

Preliminary communication

**NEUARTIGE BASISCHE LIGANDEN FÜR DIE HOMOGENKATALYTISCHE
 METHANOLCARBONYLIERUNG**

**VII *. 1,4-DIOXANYLMETHYLDIPHENYLPHOSPHAN ALS
 STEUERLIGAND BEI DER METHANOLHYDROCARBONYLIERUNG**

EKKEHARD LINDNER*, ANSELM SICKINGER und PETER WEGNER

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. Juli 1986)

Summary

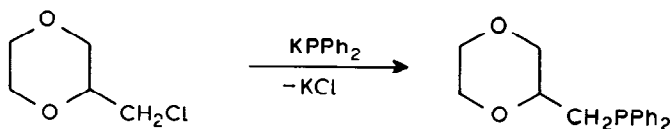
The dioxane ligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$, which is largely stable towards oxygen and hydrolysis, is obtained by reaction of $\text{ClCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ with KPh_2 in THF. Concerning the hydrocarbonylation of methanol, the efficiency of this P,O ligand was proved using cobalt as a component of the catalyst and iodine as the promotor. While the conversion increased to 90%, selectivity achieved a value of about 62%.

In früheren Arbeiten wurden erstmals mehrzählige Tetrahydrofurfurylphosphane vorgestellt [2], die infolge ihrer speziellen Konzeption die Methanolhydrocarbonylierung zu Ethanol bereits unter relativ milden Bedingungen günstig beeinflussen [1]. Solche Liganden knüpfen über das P-Atom festen Kontakt zum Katalysatormetall und besitzen mit einem in den cyclischen Ether eingebauten O-Atom weitere Donorfunktionen [3]. Bei ihrer Verwendung wird von der Vorstellung ausgegangen, dass sie mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen Verbindungen eingehen, die reversibel leicht zu öffnende M–O-Bindungen enthalten, ohne dass bei der Öffnung die Sauerstoffdonatoren vom Komplexrumpf abgetrennt werden. Damit stehen während des Katalysezyklus ständig freie Koordinationsstellen zur Verfügung [4,5], die für die oxidative Addition von Methyljodid eine wichtige Voraussetzung darstellen. Einer gleichzeitigen Steigerung von Umsatz und Selektivität bei der Methanolumwandlung zu sauerstoffhaltigen C_2 -Produkten sind jedoch Grenzen gesetzt, da sich die bisher verwendeten P-O-Liganden mit Furfuryl- [6] und Tetrahydrofurfurylsubstituenten [1] bei mehrmaligen Hochdruckversuchen zu zersetzen beginnen. Auf diesen Nachteil verweisen auch andere Autoren, welche z.B. THF als Solvens

* Für VI. Mitteilung siehe Lit. 1.

verwendet haben [7]. Inzwischen hat sich jedoch gezeigt, dass Dioxan sehr viel widerstandsfähiger ist [8]. Wir haben deshalb versucht, einen P-O-Liganden herzustellen, an dessen P-Atom sich ein über eine Methylengruppe gebundener Dioxanrest befindet.

Durch Einwirkung von 2-Chlormethyldioxan auf $KPPh_2$ in THF bei 20°C gelang uns jetzt erstmals die Synthese des weitgehend hydrolyse- und luftstabilen, farblosen 1,4-Dioxanymethyldiphenylphosphans, das in allen gängigen organischen Solventien löslich ist und auch energiereichere Reaktionsbedingungen im Autoklaven (Druck, Temperatur) übersteht:



Durch Versuchsreihen wurde die Effizienz des neuartigen Liganden bezüglich der Methanolhydrocarbonylierung überprüft. Das die Homologisierung beeinflussende Synthesegasgemisch [9] H_2/CO wurde zwischen 3/1 und 1/1 gewählt und das Katalysator/Methanol-Verhältnis in einem weiten Bereich zwischen 1/200 und 1/800 variiert (vgl. Tab. 1). Durch mehrmaliges Aufpressen von Synthesegas lässt sich der Umsatz schrittweise bis über 90% steigern, während die Selektivität zu Ethanol einen Maximalwert von ca. 62% erreicht und anschliessend wieder sinkt. Dabei beobachtet man in zunehmendem Masse die Bildung von Diethylether. Die Selektivität anderer Nebenprodukte wie Methylacetat, Ethylacetat, Propanol und Essigsäure liegen zum Teil weit unter 5%. In der Gasphase lassen sich IR-spektroskopisch grössere Mengen CO_2 nachweisen. Das bei der Methanolhydrocarbonylierung und Etherbildung entstehende Wasser verschiebt das Wasser-gasgleichgewicht in Richtung CO_2 und H_2 . Andererseits begünstigt der erhöhte H_2 -Partialdruck die Generierung von HI, das seinerseits die Erzeugung von Diethylether katalysiert. Der sich im Autoklaven unter den Reaktionsbedingungen bildende

