

NEUARTIGE BASISCHE LIGANDEN FÜR DIE HOMOGENKATALYTISCHE METHANOLCARBONYLIERUNG

V *. KOMPLEXCHEMISCHES VERHALTEN MEHRZÄHNIGER FURFURYLPHOSPHANE UND IHR EINFLUSS AUF DIE SELEKTIVITÄT UND DEN UMSATZ BEI DER ETHANOLSYNTHESE AUS METHANOL

EKKEHARD LINDNER*, CHRISTOPH SCHEYTT und PETER WEGNER

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

(Eingegangen den 23. Dezember 1985)

Summary

The potentially four-, three- and bidentate furfurylphosphanes $\text{RP}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2$ (**3a–e**) ($\text{R} = \text{Ph}$ (**a**), Mes (**b**), Me (**c**), $t\text{-Bu}$ (**d**), $\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ (**e**), Et (**f**)) and $\text{Ph}_2\text{-PCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ (**5**) react with $(\text{OC})_5\text{WTHF}$ to give the pentacarbonyl tungsten complexes $(\text{OC})_5\text{WPR}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2$ (**4a–e**) and $(\text{OC})_5\text{WPh}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ (**6**), respectively. Irradiation of ether solutions of **4a–e** and **6** leads to the formation of the tetracarbonyl tungsten complexes $(\text{OC})_4\text{WPR}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2$ (**8a–e**) and $(\text{OC})_4\text{WPh}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ (**9**), respectively. In a similar way $(\text{OC})_4\text{WPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_4(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{O}$ (**10**) is obtained from $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_4(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $(\text{OC})_5\text{WTHF}$ via the intermediate compound $(\text{OC})_5\text{WPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_4(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{O}$ (**7**). Furyl-oxygen-metal interactions do not occur. Only one furyl ring is η^2 -bonded to the metal in **8a–e**, **9** and **10**. As was exemplified by **8e** and **9** this very weak bond is easily cleaved by phosphanes. The influence of the furfurylphosphanes **1**, **3a–f** and their phosphonium salts $[\text{RP}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_3]\text{Br}$ (**13a,d,e**), $[\text{EtP}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_3]\text{I}$ (**13f**) and $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2]\text{Br}$ (**14**) and of the furylphosphanes $\text{RP}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2$ (**15a,c,d**) and $\text{Ph}_2\text{PC}_4\text{H}_3\text{O}$ (**16**) on the homologation of methanol to ethanol was investigated using cobalt as a catalyst metal and iodine as a promotor. In accordance with their complex chemical behaviour the best results with respect to selectivity and conversion were obtained with the bidentate ligands **5** and **16**.

Zusammenfassung

Die potentiell vier-, drei- und zweizähligen Furfurylphosphane $\text{RP}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2$ (**3a–e**) ($\text{R} = \text{Ph}$ (**a**), Mes (**b**), Me (**c**), $t\text{-Bu}$ (**d**), $\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ (**e**), Et (**f**)) und $\text{Ph}_2\text{-PCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ (**5**)

* Für IV. Mitteilung siehe Lit. 1.

$\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ (**5**) reagieren mit $(\text{OC})_5\text{WTHF}$ zu den Pentacarbonylwolfram-Komplexen $(\text{OC})_5\text{WPR}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2$ (**4a-e**) bzw. $(\text{OC})_5\text{WPPh}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ (**6**). Bestrahlung von Etherlösungen von **4a-e** und **6** führt zur Bildung der Tetracarbonylwolfram-Komplexe $(\text{OC})_4\text{WPR}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2$ (**8a-e**) bzw. $(\text{OC})_4\text{WPPh}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ (**9**). Auf ähnlichem Wege erhält man $(\text{OC})_4\text{WPPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_4(\text{CH})_3\text{H}_2\text{O}$ (**10**) aus $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_4(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{O}$ (**1**) und $(\text{OC})_5\text{WTHF}$ über das Zwischenprodukt $(\text{OC})_5\text{WPPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_4(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{O}$ (**7**). Furylsauerstoff-Metall-Wechselwirkungen treten nicht auf. Nur ein Furylring ist in **8a-e**, **9** und **10** an das Metall η^2 -gebunden. Wie an den Beispielen **8e** und **9** gezeigt werden konnte, wird diese sehr schwache Bindung leicht durch Phosphane gespalten. Der Einfluss der Furfurylphosphane **1**, **3a-f** und ihrer Phosphoniumsalze $[\text{RP}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_3]\text{Br}$ (**13a,d,e**), $[\text{EtP}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_3]\text{I}$ (**13f**) und $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2]\text{Br}$ (**14**) sowie der Furylphosphane $\text{RP}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2$ (**15a,c,d**) und $\text{Ph}_2\text{PC}_4\text{H}_3\text{O}$ (**16**) auf die Homologisierung von Methanol zu Ethanol wurde untersucht unter Verwendung von Cobalt als Katalysatormetall und Iod als Promotor. In Übereinstimmung mit dem komplexchemischen Verhalten wurden die besten Resultate bezüglich Selektivität und Umsatz mit den zweizähligen Liganden **5** und **16** erhalten.

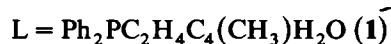
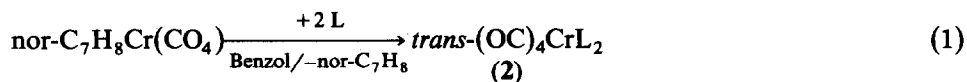
Einleitung

Die Bildung sauerstoffhaltiger Zwischenprodukte mit zwei Kohlenstoffatomen aus Synthesegas oder durch Methanolhydrocarbonylierung findet wachsendes technisches Interesse [2-4]. Durch Verwendung hochselektiver Katalysatoren besteht die prinzipielle Möglichkeit, gezielt Verbindungen wie Methylformiat [5], Essigsäure [6], Methylacetat, Acetanhydrid, Acetaldehyd [7], Ethanol [8,9] oder Ethylenglykol [10] herzustellen. Zahlreiche Arbeiten haben sich in der Vergangenheit verschiedensten Parametern bezüglich dieser homogenkatalysierten Reaktionen gewidmet, der Einfluss von speziellen Liganden auf die Selektivität und den Umsatz der Methanolhydrocarbonylierung zu Ethanol fand hingegen bisher wenig Beachtung [7,11]. Wir berichteten kürzlich über neuartige Ligandensysteme [1,12,13], welche neben einem Ankeratom (Phosphor) zusätzliche Donorsysteme enthalten, die mit dem Zentralatom nur schwache Wechselwirkungen ausbilden, so dass während der Katalysezyklen ständig reversibel freie Koordinationsstellen zur Verfügung stehen. Furfurylphosphane können neben dem Phosphor entweder über den in das aromatische Ringsystem eingebauten Sauerstoff oder über die π -Elektronen an das Koordinationszentrum gebunden sein. Diese Arbeit befasst sich deshalb mit dem komplexchemischen Verhalten solcher Liganden. Ausserdem wird ihr Einfluss auf die Selektivität und den Umsatz bei der Homologisierung von Methanol zu Ethanol mit einem $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{RuCl}_3/\text{I}_2/\text{Ligand-Katalysatorsystem}$ untersucht.

