis 5 Stunden.

[0106] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltenden Lösungen sowie deren Verwendung in der Hydrocyanierung von Alkenen und von ungesättigten Nitrilen, insbesondere in der Hydrocyanierung von Butadien zur Herstellung einer Mischung von Pentennitrilen und der Hydrocyanierung von Pentennitrilen zu Adiponitril. Die vorliegende Erfindung betrifft auch deren Verwendung in der Isomerisierung von Alkenen und von ungesättigten Nitrilen, insbesondere von 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril.

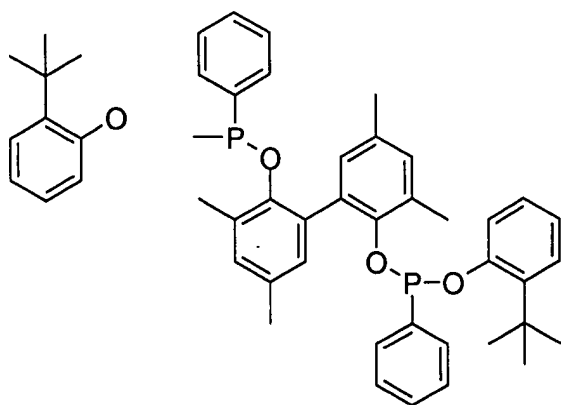
[0107] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von einem durch Azeotropdestillation getrocknetem Nickel(II)-halogenid durch Entfernung von Wasser aus Mischungen, enthaltend mindestens ein wasserhaltiges Nickel(II)-halogenid, wobei die Mischung mit einem Verdünnungsmittel versetzt wird, dessen Siedepunkt im Falle der Nichtazeotrop-Bildung des genannten Verdünnungsmittels mit Wasser unter den Druckbedingungen der nachfolgend genannten Des-

tillation höher ist als der Siedepunkt von Wasser und das an diesem Siedepunkt des Wassers flüssig vorliegt oder das ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser unter den Druck- und Temperaturbedingungen der nachfolgend genannten Destillation bildet, und die Mischung, enthaltend das wasserhaltige Nickel(II)-halogenid und das Verdünnungsmittel, unter Abtrennung von Wasser oder des genannten Azeotrops oder des genannten Heteroazeotrops von dieser Mischung und unter Erhalt einer wasserfreien Mischung, enthaltend Nickel(II)-halogenid und das besagte Verdünnungsmittel destilliert wird. Weitere Ausführungen und Ausgestaltungen dieses Verfahrens sind bereits oben beschrieben.

[0108] Die vorliegenden Erfindungen werden anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

[0109] Bei den Beispielen zur Komplexsynthese wurde als Chelatligand-Lösung eine Lösung des Chelatphosphonits 1



1

in 3-Pentennitril (65 Gew.-% Chelat, 35 Gew.-% 3-Pentennitril) eingesetzt.

[0110] Zur Bestimmung des Umsatzes wurden die hergestellten Komplexlösungen auf ihren Gehalt an aktivem, komplexierten Ni(0) untersucht. Hierzu wurden die Lösungen mit Tri(m/p-tolyl)phosphit (typischerweise 1 g Phosphit pro 1 g Lösung) versetzt und ca. 30 Min. bei 80 °C gehalten, um eine vollständige Umkomplexierung zu erzielen. Anschließend wurde für die elektrochemische Oxidation in einer cyclovoltammetrischen Messapparatur die Strom-Spannungs-Kurve in ruhender Lösung gegen eine Referenzelektrode gemessen, der der Konzentration proportionale Peakstrom ermittelt und über eine Kalibrierung mit Lösungen bekannter Ni(0)-Konzentrationen der Ni(0)-Gehalt der Testlösung – korrigiert um die nachträgliche Verdünnung mit Tri(m/p-tolyl)phosphit – bestimmt. Die in den Beispielen genannten Ni(0)-Werte geben den nach dieser Methode bestimmten Gehalt an Ni(0) in Gew.-% bezogen auf die

gesamte Reaktionslösung an.