TABELLE 1

UMSATZ UND SELEKTIVITÄTEN DER METHANOLHOMOLOGISIERUNG IN ABHÄNGIGKEIT VOM SYNTHESGAS- UND METHANOL/KATALYSATOR-VERHÄLTNIS ($T = 180^\circ C$, Anfangsdruck bei Raumtemperatur 200 Bar)

Versuchs-Nr.	Umsatz (%)	Selektivitäten (%) ^a					Molare Verhältnisse	
		EtOH	MeOAc	EtOAc	PrOH	HAc	MeOH/Co/1/L/Ru	CO/H ₂
1.0	59.8	18.6	2.2	0.3	0.2	0.3	400/1/2/2/0.1	1/3
2.0	27.2	24.7	1.6	1.7	0.5	-	400/1/2/2/0.1	2/3
2.1	43.9	55.1	6.4	1.7	1.2	1.1		
2.2	61.7	61.8	4.6	3.0	2.3	0.5		
2.3	82.4	45.7	2.2	3.1	3.0	1.3		
3.0	75.4	36.2	2.4	1.8	1.3	1.0	800/1/2/2/0.1	2/3
3.1	83.9	34.9	1.8	2.8	2.0	1.3		
3.2	91.9	27.3	1.0	1.8	2.5	1.2		
4.0	81.9	21.7	2.0	1.4	0.2	1.0	200/1/2/2/0.1	2/3
4.1	96.0	20.3	0.7	3.0	1.7	1.4	200/1/2/2/0.1	1/1

^a Selektivität $i = \text{Ausbeute/Umsatz zu Produkt } i = \frac{\text{mol Methanol, umgesetzt zu Produkt } i}{\text{mol Methanol, insgesamt umgesetzt}} \times 100$.

Katalysator (bestehend aus $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$, I_2 und RuCl_3) behält auch nach mehreren Cyclen seine katalytische Aktivität und kann somit immer wieder verwendet werden.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen erfolgten in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt.

1,4-Dioxanylmethyldiphenylphosphan. Eine Lösung von 5.33 ml (39.0 mmol) 2-Chlormethyldioxan in 50 ml THF wird zu einer solchen von 8.7 g (39.0 mmol) KPPH_2 in 125 ml THF getropft. Nach 1 h Erwärmen auf 40°C wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 150 ml n-Hexan aufgenommen und die Lösung von KCl abfiltriert (P3). Nach dem Abziehen des Solvens im Vakuum bleibt das Produkt als farblose Verbindung zurück, die mit wenig n-Pentan mehrmals gewaschen wird. Ausb. 6.59 g (59%). Schmp. 74°C . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; δ in ppm): δ 6.92–7.41 (m, PPh_2), 3.20–3.83 (m, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$), 1.76–2.39 (m, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 ; δ in ppm): δ 32.00 (d, $^1\text{J}(\text{PC})$ 15.92 Hz; C^7), 66.97 (s, C^6), 66.43 (s, C^5), 72.19 (d, $^3\text{J}(\text{PC})$ 10.07 Hz; C^3), 77.99 (d, $^2\text{J}(\text{PC})$ 17.33 Hz; C^2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): δ – 22.6 ppm (s). IR (KBr): 1122 sst cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$]. (Gef.: C, 71.17; H, 7.79; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200°C), 286. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$ ber.: C, 71.32; H, 6.69%. Molmasse 286.31).

Hochdruckversuche

Methanol wird mit dem Katalysatormischung versetzt und die Reaktionslösung in einem 250 ml Spezialautoklaven einem Synthesegasdruck von 200 bar ausgesetzt. Anschliessend erwärmt man auf 180°C . Nach 2 h wird abgekühlt und die flüssige Phase gaschromatographisch analysiert.