Resultate und Diskussion

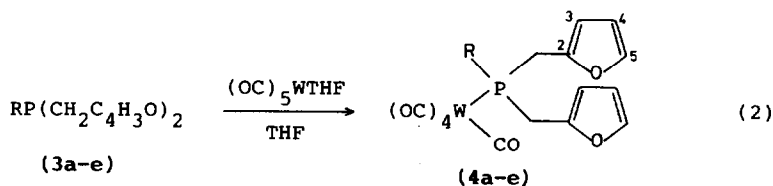
Kürzlich befassten wir uns [1] mit der Synthese und den Eigenschaften der Furfurylphosphane $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_4(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{RP}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2$ (**3a-e**) und $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ (**5**). Unter Berücksichtigung des Furansauerstoffs oder des π -Systems in den Furanringen können die Liganden **1**, **5** bzw. **3a-e** grundsätzlich zwei- bzw. drei- oder sogar vierzählige (**3e**) fungieren. Um dies zu überprüfen wurden sie

mit verschiedenen Carbonylchrom- oder -wolfram-Komplexen umgesetzt, welche über leicht austauschbare Liganden verfügen. Wie am Beispiel der Umsetzung von $\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_4$ und **1** (Gl. 1) gezeigt wird, lassen sich π -Liganden wie Norbornadien, Cycloheptatrien oder schwache σ -Donatoren wie Acetonitril leicht aus Carbonylkomplexen von Metallen der VI. Nebengruppe durch Furfurylphosphate substituieren, jedoch können die P,O-Liganden ihre potentielle Mehrzähnigkeit hier nicht entfalten. Im genannten Fall entsteht der hellgelbe, gegenüber Sauerstoff und Wärme einigermaßen stabile *trans*-Bis(phosphan)-Komplex **2**, der sich in polaren organischen Solventien leicht löst. Offensichtlich sind die Bindungen zwischen Metall und den Donorfunktionen wie Sauerstoff oder π -Bindung der Furanringe zu labil, um die gemäss Gl. 1 erforderlichen Reaktionsbedingungen zu überstehen.

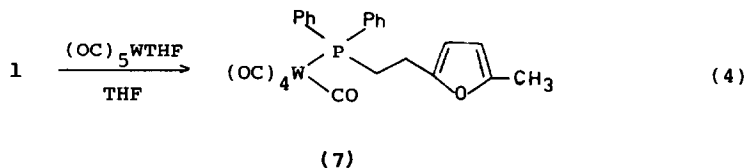
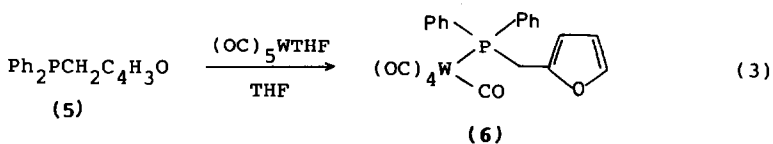


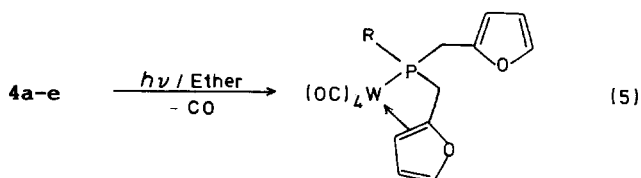
Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde versucht, eine mehrzählige Funktion der Furfurylliganden **1**, **3a–e**, **5** durch schrittweise photochemische CO-Substitution zu erzwingen. Die hierzu erforderlichen, in organischen Solventien leicht löslichen Vorstufen **4a–e**, **6**, **7** erhält man nach bekannter Vorschrift [14] in guten Ausbeuten aus $\text{RP}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2$ (**3a–e**), $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ (**5**) bzw. $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_4(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{O}$ (**1**) und $(\text{OC})_5\text{WTHF}$ (Gln. 2–4).

Bestrahlt man die blassgelben Pentacarbonylwolfram-Verbindungen **4a–e**, **6**, **7** in Ether bei -50°C unter gleichzeitigem Durchleiten von Argon zum Austreiben des freigesetzten Kohlenmonoxids, so erhält man nach einigen Minuten gemäss Gln. 5–7

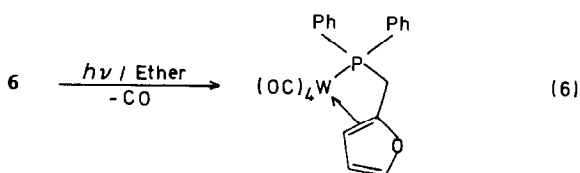


R	Ph	Mes	Me	t-Bu	$\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	Et
	a	b	c	d	e	f

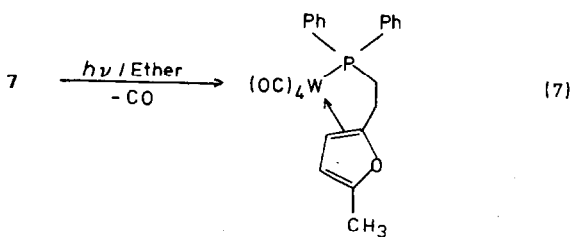




(8a-e)



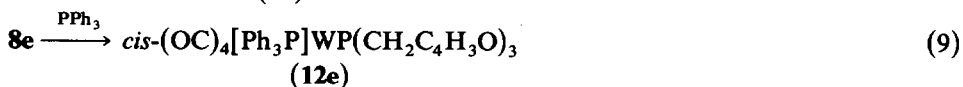
(9)



(10)

dunkelgelbe Lösungen, die nach $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren die Edukte **4a-e**, **6**, **7** nicht mehr enthalten. Nach vorsichtigem Aufarbeiten isoliert man bei $-50^\circ C$ die Tetracarbonylwolfram-Komplexe **8a-e**, **9**, **10** in Form extrem thermolabiler ocker-gelber Verbindungen. Ihre analytische und spektroskopische Charakterisierung stösst deshalb auf Schwierigkeiten. Beim Lösen selbst in weniger polaren Solventien wie Chloroform und Ether tritt bereits unterhalb $-50^\circ C$ merkliche Zersetzung von **8a-e**, **9**, **10** unter teilweiser Rückbildung der Edukte **4a-e**, **6**, **7** ein, so dass keine reproduzierbaren 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren erhalten wurden.

Die schwache Furan-Wolfram-Wechselwirkung ergibt sich aus der leichten Addition von $P(OMe)_3$ an **10** bzw. PPh_3 an **8e** schon bei $-50^\circ C$.



Die thermisch und kinetisch stabilen Komplexe **2**, **4a–e**, **6**, **7**, **11** und **12e** zeigen in den Felddesorptions-Massenspektren durchweg, die Tetracarbonylwolfram-Spezies allerdings nur für **10** einen Molekülpeak.

Im 5μ -Bereich der IR-Spektren von **4a–e**, **6**, **7** (*n*-Hexan) und **8a,b,d,e**, **9** und **10** (Ether, -50°C) findet man die für $\text{W}(\text{CO})_5$ - bzw. $\text{W}(\text{CO})_4$ -Gruppen typischen CO-Absorptionen [15,16]. Die π -Donorfunktion in **8–10** bewirkt erwartungsgemäss eine langwellige Verschiebung von $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$.