[0111] Die Beispiele 1–4 beschreiben die Herstellung der Suspensionen mit direkt anschließender Komplexbildung:

Beispiel 1:

[0112] In einem 250-ml-Kolben mit Rührer und Wasserauskreiser wurden von 9.7 g NiCl₂·6H₂O (41 mmol) in 100 ml 3-Pentennitril suspendiert. Die Mischung wurde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und das Wasser dabei ausgekreist. Es wurde eine feine Suspension in 3-Pentennitril erhalten. Die Suspension wurde fast bis zur Trockene eingeeengt, in 13 g 3-Pentennitril resuspendiert und mit 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) versetzt. Bei 50 °C wurden 4 g Zn-Pulver (61 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben, der Ansatz auf 60 °C erwärmt und 3 h gerührt. Da kein Umsatz beobachtet wurde, wurde noch 3 h bei 80 °C nachgerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.1 % (56 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 2:

[0113] In einem 500-ml-Kolben mit Rührer und Wasserauskreiser wurde eine Lösung von 9.7 g NiCl₂·6H₂O (41 mmol) in 10 g Wasser mit 150 g 3-Pentennitril versetzt. Die zweiphasige Mischung wurde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und das Wasser dabei ausgekreist. Es wurde eine feine Suspension in 3-Pentennitril erhalten. Die Suspension wurde fast bis zur Trockene eingeeengt, in 13 g 3-Pentennitril resuspendiert und mit 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) versetzt. Bei 80 °C wurden 4 g Zn-Pulver (61 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben und der Ansatz 6 h gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.4 % (71 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 3:

[0114] Eine analog zu Beispiel 2 hergestellte Suspension wurde fast bis zur Trockene eingeeengt, in 3 g 3-Pentennitril resuspendiert und mit 50 g Chelatlösung (43 mmol Ligand) versetzt. Bei 80 °C wurden 4 g Zn-Pulver (61 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben und der Ansatz 4 h gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 2.3 % (60 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 4:

[0115] In einem 250-ml-Kolben mit Rührer und Wasserauskreiser wurde eine Lösung von 19.7 g NiCl₂·6H₂O (83 mmol) in 20 g Wasser mit 61 g 3-Pentennitril versetzt. Die zweiphasige Mischung wurde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und das Wasser dabei ausgekreist. Es wurde eine dicke, gerade noch rührfähige Suspension in 3-Pentennitril erhalten. Sie Suspension wurde nach Abkühlen auf 80 °C mit 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) versetzt. Anschlie-

ßend wurden bei 80 °C 8 g Zn-Pulver (122 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben und der Ansatz 4 h gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.2 (45 % Umsatz) gemessen.

[0116] Die Beispiele 5 und 6 beschreiben die separate Herstellung einer NiCl₂-Suspension.

Beispiel 5:

[0117] In einem 2-l-Kolben mit Rührer und Wasserauskreiser wurde eine Lösung von 194 g NiCl₂·6H₂O (816 mmol) in 100 g Wasser mit 300 g 3-Pentennitril versetzt. Die zweiphasige Mischung wurde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und das Wasser dabei ausgekreist. Nachdem 161 g Wasser (86 % der theoretischen Menge) abgetrennt waren, war die Suspension im Kolben teils so zähflüssig und teils zu großen Feststoffagglomeraten erstarrt, dass der Versuch abgebrochen werden musste.

Beispiel 6:

[0118] In einem 2-l-Kolben mit Rührer, Wasserauskreiser und Tropftrichter wurden 700 g 3-Pentennitril unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Zu diesem siedenden Pentennitril wurde eine Lösung von 194 g NiCl₂·6H₂O (816 mmol) in 105 g Wasser gerade so schnell zugetropft wie das Wasser im Wasserauskreiser wieder abgetrennt wurde. Es wurde eine feine, fast homogene Suspension in 3-Pentennitril erhalten.

[0119] Die Beispiele 7–12 beschreiben die Herstellung der Nickelkomplexe aus einer separat hergestellten Suspension.