Versuch 1. Einwaage 50 g (1561 mmol) Methanol, 0.97 g (3.9 mmol) $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.11 g (0.39 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.99 g (7.8 mmol) I_2 und 2.23 g (7.8 mmol) 1,4-Dioxanylmethyldiphenylphosphan. Synthesegasverhältnis $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/3$.

Versuch 2. Einwaage 50 g (1561 mmol) Methanol, 0.97 g (3.9 mmol) $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.11 g (0.39 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.99 g (7.8 mmol) I_2 und 2.23 g (7.8 mmol) 1,4-Dioxanylmethyldiphenylphosphan. Synthesegasverhältnis $\text{CO}/\text{H}_2 = 2/3$.

Versuch 3. Einwaage 50 g (1561 mmol) Methanol, 0.48 g (1.95 mmol) $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.05 g (0.195 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.495 g (3.9 mmol) I_2 und 1.12 g (3.9 mmol) 1,4-Dioxanylmethyldiphenylphosphan. Synthesegasverhältnis $\text{CO}/\text{H}_2 = 2/3$.

Versuch 4. Einwaage 25 g (780.5 mmol) Methanol, 0.97 g (3.9 mmol) $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.11 g (0.39 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.99 g (7.8 mmol) I_2 und 2.23 g (7.8 mmol) 1,4-Dioxanylmethyldiphenylphosphan. Synthesegasverhältnis $\text{CO}/\text{H}_2 = 2/3$ bzw. $1/1$.

Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte über die Retentionszeiten durch eine gaschromatographische Analyse. Zur quantitativen Bestimmung diente Isobutanol als interner Standard. Der Methanolumsatz wurde aus der Menge an nicht umgesetztem Methanol, die Selektivitäten aus der Menge an verbrauchtem Methanol berechnet.

Massen-, IR-, NMR-Spektren, Hochdruckversuche und Gaschromatographie

Massenspektren: Varian MAT 711A. IR-Spektren: Bruker IFS 114c. ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 und Bruker AC 80 (80.00, 20.11 bzw. 32.39 und 80.13, 20.15 bzw. 32.44 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85% Phosphorsäure/ D_2O oder 85 proz. Phosphorsäure/Aceton- d_6). Hochdruckversuche: Anlage der Fa. Haage, Autoklav Typ 1220 mit 259 ml Volumen und mechanischer Rührereinrichtung. Gaschromatographie: Fractovap 2400 T-V von Carlo Erba Instruments mit FID und Dünnschichtquarzkapillarsäule SP 1000, Länge 50 m; Integrator 3390 A der Firma Hewlett Packard.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie, und dem Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT) für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der Wacker-Chemie GmbH und der BASF-Aktiengesellschaft sind wir für die Überlassung von Ausgangsverbindungen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 E. Lindner, H.A. Mayer und P. Wegner, Chem. Ber., im Druck.
- 2 E. Lindner, H. Rauleder, C. Scheytt, H.A. Mayer, W. Hiller, R. Fawzi und P. Wegner, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 632.
- 3 B.R. Gane und D.G. Stewart (British Petroleum Co. Ltd.), Eur. Pat. Appl. 3876 (5.9.1979); C.A., 92 (1980) P 22034r.
- 4 G. Braca und G. Sbrana in R. Ugo (Hrsg.), Aspects of Homogeneous Catalysis, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster 1984, S. 241.
- 5 M. Röper und H. Loevenich in W. Keim (Hrsg.), Catalysis in C_1 -Chemistry, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster, 1983, S. 105.
- 6 E. Lindner, C. Scheytt und P. Wegner, J. Organomet. Chem., 308 (1986) 311.
- 7 J. Korff und K.-H. Keim, 20. Hauptversammlung der GDCh, Nr. D 3.11, Heidelberg, 1985, S. 292.
- 8 W.E. Slinkard und A.B. Baylis (Celanese Corporation N.Y.) U.S. Pat. 4.168.391 (18.9.1979), C.A., 91 (1979) 210884w.
- 9 M.E. Fakley und R.A. Head, Appl. Catal., 5 (1983) 3.