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (in CDCl_3) von **2**, **4a–e**, **6**, **7**, **11** und **12e** zeigen die erwarteten Signalmuster. In den Difurfurylphosphankomplexen **4a–d** sind die Methylenprotonen diastereotop [17], das ABX-Spinmuster kommt jedoch nur im Spektrum von **4b, d** eindeutig zum Ausdruck.

Zur (schnellen) Aufnahme der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **8a–e**, **9** und **10** wurden unmittelbar deren Reaktionslösungen (Ether, -50°C) verwendet, um weitgehende Zersetzung zu vermeiden. Die Komplexe **4a–e**, **6** und **7** zeigen ein jeweils gegenüber den freien Liganden tieffeldverschobenes Singulett mit ^{183}W -Satelliten (vgl. Tab. 1). Die wegen der Komplexierung des Furanringes für die Tetracarbonylwolfram-Verbindungen **8e**, **9** und **10** zu erwartenden zwei und für **8a–d** durch das Auftreten eines weiteren Chiralitätszentrums am Phosphor bis zu vier möglichen Diastereomeren werden nur dann teilweise beobachtet, wenn die Substituenten am Phosphor relativ klein sind. So erhält man für **8e** zwei, für **8c** drei $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signale unterschiedlicher Intensität. Die beim Übergang von **4a–e** und **6** in **8a–e** und **9** bzw. **7** in **10** auftretende Tieffeldverschiebung um bis zu 13 bzw. 27 ppm spricht nicht für W–O-Kontakt durch Bildung fünf- und sechsgliedriger Chelatringe, sondern für η^2 -Koordinierung je eines Furanringes, so dass man von viereinhalb- bzw. fünfeinhalbgliedrigen Ringsystemen sprechen kann [18]. Eine solche Wechselwirkung des Furan- π -Systems mit einem Metall wird auch beim Palladium [19] beschrieben. Koordination über Sauerstoff sollte nur an Metallen in höheren Oxidationsstufen, also an "härteren" Komplexfragmenten möglich sein [20]. Wird die schwache Wolfram–Furan- π -Wechselwirkung, wie im Falle von **8e** und **10**, durch Einwirkung von $\text{P}(\text{OMe})_3$ bzw. PPh_3 unter Bildung von **11** und **12e** gelöst, so

TABELLE 1

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN VON **1**, **3a–e**, **4a–e**, **5**, **6**, **7**, **11**, **12e** (in CHCl_3 , ext. Standard 85% Phosphorsäure/ D_2O) und **8a–e**, **9**, **10** (in Et_2O bei -50°C , ext. Standard 85% Phosphorsäure/Aceton- d_6)

Chemische Verschiebungen δ (ppm) (in Klammern ^{183}W - ^{31}P -Kopplungskonstanten J (Hz))			
L [1]	$(\text{OC})_5\text{WL}$	$(\text{OC})_4\text{WL}$	<i>cis</i> - $(\text{OC})_4\text{WLL}'$
-15.6 (1)	9.2 (239) (7)	35.8 (241) (10)	9.4 (231) (L) (11) 142.1 (382) (L' = $\text{P}(\text{OMe})_3$), $^2J(\text{PP})$ 29.7
-22.7 (3a)	6.2 (242) (4a)	16.2 (242) (8a)	
-27.9 (3b)	3.6 (235) (4b)	16.5 (233) (8b)	
-35.2 (3c)	-7.7 (241) (4c)	5.4 (8c) 5.1 (244) 4.6 (241)	
-0.2 (3d)	33.2 (242) (4d)	40.1 (237) (8d)	
-24.8 (3e)	6.7 (249) (4e)	16.4 (247) (8e) 15.4 (249)	2.3 (239) (L) (12e) 23.1 (237) (L' = Ph_3P), $^2J(\text{PP})$ 22.0
-16.1 (5)	13.1 (244) (6)	23.1 (240) (9)	

verschiebt sich das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signal wieder zu höherem Feld. Die P–P-Kopplung von 20–30 Hz ist charakteristisch für *cis*-Anordnung der Phosphoratome [21]. **12e** lagert sich in Lösung bei 20°C langsam in den *trans*-Komplex um (δ 11.6 ppm (d, $^2J(\text{PP})$ 62.3, $^1J(\text{WP})$ 286 Hz; $\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_3$), 27.3 ppm (d, $^1J(\text{WP})$ 282 Hz; PPh_3)).

Hochdruckversuche

Im Anschluss an die komplexchemischen Untersuchungen wurde nun auch der Einfluss der Liganden **1**, **3a–f**, **5**, ihrer Phosphoniumsalze $[\text{RP}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_3]\text{Br}$ (**13a,d,e**), $[\text{EtP}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_3]\text{I}$ (**13f**) und $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2]\text{Br}$ (**14**) sowie der schon früher beschriebenen Furylphosphane $\text{RP}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2$ (**15a,c,d**) [1] und $\text{Ph}_2\text{PC}_4\text{H}_3\text{O}$ (**16**) [22] auf die Selektivität und den Umsatz der Methanolhomologisierung geprüft. Die Versuche wurden unter relativ milden Bedingungen bei 200 bar Anfangsdruck, 180°C und einer Reaktionszeit von jeweils 2 h durchgeführt. Als Katalysatormetall fand Cobalt in Form seines Acetates, als Aktivator I_2 Verwendung. Für die "in-situ"-Hydrierung des gebildeten Acetaldehyds zu Ethanol diente $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [9].

TABELLE 2

UMSATZ UND SELEKTIVITÄTEN DER METHANOLHOMOLOGISIERUNG IN ABHÄNGIGKEIT VOM SYNTHESGASVERHÄLTNIS UND LIGAND (T 180°C, Anfangsdruck bei Raumtemperatur 200 bar)

Versuchs-Nr.	Umsatz	Selektivitäten ^a				Molare Verhältnisse MeOH/Co/I/L/Ru	Ligand	H ₂ /CO
		EtOH	MeOAc	EtOAc	PrOH			
1	73.4	3.1	45.2	1.8	0.0	400/1/2/2/0.1	5	0.66/1
2	70.5	8.7	6.2	0.8	0.2	400/1/2/2/0.1	5	1/1
3	32.2	55.8	8.6	1.4	0.9	400/1/2/2/0.1	5	1.5/1
4	37.0	51.7	9.6	1.8	0.8	400/1/2/2/0.1	5	2/1
5	22.1	52.8	5.6	0.0	0.4	400/1/2/2/0.1	5	3/1
6	30.7	48.0	9.0	1.2	0.5	400/1/2/2/0.1	3a	1.5/1
7	39.0	43.8	8.8	1.2	0.8	400/1/2/2/0.1	3b	1.5/1
8	69.2	14.4	4.2	0.8	0.1	400/1/2/2/0.1	3c	1.5/1
9	42.2	39.7	7.0	1.2	0.4	400/1/2/2/0.1	3f	1.5/1
10	34.1	41.9	8.8	1.2	0.8	400/1/2/2/0.1	3d	1.5/1
11	44.3	30.8	6.8	0.8	0.2	400/1/2/2/0.1	3e	1.5/1
12	34.3	34.2	7.2	0.8	0.5	400/1/2/2/0.1	PPh_3	1.5/1
13	12.8	32.2	14.2	0.0	0.6	400/1/-/2/0.1	14	1.5/1
14	40.3	25.8	9.2	0.8	0.2	400/1/2/2/0.1	14	1.5/1
15	40.6	40.0	7.6	1.0	0.5	400/1/2/2/0.1	13a	1.5/1
16	33.0	41.4	9.6	1.0	1.1	400/1/-/2/0.1	13f	1.5/1
17	44.0	32.8	8.6	1.2	0.5	400/1/2/2/0.1	13f	1.5/1
18	34.8	39.8	10.4	1.0	0.7	400/1/2/2/0.1	13d	1.5/1
19	36.2	40.4	8.4	1.0	0.7	400/1/2/2/0.1	13e	1.5/1
20	43.8	36.5	8.2	1.2	0.5	400/1/2/2/0.1	1	1.5/1
21	32.2	52.7	8.2	1.4	0.8	400/1/2/2/0.1	16	1.5/1
22	41.2	46.2	5.4	0.8	0.4	400/1/2/2/0.1	15a	1.5/1
23	40.5	13.6	5.6	0.4	0.0	400/1/2/2/0.1	15c	1.5/1
24	34.3	50.9	8.6	1.6	1.2	400/1/2/2/0.1	15d	1.5/1