Beispiel 7:

[0120] In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 74 g einer nach Beispiel 6 hergestellten Suspension (83 mmol NiCl₂) mit 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) versetzt und 15 Min. bei 80 °C gerührt. Anschließend wurden bei 80 °C 8 g Zn-Pulver (122 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben und 5 h bei 80 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.7 % (64 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 8:

[0121] In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 37 g einer nach Beispiel 6 hergestellten Suspension (42 mmol NiCl₂) mit 50 g Chelatlösung (43 mmol Ligand) versetzt und 15 Min. bei 50 °C gerührt. Anschließend wurden bei 50 °C 3 g Zn-Pulver (46 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 5 h bei 50 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.2 % (43 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 9:

[0122] Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 8

durchgeführt, jedoch wurde vor Zugabe des Zn-Pulvers auf 80 °C erwärmt. Nach 5 h wurde ein Ni(0)-Wert von 1.4 % (50 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 10:

[0123] Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 8 durchgeführt, jedoch wurden alle Schritte bei 80 °C durchgeführt. Nach 5 h wurde ein Ni(0)-Wert von 1.8 % (61 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 11:

[0124] Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 7 durchgeführt, jedoch wurden statt Zn-Pulver 6.8 g Fe-Pulver (122 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben. Nach 5 h wurde ein Ni(0)-Wert von 1.2 % (53 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 12:

[0125] In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 47.6 g einer nach Beispiel 6 hergestellten Suspension (53 mmol NiCl₂) in 67.3 g Chelatlösung (58 mmol Ligand) suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 26.5 g einer 25%igen Lösung von Triethylaluminium in Toluol (58 mmol) langsam zudosiert. Nach Aufwärmen der Lösung auf Raumtemperatur wurde noch 10 h gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.64 % (28 % Umsatz) gemessen.

[0126] Im Beispiel 13 wurde als Ligandlösung eine „Rück-Katalysatorlösung“ eingesetzt, die bereits als Katalysatorlösung in Hydrocyanierungsreaktionen eingesetzt und stark an Ni(0) abgereichert worden war. Die Zusammensetzung der Lösung beträgt ca.

[0127] 20 Gew.-% Pentennitrile, ca. 6 Gew.-% Adipodinitril, ca. 3 Gew.-% andere Nitrile, ca. 70 Gew.-% Ligand (bestehend aus einer Mischung von 40 Mol-% Chelatphosphonit 1 und 60 Mol-% Tri(m/p-tolylphosphit) und einem Nickel(O)-Gehalt von nur noch 0,8 %.

Beispiel 13:

[0128] In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 37 g einer nach Beispiel 6 hergestellten Suspension (42 mmol NiCl₂) mit 50 g Rück-Katalysatorlösung versetzt und 15 Min. bei 80 °C gerührt. Anschließend wurden bei 80 °C 3 g Zn-Pulver (46 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 5 h bei 80 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.64 % (entsprechend einem Verhältnis von P : Ni von 4 : 1) gemessen.

[0129] In den Beispielen 14 bis 19 wurde Tri(m/p-tolylphosphit) als Ligand eingesetzt.

Beispiel 14:

[0130] In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden

unter Argon 100 g einer analog zu Beispiel 6 hergestellten Suspension (25 mmol NiCl_2) mit 36 g (100 mmol) Tri(m/p-Tolyl)phosphit versetzt und 5 Min. bei 80 °C gerührt. Anschließend wurden bei 80 °C 1.8 g Zn-Pulver (28 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 4 h bei 80 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.75 % (72 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 15:

[0131] Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 14 durchgeführt, jedoch wurden 53.8 g (152 mmol) Tri(m/p-tolylphosphit) eingesetzt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.8 % (85 Umsatz) gemessen.

Beispiel 16:

[0132] Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 15 durchgeführt, jedoch wurden alle Verfahrensstufen bei 40 °C durchgeführt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.6 % (65 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 17:

[0133] Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 15 durchgeführt, jedoch wurden alle Verfahrensstufen bei 60 °C durchgeführt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.95 % (99 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 18:

[0134] Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 14 durchgeführt, jedoch wurden 71.8 g (203 mmol) Tri(m/p-tolylphosphit) eingesetzt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.5 % (85 Umsatz) gemessen.

[0135] In den Vergleichsbeispielen wurde kommerziell erhältliches, wasserfreies Nickelchlorid als Nickelquelle eingesetzt.

Vergleichsbeispiel 1:

[0136] In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 11 g (85 mmol) NiCl_2 in 13 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) versetzt und 15 Min. bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurden 8 g Zn-Pulver (122 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben und 4 h bei 40 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.05 % (1 % Umsatz) gemessen.