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

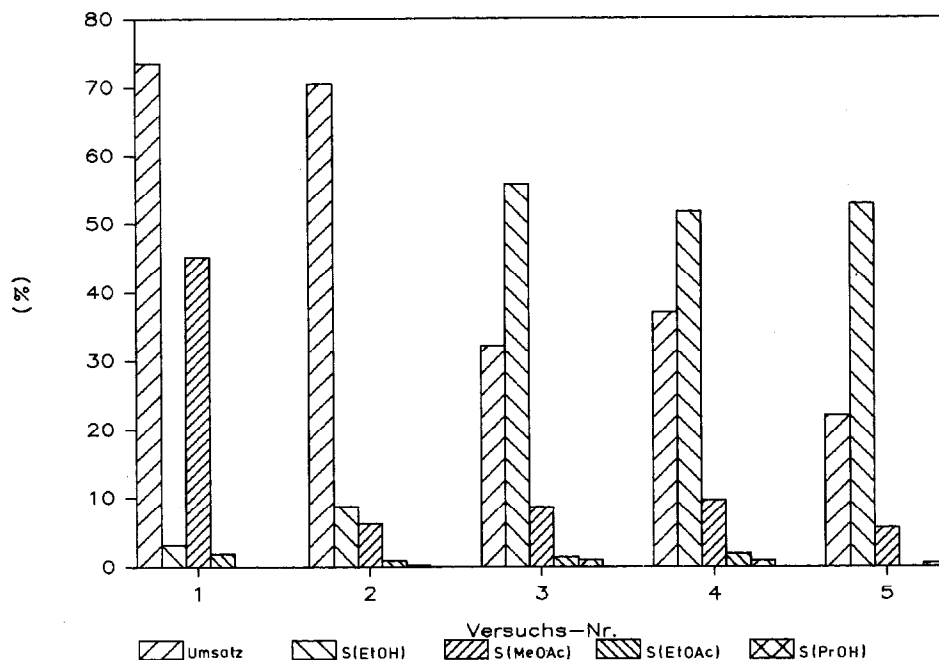


Fig. 1. Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit vom Synthesegasverhältnis ($H_2/CO = 0.66$, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0; vgl. Tab. 2).

Aus den Versuchen 1–5 (vgl. Tab. 2 und Fig. 1) ergeben sich die Abhängigkeit des Umsatzes und der Ethanolselektivität vom Synthesegasverhältnis bei jeweils gleicher Katalysatorzusammensetzung. Hoher CO-Anteil (Versuch Nr. 1) führt zwar zu höherem Umsatz, jedoch entstehen hauptsächlich Acetate, Actale und Acetaldehyd. Der geringe H_2 -Partialdruck reicht also für eine "in-situ"-Hydrierung durch $RuCl_3$ nicht aus. Wasserstoffreichere Synthesegasgemische liefern deutlich bessere Ethanolselektivitäten bei geringerem Umsatz. Als günstiger Kompromiss zwischen Umsatz und Ethanolselektivität erwies sich ein H_2/CO -Verhältnis von 1.5/1.

Vergleicht man die Phosphane PPh_3 , $Ph_2PCH_2C_4H_3O$ (5), $PhP(CH_2C_4H_3O)_2$ (3a) und $P(CH_2C_4H_3O)_3$ (3e) miteinander (vgl. Tab. 2, Versuch Nr. 3,6,11,12), so bewirken die gemischt substituierten Liganden 5 und 3a eine höhere Selektivität zu Ethanol. Das in dieser Reihe als die stärkste Base auftretende und somit die oxidative Addition von CH_3I als geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt [7] begünstigende Trialkylphosphan 3e bewirkt erwartungsgemäss einen höheren Methanolumsatz. Derartige Liganden erleichtern vermutlich jedoch auch eine rasche reduktive Eliminierung von $CH_3C(O)I$, das anschliessend mit den anwesenden Alkoholen zu den entsprechenden Acetaten abreagiert [6]. Dieser Vorgang erklärt die geringere Selektivität zu Ethanol und die dazu relativ höhere Selektivität zu den Acetaten.

Wesentlich beeinflusst der in den Difurfurylphosphanen 3a–f vorhandene Substituent R Umsatz und Ethanolbildung (vgl. Versuch Nr. 6–11 und Fig. 2). Mit einer Ethanolselektivität von 48.0 bzw. 43.8% zeigen die Arylphosphane 3a,b bessere Ergebnisse als die Alkylvertreter 3c–f. Ausser dem schon erwähnten elektronischen

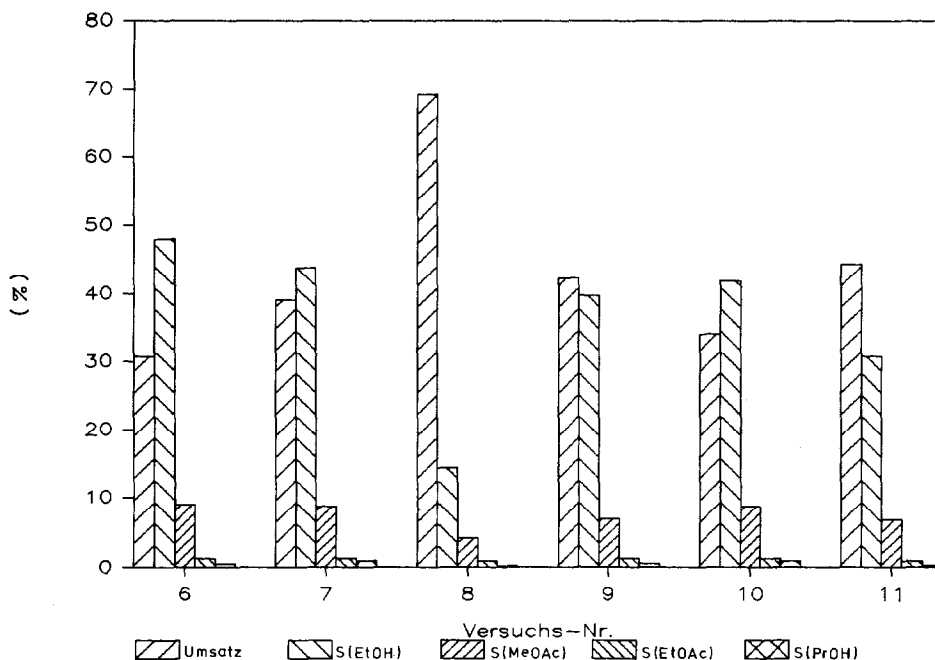


Fig. 2. Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit vom Liganden $RP(CH_2C_4H_3O)_2$ ($R = Ph, Mes, Me, Et, t-Bu, CH_2C_4H_3O$; vgl. Tab. 2).

Faktor des jeweiligen Phosphorliganden dürften im Katalysezyklus auch stereochemische Effekte, wie ungünstige Anordnung der Donorfunktionen im Furanring, von Bedeutung sein. So weisen hier, wie auch im Falle der Furylliganden **15a,c,d**, überraschenderweise die Methylverbindungen **3c**, **15c** die geringste Ethanolbildung auf. Trotz vermutlich gleichem elektronischen Einfluss auf das Katalysatormetall führt die Verwendung von **1** gegenüber **5** zu niedrigerer Ethanolselektivität.

Untersucht wurden auch die Phosphoniumsalze **13a,d-f** bezüglich ihrer Wirkung als Promotoren in der Methanolhomologisierung. Mit Ausnahme der Tetrafurfurylverbindung **13e** liefern die Salze **13a,d,f** und **14** im Vergleich zu den entsprechenden Phosphanen **3a,d,f** und **5** eine Abnahme der Selektivität bei geringfügiger Zunahme des Umsatzes. Dies ist eine Folge der höheren CH_3I -Konzentration, da hier keine Alkylierungsreaktion von Phosphanen mehr in Konkurrenz treten kann [7]. Der unter diesen Bedingungen sicher nicht spezifische Abbau der Salze (Abspaltung einer Furfurylgruppe) dürfte für die niedrigere Selektivität verantwortlich sein. Ausnahme bildet das schon erwähnte Phosphoniumsalz **13e**, das identische Substituenten besitzt.

Aus den Versuchen Nr. 13 und 16 geht ausserdem hervor, dass I_2 als Aktivator zwar durch I^- , nicht jedoch durch Br^- ersetzt werden kann [20].

Versuche mit dem hier erwähnten, in Dioxan gelösten Katalysatorsystem ohne Verwendung von Methanol zeigten, dass unter identischen Reaktionsbedingungen keine Produkte direkt aus Synthesegas zugänglich sind.

Wie aus den fast durchweg guten Ergebnissen der Versuchsreihen hervorgeht, begünstigen elektronenreiche, mehrzählige Liganden des vorgestellten Konzepts die

Methanolhomologisierung. In Übereinstimmung mit ihrem komplexchemischen Verhalten, bevorzugt nur zweizählig zu fungieren, zeigen **5** und **16** deutlich höhere Ethanolselektivitäten im Vergleich zu den entsprechenden dreizähligen Vertretern **3a–f**, **15a,c,d**. Dieses Verhalten wird auch durch andere P,O-Liganden bestätigt [23]. Auch die sterische Beschaffenheit der Substituenten spielt eine nicht unwesentliche Rolle.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten in einer gereinigten Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre unter strengstem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N₂-gesättigt. THF und Diethylether wurden jeweils frisch über LiAlH₄ destilliert.

trans-Tetracarbonyl-bis[2-(5-methyl-2-furyl)ethyl)diphenylphosphan]chrom(2)

Eine Lösung aus 390 mg (1.52 mmol) nor-C₇H₈Cr(CO)₄ und 448 mg (1.52 mmol) **1** in 40 ml Benzol wird 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand zweimal mit 20 ml n-Hexan gewaschen. Ausbeute 311 mg (55%). Schmp. 124°C. IR (CCl₄): 1893sst cm⁻¹ [ν (C≡O)]. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 2.20 (s; PC₂H₄C₄(CH₃)H₂O), 2.37–3.01 (m; PC₂H₄C₄(CH₃)H₂O), 5.77–5.84 (m; H³ + H⁴), 7.29–7.65 (m; P(C₆H₅)₂). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) (δ in ppm): δ 13.5 (s; PC₂H₄C₄(CH₃)H₂O), 22.9 (s; PCH₂-CH₂C₃(CH₃)H₂O), 32.0 (d, ¹J(PC) 10.1 Hz; PCH₂CH₂C₄(CH₃)H₂O), 105.6 (s; C³), 105.9 (s; C⁴), 128.1–138.9 (m; C-Ph), 150.6 (s; C⁵), 153.4 (d, ³J(PC) 8.1 Hz; C²). ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₂): δ (ppm) 62.0 (s). (Gef.: C, 66.85; H, 4.97; Cr, 8.03; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ⁵²Cr), 752. C₄₂H₃₈CrO₆P₂ ber.: C, 67.02; H, 5.09; Cr, 6.91%; Molmasse 752.7).

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Pentacarbonylphosphanwolfram-Komplexe 4a–e, 6, 7

Eine Lösung von W(CO)₆ in 350 ml THF wird unter intensivem Rühren bei Raumtemperatur 2 h mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Danach tropft man in geringem Unterschuss das entsprechende, in 50 ml THF gelöste Phosphan zu, rührt weitere 14 h bei Raumtemperatur und zieht schliesslich das Solvens im Vakuum vollständig ab. Der braune, meist zähe Rückstand wird in 100–250 ml n-Hexan (im Falle von **4c** in 100 ml n-Pentan) aufgenommen und die Lösung filtriert (P4). Aus dem gelben Filtrat fallen **4a–e** und **6** bei –35°C kristallin, **7** dagegen wachsartig an.

Pentacarbonyl[difurfurylphenylphosphan]wolfram (4a). Einwaage 2.00 g (5.68 mmol) W(CO)₆ und 1.45 g (5.37 mmol) **3a**. Ausbeute 1.72 g (54%). Schmp. 83°C. IR (n-Hexan): 2073m, 1954sst, 1940st cm⁻¹ [ν (C≡O)]. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 3.66 (d, ²J(PH) 6.45 Hz; P(CH₂C₄H₃O)₂), 5.99–6.08 (m; H⁴), 6.24–6.31 (m; H³), 7.28–7.34 (m; H⁵), 7.39–7.63 (m; P(C₆H₅)₂). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 31.2 (d, ¹J(PC) 21.8 Hz; P(CH₂C₄H₃O)₂), 109.8 (d, ³J(PC) 5.8 Hz; C³), 110.8 (d, ⁴J(PC) 2.4 Hz; C⁴), 128.4–135.5 (m; C-Ph), 142.2 (d, ⁴J(PC) 2.8 Hz; C⁵), 148.1 (d, ²J(PC) 5.8 Hz; C²). (Gef.: C, 42.57; H, 2.59; W, 29.71; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ¹⁸⁴W), 594. C₂₁H₁₅O₇PW ber.: C, 42.45; H, 2.54; W, 30.94%; Molmasse, 594.2).

Pentacarbonyl[difurfurylmesitylphosphan]wolfram (4b). Einwaage 2.70 g (7.67 mmol) $W(CO)_6$ und 2.20 g (7.00 mmol) **3b**. Ausbeute 2.80 g (63%). Schmp. 105°C. IR (n-Hexan): 2072m, 1952sst, 1939sst cm^{-1} [$\nu(C\equiv O)$]. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 2.29 (s; 4- CH_3), 2.60 (s; 2,6- CH_3), 3.72 ($^2J(H^A H^B)$ 15.99, $^2J(PH^A)$ 3.16 Hz; $P(CH^A H^B C_4 H_3 O)_2$), 3.93 ($^2J(PH^B)$ 7.70 Hz; $P(CH^A H^B C_4 H_3 O)_2$), 5.85–5.93 (m; H^4), 6.23–6.29 (m; H^3), 6.85–6.89 (m; $PC_6 H_2 (CH_3)_3$), 7.30–7.36 (m; H^5). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 20.6 (s; 4- CH_3), 24.5 (d, $^3J(PC)$ 4.4 Hz; 2,6- CH_3), 31.5 (d, $^1J(PC)$ 22.6 Hz; $P(CH_2 C_4 H_3 O)_2$), 109.3 (d, $^3J(PC)$ 5.2 Hz; C^3), 110.7 (d, $^4J(PC)$ 1.8 Hz; C^4), 131.0–139.8 (m; C-Mes), 142.0 (d, $^4J(PC)$ 2.2 Hz; C^5), 148.8 (d, $^2J(PC)$ 6.9 Hz; C^2). (Gef.: C, 45.54; H, 3.21; W, 27.23; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{184}W), 636. $C_{24}H_{21}O_7PW$ ber.: C, 45.31; H, 3.33; W, 28.90%; Molmasse, 636.3).

Pentacarbonyl[difurfurylmethylphosphan]wolfram (4c). Einwaage 2.11 g (6.00 mmol) $W(CO)_6$ und 1.21 g (5.08 mmol) **3c**. Ausbeute 1.18 g (39%). Schmp. 53°C. IR (n-Hexan): 2073m, 1954st, 1944sst cm^{-1} [$\nu(C\equiv O)$]. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 1.65 (d, $^2J(PH)$ 6.74 Hz; PCH_3), 3.30 (d, $^2J(PH)$ 6.51 Hz; $P(CH_2 C_4 H_3 O)_2$), 6.18–6.27 (m; H^4), 6.33–6.40 (m; H^3), 7.36–7.42 (m; H^5). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 17.4 (d, $^1J(PC)$ 26.0 Hz; PCH_3), 32.3 (d, $^1J(PC)$ 22.2 Hz; $P(CH_2 C_4 H_3 O)_2$), 109.5 (d, $^3J(PC)$ 6.0 Hz; C^3), 110.8 (d, $^4J(PC)$ 2.6 Hz; C^4), 142.3 (d, $^4J(PC)$ 3.2 Hz; C^5), 148.5 (d, $^2J(PC)$ 7.5 Hz; C^2). (Gef.: C, 36.20; H, 2.41; W, 33.28; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{184}W), 532. $C_{16}H_{13}O_7PW$ ber.: C, 36.12; H, 2.46; W, 34.55%; Molmasse, 532.1).

*Pentacarbonyl[*t*-butyldifurfurylphosphan]wolfram (4d)*. Einwaage 2.45 g (7.00 mmol) $W(CO)_6$ und 1.70 g (6.79 mmol) **3d**. Ausbeute 2.10 g (54%). Schmp. 45°C. IR (n-Hexan): 2071m, 1950st, 1941sst cm^{-1} [$\nu(C\equiv O)$]. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 1.17 (d, $^3J(PH)$ 14.40 Hz; $PC(CH_3)_3$), 3.37 ($^2J(H^A H^B)$ 15.07, $^2J(PH^A)$ 5.14 Hz; $P(CH^A H^B C_4 H_3 O)_2$), 3.50 ($^2J(PH^B)$ 7.80 Hz; $P(CH^A H^B C_4 H_3 O)_2$), 6.23–6.39 (m; $H^3 + H^4$), 7.36–7.43 (m; H^5). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 26.5 (d, $^2J(PC)$ 5.4 Hz; $PC(CH_3)_3$), 28.0 (d, $^1J(PC)$ 16.9 Hz; $P(CH_2 C_4 H_3 O)_2$), 32.9 (d, $^1J(PC)$ 16.7 Hz; $PC(CH_3)_3$), 110.0 (d, $^3J(PC)$ 5.8 Hz; C^3), 111.1 (d, $^4J(PC)$ 2.4 Hz; C^4), 141.9 (d, $^4J(PC)$ 2.8 Hz; C^5), 148.9 (d, $^2J(PC)$ 6.0 Hz; C^2). (Gef.: C, 39.98; H, 3.47; W, 33.23; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{184}W), 574. $C_{19}H_{19}O_7PW$ ber.: C, 39.74; H, 3.34; W, 32.02%; Molmasse, 574.2).

Pentacarbonyl[trifurfurylphosphan]wolfram (4e). Einwaage 1.86 g (5.29 mmol) $W(CO)_6$ und 1.34 g (4.89 mmol) **3e**. Ausbeute 2.30 g (79%). Schmp. 80°C. IR (n-Hexan): 2073m, 1954st, 1944sst cm^{-1} [$\nu(C\equiv O)$]. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 3.37 (d, $^2J(PH)$ 6.63 Hz; $P(CH_2 C_4 H_3 O)_3$), 6.24–6.41 (m; $H^3 + H^4$), 7.38–7.44 (m; H^5). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 30.6 (d, $^1J(PC)$ 20.4 Hz; $P(CH_2 C_4 H_3 O)_3$), 110.1 (d, $^3J(PC)$ 6.0 Hz; C^3), 111.0 (d, $^4J(PC)$ 2.4 Hz; C^4), 142.4 (d, $^4J(PC)$ 3.0 Hz; C^5), 148.4 (d, $^2J(PC)$ 6.0 Hz; C^2). (Gef.: C, 40.31; H, 2.71; W, 28.01; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{184}W), 598. $C_{20}H_{15}O_8PW$ ber.: C, 40.16; H, 2.53; W, 30.74%; Molmasse 598.2).

Pentacarbonyl[furfuryldiphenylphosphan]wolfram (6). Einwaage 2.11 g (6.00 mmol) $W(CO)_6$ und 1.50 g (5.63 mmol) **5**. Ausbeute 2.10 g (63%). Schmp. 72°C. IR (n-Hexan): 2074m, 1954sst, 1946sst cm^{-1} [$\nu(C\equiv O)$]. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 3.92 (d, $^2J(PH)$ 7.40 Hz; $PCH_2 C_4 H_3 O$), 5.50–5.59 (m; H^4), 6.11–6.18 (m; H^3), 7.17–7.23 (m; H^5), 7.39–7.60 (m; $P(C_6 H_5)_2$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 33.9 (d, $^1J(PC)$ 23.2 Hz; $PCH_2 C_4 H_3 O$), 109.5 (d, $^3J(PC)$ 6.2 Hz; C^3), 110.6 (d, $^4J(PC)$

2.6 Hz; C⁴), 125.4–136.9 (m; C-Ph), 142.0 (d, ⁴J(PC) 3.2 Hz; C⁵), 147.2 (d, ²J(PC) 3.8 Hz; C²). (Gef.: C, 44.89; H, 2.72; W, 33.34; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ¹⁸⁴W), 590. C₂₂H₁₅O₆PW ber.: C, 44.77; H, 2.56; W, 31.15%; Molmasse, 590.2).

Pentacarbonyl[2-(5-methyl-2-furyl)ethyl)diphenylphosphan]wolfram (7). Einwaage 2.11 g (6.00 mmol) W(CO)₆ und 1.50 g (5.10 mmol) **1**. Ausbeute 3.00 g (95%). IR (n-Hexan): 2073m, 1954st, 1945sst cm⁻¹ [ν(C≡O)]. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 2.21 (s; PC₂H₄C₄(CH₃)H₂O), 2.47–2.90 (m; PC₂H₄C₄(CH₃)H₂O), 5.76–5.86 (m; H³ + H⁴), 7.35–7.66 (m; P(C₆H₅)₂). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 13.4 (s; PC₂H₄C₄(CH₃)H₂O), 23.4 (d, ²J(PC) 3.4 Hz; PCH₂CH₂C₄(CH₃)H₂O), 31.9 (d, ¹J(PC) 25.0 Hz; PCH₂CH₂C₄(CH₃)H₂O), 106.0 (s; C³), 106.1 (s; C⁴), 128.5–136.5 (m; C-Ph), 151.0 (s; C⁵), 152.0 (d, ³J(PC) 16.5 Hz; C²). (Gef.: C, 46.47; H, 2.87; W, 29.11; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ¹⁸⁴W), 618. C₂₄H₁₉O₆PW ber.: C, 46.63; H, 3.10; W, 29.74%; Molmasse, 618.3).

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Tetracarbonylphosphanwolfram-Komplexe 8a–e, 9, 10

Unter Durchleiten von Argon wird eine Lösung von 0.7–1.0 mmol **4a–e**, **6** bzw. **7** in 120 ml Diethylether 0.5 h bei –50°C mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Anschliessend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird bei –50°C in 100–150 ml n-Pentan suspendiert, das überstehende Solvens abfiltriert (D3) und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeuten der gelben bis ockerfarbenen Komplexe lassen sich auf Grund ihrer Temperaturempfindlichkeit nicht exakt bestimmen.

Tetracarbonyl[difurfurylphenylphosphan-P,η²-(C²=C³)]wolfram (8a). Einwaage 500 mg (0.84 mmol) **4a**. Ausbeute ca. 350 mg (74%). IR (Et₂O, –50°C): 2012m, 1892sst, 1834st cm⁻¹ [ν(C≡O)]. (Gef.: C, 42.22; H, 2.96; W, 33.17. C₂₀H₁₅O₆PW ber.: C, 42.43; H, 2.67; W, 32.47%; Molmasse, 566.2).

Tetracarbonyl[difurfurylmesitylphosphan-P,η²-(C²=C³)]wolfram (8b). Einwaage 520 mg (0.82 mmol) **4b**. Ausbeute ca. 320 mg (64%). IR (Et₂O, –50°C): 2009m, 1886sst, 1843st cm⁻¹ [ν(C≡O)]. (Gef.: C, 45.27; H, 3.68; W, 28.89. C₂₃H₂₁O₆PW ber.: C, 45.42; H, 3.48; W, 30.23%; Molmasse, 608.3).

Tetracarbonyl[difurfurylmethylphosphan-P,η²-(C²=C³)]wolfram (8c). Einwaage 640 mg (1.20 mmol) **4c**. Ausbeute ca. 410 mg (68%). ³¹P{¹H}-NMR (Et₂O, –50°C): siehe Tab. 1.

Tetracarbonyl[t-butylidifurfurylphosphan-P,η²-(C²=C³)]wolfram (8d). Einwaage 560 mg (0.98 mmol) **4d**. Ausbeute ca. 350 mg (65%). IR (Et₂O, –50°C): 2007m, 1895sst, 1890sst, 1847st cm⁻¹ [ν(C≡O)]. (Gef.: C, 39.47; H, 3.72; W, 32.03. C₁₈H₁₉O₆PW ber.: C, 39.58; H, 3.51; W, 33.66%; Molmasse, 546.2).

Tetracarbonyl[trifurfurylphosphan-P,η²-(C²=C³)]wolfram (8e). Einwaage 423 mg (0.71 mmol) **4e**. Ausbeute ca. 120 mg (30%). IR (Et₂O, –50°C): 2012m, 1891sst, 1842st cm⁻¹ [ν(C≡O)]. (Gef.: C, 40.24; H, 2.73; W, 32.51. C₁₉H₁₅O₇PW ber.: C, 40.03; H, 2.65; W, 32.25%; Molmasse, 570.2).

Tetracarbonyl[furfuryldiphenylphosphan-P,η²-(C²=C³)]wolfram (9). Einwaage 512 mg (0.87 mmol) **6**. Ausbeute ca. 200 mg (41%). IR (Et₂O, –50°C): 2009m, 1896sst, 1850st cm⁻¹ [ν(C≡O)]. (Gef.: C, 44.83; H, 2.81; W, 31.02. C₂₁H₁₅O₅PW ber.: C, 44.87; H, 2.69; W, 32.70%; Molmasse, 562.2).

Tetracarbonyl[2-(5-methyl-2-furyl)ethyl)diphenylphosphan-P,η²-(C²=C³)]wolfram (10). Einwaage 403 mg (0.65 mmol) **7**. Ausbeute ca. 160 mg (42%). IR (Et₂O,

– 50°C): 2018m, 1902sst, 1876st, 1838m cm^{-1} [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. (Gef.: C, 46.96; H, 3.21; W, 29.79; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{184}W), 590. $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{PW}$ ber.: C, 46.80; H, 3.24; W, 31.15%; Molmasse, 590.2).

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Tetracarbonyldiphosphanwolfram-Komplexe **11**, **12e**

Zu einer bei – 50°C frisch hergestellten Lösung von **10** bzw. **8e** in 120 ml Ether tropft man langsam eine solche aus der äquimolaren Menge $\text{P}(\text{OMe})_3$ bzw. PPh_3 in 100 ml Ether. Anschliessend lässt man innerhalb 6 h auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der betreffende Rückstand in 20 ml n-Hexan bzw. 60 ml n-Pentan aufgenommen und die Lösung filtriert (P4). Nach Entfernen des Solvens und Trocknen der Komplexe im Hochvakuum erhält man analysenreines, wachsartiges **11** bzw. kristallines **12e**.

cis-Tetracarbonyl[trimethoxyphosphan][2-(5-methyl-2-furyl)ethyl-diphenylphosphan]-wolfram (11). Einwaage 548 mg (0.89 mmol) **7** und 110 mg (0.89 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$. Ausbeute 260 mg (41%). IR (n-Hexan): 2029sst, 1940sst, 1920sst, 1912Sch cm^{-1} [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 2.21 (s; $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_4(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{O})$), 2.41–2.78 (m; $\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_4(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{O}$), 3.52 (d, $^3J(\text{PH})$ 11.22 Hz; $\text{P}(\text{OMe})_3$), 5.80 (s; $\text{H}^3 + \text{H}^4$), 7.31–7.63 (m; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 13.5 (s; $\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_4(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{O}$), 23.3 (d, $^2J(\text{PC})$ 2.6 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{O}$), 31.9 (dd, $^1J(\text{PC})$ 19.0, $^3J(\text{PC})$ 1.8 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{O}$), 51.8 (d, $^2J(\text{PC})$ 4.0 Hz; $\text{P}(\text{OMe})_3$), 105.6 (s; C^3), 105.9 (s; C^4), 127.9–137.8 (m; C-Ph), 150.6 (s; C^5), 153.3 (d, $^3J(\text{PC})$ 16.9 Hz; C^2). (Gef.: C, 43.89; H, 4.12; W, 23.98; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{184}W), 714. $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{P}_2\text{W}$ ber.: C, 43.72; H, 3.95; W, 25.74%; Molmasse, 714.3).

cis-Tetracarbonyl[trifurfurylphosphan][triphenylphosphan]wolfram (12e). Einwaage 423 mg (0.71 mmol) **4e** und 185.4 mg (0.71 mmol) PPh_3 . Ausbeute 310 mg (52%). IR (n-Hexan/ CHCl_3): 2022m, 1927st, 1904sst cm^{-1} [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 3.00 (d, $^2J(\text{PH})$ 5.72 Hz; $\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_3$), 6.07–6.14 (m; H^4), 6.28–6.34 (m; H^3), 7.31–7.37 (m; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 7.40–7.46 (m; H^5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 29.9 (dd, $^1J(\text{PC})$ 15.3, $^3J(\text{PC})$ 1.3 Hz; $\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_3$), 109.8 (d, $^3J(\text{PC})$ 5.6 Hz; C^3), 110.0 (d, $^4J(\text{PC})$ 2.0 Hz; C^4), 128.4–137.1 (m; C-Ph), 142.0 (d, $^4J(\text{PC})$ 3.2 Hz; C^5), 149.5 (d, $^2J(\text{PC})$ 5.8 Hz; C^2). (Gef.: C, 53.57; H, 3.81; W, 21.11; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{184}W), 832. $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{P}_2\text{W}$ ber.: C, 53.39; H, 3.63; W, 22.09%; Molmasse, 832.5).

Homologisierungsversuche von Methanol mit den Liganden **1**, **3a–f**, **5**, **15a,c,d**, **16** und den Phosphoniumsalzen **13a,d–f**, **14**

Mischungen aus 50.0 g (1561 mmol) Methanol, 0.97 g (3.90 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 (7.80 mmol) I_2 und der jeweils 7.80 mmol entsprechenden Menge Phosphorverbindung werden im Autoklaven 2 h bei 180°C einem H_2/CO -Anfangsdruck von 200 bar ausgesetzt (vgl. Tab. 2). Nach dem raschen Abkühlen und Abfiltrieren eines eventuell aufgetretenen festen Rückstandes wird das Produktgemisch gaschromatographisch untersucht.

Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte nach einer GC-MS-Untersuchung an Hand der Retentionszeiten. Zur quantitativen Bestimmung diente i-Butanol als interner Standard. Der Methanolumsatz wurde aus der Menge an nicht umgesetztem Methanol, die Selektivitäten aus der Menge an verbrauchtem Methanol

unter Berücksichtigung der Anzahl von Methylgruppen in den einzelnen Molekülen berechnet.

Massen-, IR-, NMR-Spektren, Mikroelementaranalysen, photochemische Reaktionen, Hochdruckreaktionen und Gaschromatographie

Massenspektren: Varian MAT 711 A. IR-Spektren: Beckman IR 12 und Perkin-Elmer 598 Infrared Spectrophotometer mit Datenstation 3600. ^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% Phosphorsäure/Aceton- d_6). Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000. Photoreaktionen: Hg-Hochdrucklampe 5Q 150 Original Hanau. Hochdruckreaktionen: Anlage der Fa. Haage, Autoklav Typ 1220 mit 250 ml Volumen und mechanischer Rührereinrichtung. Gaschromatographie: Fractovap 2400 T von Carlo Erba mit FID und Dünnfilm-Quarz-Kapillarsäule SP 1000, Länge 50 m; Integrator 3390 A der Firma Hewlett Packard.

Dank

Wir danken dem Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT) für finanzielle Unterstützung. Der BASF-Aktiengesellschaft, der Degussa und der Firma Wacker-Chemie GmbH sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 E. Lindner und Ch. Scheytt, Z. Naturforsch., B, 41 (1986) 10.
- 2 R.A. Sheldon, Catalysis by Metal Complexes, Chemicals from Synthesis Gas, S. 149, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Boston, Lancaster 1983.
- 3 I. Wender, Catal. Rev. -Sci. Eng., 26 (1984) 303.
- 4 D.L. King und J.H. Grate, Chemtech, (1985) 244.
- 5 M. Röper, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, 37 (1984) 506.
- 6 D. Forster, Adv. Organomet. Chem., 17 (1979) 255.
- 7 H. Loevenich und M. Röper, C₁ Mol. Chem., 1 (1984) 155.
- 8 B.K. Warren und B.D. Dombek, J. Catal., 79 (1983) 334.
- 9 J. Korff und K.-H. Keim in C₁-Chemie, Expertengespräch und Statusseminar, veranstaltet von der Projektleitung Rohstofforschung, KFA Jülich GmbH, Im Auftrag des BMFT, (1982) 1; M. Röper und H. Loevenich, *ibid.*, (1982) 11; H. Bahrmann und W. Lipps, *ibid.*, (1982) 27.
- 10 B.D. Dombek, Adv. Catal., 32 (1983) 325.
- 11 Ruhrchemie Aktiengesellschaft (Erf. W. Lipps, H. Bahrmann, B. Cornils und W. Konkol), D.O. 3330507 (10.04.85); C. A. 102 (1985) 220428k.
- 12 E. Lindner, H. Rauleder, Ch. Scheytt, H.A. Mayer, W. Hiller, R. Fawzi und P. Wegner, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 632.
- 13 E. Lindner, H. Rauleder und P. Wegner, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1224.
- 14 W. Strohmeier und F.-J. Müller, Chem. Ber., 102 (1969) 3608.
- 15 S.O. Grim, D.A. Wheatland und W. McFarlane, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 5573.
- 16 J. Ellermann und H. Gäbelein, Z. Anorg. Allg. Chem., 449 (1979) 61.
- 17 W. Peters und G. Hägele, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 96.
- 18 P.E. Garrou, Chem. Rev., 81 (1981) 229.
- 19 M. Onishi, T. Ito und K. Hiraki, J. Organomet. Chem., 209 (1981) 123.
- 20 J. Hagen, Chemiker-Ztg., 109 (1985) 63; *ibid.*, 109 (1985) 203.
- 21 E.G. Finer und R.K. Harris in J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe (Hrsg.), Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 6, S. 61, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney und Braunschweig 1971.
- 22 L. Horner und J. Röder, Phosphorus, 6 (1976) 147.
- 23 E. Lindner, H.A. Mayer und S. Meyer, unveröffentlichte Ergebnisse.