Vergleichsbeispiel 2:

[0137] Es wurde eine Reaktion analog Vergleichsbeispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur bei der Zugabe des Zn-Pulvers bei 80 °C gehalten. Nach 5 h wurde ein Ni(0)-Wert von 0.4 % (10 % Umsatz) gemessen.

Vergleichsbeispiel 3:

[0138] In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 11 g (85 mmol) NiCl_2 in 13 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) versetzt und 15 Min. bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 60 °C wurden 5.3 g Zn-Pulver (95 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 10 h bei 60–65 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.16 % (4 Umsatz) gemessen.

Vergleichsbeispiel 4:

[0139] Es wurde eine Reaktion analog Vergleichsbeispiel 3 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur bei der Zugabe des Fe-Pulvers bei 80 °C gehalten. Nach 10 h wurde ein Ni(0)-Wert von 0.4 % (10 % Umsatz) gemessen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen, enthaltend mindestens ein Nickel(0)-Zentralatom und mindestens einen phosphorhaltigen Liganden, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein durch Azeotropdestillation getrocknetes Nickel(II)-halogenid in Gegenwart mindestens eines phosphorhaltigen Liganden reduziert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass die Nickel(II)-halogenide ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Nickel(II)-chlorid, Nickel(II)-bromid und Nickel(II)-iodid.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das durch Azeotropdestillation getrocknete Nickel(II)-halogenid durch ein Verfahren zur Entfernung von Wasser aus dem entsprechenden wasserhaltigen Nickel(II)-halogenid, hergestellt wird, wobei die Mischung mit einem Verdünnungsmittel versetzt wird, dessen Siedepunkt im Falle der Nichtazeotrop-Bildung des genannten Verdünnungsmittels mit Wasser unter den Druckbedingungen der nachfolgend genannten Destillation höher ist als der Siedepunkt von Wasser und das an diesem Siedepunkt des Wassers flüssig vorliegt oder das ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser unter den Druck- und Temperaturbedingungen der nachfolgend genannten Destillation bildet, und die Mischung, enthaltend das wasserhaltige Nickel(II)-halogenid und das Verdünnungsmittel, unter Abtrennung von Wasser oder des genannten Azetrops oder des genannten Heteroazeotrops von dieser Mischung und unter Erhalt einer wasserfreien Mischung, enthaltend Nickel(II)-halogenid und das besagte Verdünnungsmittel destilliert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdünnungsmittel ein organisches Verdünnungsmittel mit mindestens einer Nit-

rilgruppe ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Metalle, die elektropositiver als Nickel sind, verwendet werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Metallalkyle, elektrischer Strom, komplexe Hydride oder Wasserstoff verwendet werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Liganden ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Phosphinen, Phosphiten, Phosphiniten und Phosphoniten.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand zweizählig ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphorhaltige Ligand in einer Katalysatorlösung enthalten ist, die bereits in Hydrocyanierungsreaktionen verwendet wurde.

10. Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltende Mischungen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

11. Verwendung der Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltenden Mischungen gemäß Anspruch 10 in der Hydrocyanierung und Isomerisierung von Alkenen und in der Hydrocyanierung und Isomerisierung von ungesättigten Nitrilen.

12. Verfahren zur Herstellung von einem durch Azeotropdestillation getrocknetem Nickel(II)-halogenid durch Entfernung von Wasser aus Mischungen, enthaltend mindestens ein wasserhaltiges Nickel(II)-halogenid, wobei die Mischung mit einem Verdünnungsmittel versetzt wird, dessen Siedepunkt im Falle der Nichtazeotrop-Bildung des genannten Verdünnungsmittels mit Wasser unter den Druckbedingungen der nachfolgend genannten Destillation höher ist als der Siedepunkt von Wasser und das an diesem Siedepunkt des Wassers flüssig vorliegt oder das ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser unter den Druck- und Temperaturbedingungen der nachfolgend genannten Destillation bildet, und die Mischung, enthaltend das wasserhaltige Nickel(II)-halogenid und das Verdünnungsmittel, unter Abtrennung von Wasser oder des genannten Azeotrops oder des genannten Heteroazeotrops von dieser Mischung und unter Erhalt einer wasserfreien Mischung, enthaltend Nickel(II)-halogenid und das besagte Verdünnungsmittel destilliert wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen