

Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolcarbonylierung

XVII *. Dioxanylmethyldiorganylphosphane als Steuerliganden bei der Methanol(hydro)carbonylierung zu Acetaldehyd und Essigsäure

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 27. Januar 1988)

Abstract

The (ether-phosphane) ligands $R_2PCH_2(1,4\text{-diox})$ (**1a–c**) ($R = Ph$ (**a**), Mes (**b**), Cy (**c**); diox = dioxane residue) and $Ph_2PCH_2(1,3\text{-diox})$ (**2a**) are obtained from the corresponding phosphides $LiPR_2$ and 2-chloromethyl-1,4-dioxane and -1,3-dioxane, respectively, at $-40^\circ C$ in ether. High pressure experiments can provide useful information on conversion and selectivity in the (hydro)carbonylation of methanol, if parameters like educt/catalyst ratio, effect of substituents of the ligands **1a–c**, **2a**, directed application of cobalt complexes, and composition of catalyst and synthesis gas are varied. The possibility that there is a cobalt-catalyzed (hydro)carbonylation of methanol to acetaldehyde and acetic acid cycle is explored.

Zusammenfassung

Die (Ether-Phosphan)-Liganden $R_2PCH_2(1,4\text{-diox})$ (**1a–c**) ($R = Ph$ (**a**), Mes (**b**), Cy (**c**); diox = Dioxanrest) und $Ph_2PCH_2(1,3\text{-diox})$ (**2a**) erhält man aus den entsprechenden Phosphiden $LiPR_2$ und 2-Chlormethyl-1,4-dioxan bzw. -1,3-dioxan bei $-40^\circ C$ in Ether. Hochdruckversuche geben Aufschluss, welche Auswirkungen auf Umsatz und Selektivität bei der Methanol(hydro)carbonylierung zu Acetaldehyd und Essigsäure zu erwarten sind, wenn Parameter wie Edukt/Katalysator-Verhältnis, Substituenteneinfluss der Liganden **1a–c**, **2a**, gezielter Einsatz von Cobaltkomplexen sowie Katalysator- und Synthesegaszusammensetzung variiert werden. Ein möglicher Kreislauf der cobaltkatalysierten Methanol(hydro)carbonylierung zu Acetaldehyd und Essigsäure wird diskutiert.

* Für XVI. Mitteilung siehe Lit. 1.

Einleitung

Bei der homogenkatalytischen Methanol(hydro)carbonylierung zu sauerstoffhaltigen C₂-Kohlenwasserstoffen konnten in jüngster Zeit erhebliche Fortschritte erzielt werden. Diese beruhen auf der Entwicklung neuartiger, speziell konzipierter P,O-Liganden, welche die oben genannte Reaktion zu gewünschten Zielprodukten steuern [2,3]. Sie enthalten neben Phosphor, der den festen Kontakt zum Koordinationszentrum herstellt, in kettenförmige oder cyclische Etherreste eingebaute Sauerstoffdonatoren, die mit dem Katalysatormetall nur schwache, reversibel lösbare Bindungen ausbilden. Dadurch stehen während des Katalysezyclus ständig freie Koordinationsstellen zur Verfügung, ohne dass die Sauerstoffdonatoren vom Komplexrumpf abgetrennt werden. Ein weiterer Vorteil der P,O-Liganden liegt in der von ihnen bewirkten Erhöhung der Elektronendichte am Zentralatom; damit wird die oxidative Addition des Edukts ebenso erleichtert wie die reduktive Eliminierung des Produkts. Phosphane mit cyclischen Etherresten haben ausserdem den Vorteil, dass sie die erforderlichen Reaktionsbedingungen unzersetzt überstehen [4] und damit zu hohen Standzeiten des Katalysatorsystems beitragen. In vorliegender Arbeit werden dioxanhaltige Phosphanliganden vorgestellt und ihr Einfluss in Abhängigkeit verschiedener Parameter (Synthesegasverhältnis, Reaktionszeit und Edukt/Katalysator-Verhältnis) bei der cobaltkatalysierten Methanol(hydro)carbonylierung zu Acetaldehyd und Essigsäure untersucht.

Resultate und Diskussion

Die potentiell zweizähligen P,O-Liganden **1a-c** und **2a** erhält man gemäss Gl. 1 und Gl. 2 durch Umsetzung von 2-Chlormethyl-1,4-dioxan bzw. -1,3-dioxan mit den entsprechenden Lithiumphosphiden R₂PLi unterhalb -40 °C in Ether. Es handelt sich um farblose, in gängigen organischen Solventien leicht lösliche und, mit Ausnahme von **2a**, weitgehend hydrolysestabile Substanzen. **1a, b** und **2a** sind wenig luftempfindlich; erst bei längerem Einleiten von Luftsauerstoff in eine n-Hexanlösung von **1a** entsteht das Oxid Ph₂P(O)CH₂C₄H₇O₂ (**3a**). Die Verbindun-

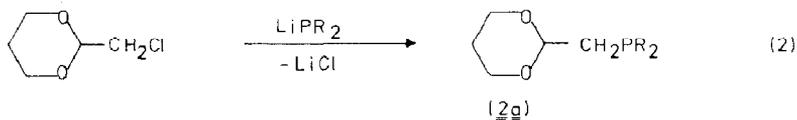
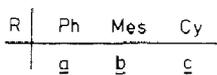
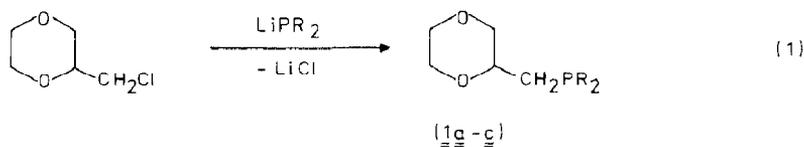


Tabelle 1

³¹P{¹H}-NMR-Daten und antisymmetrische C₂O-Schwingungen (cm⁻¹) in den IR-Spektren von 1–4

Verbindung	δ (ppm)	ν _{as} (C ₂ O) ^f
1a	-22.6 ^{a,b}	1121sst
1b	-28.9 ^{a,b}	1123sst
1c	-12.8 ^{a,b}	1121sst
2a	-23.3 ^{a,b}	1145sst
3a	33.2 ^{c,b} und 23.4 ^{b,e,d}	1125sst
4a	23.1 ^{c,b}	1130sst

^a In THF. ^b Ext. Standard 85% Phosphorsäure/D₂O. ^c In MeOH. ^d In n-Hexan. ^e Bei -40 °C. ^f In KBr.

gen **1a–c** und **2a**, deren Charakterisierung durch MS-, IR- und NMR-Spektren erfolgte (vgl. Tab. 1), sind thermisch bemerkenswert belastbar, eine Eigenschaft, die für ihren Einsatz als Katalysatorkomponente bei Hochdrucksynthesen sehr wichtig ist.

Hochdruckversuche

Bei der Methanol(hydro)carbonylierung zu Essigsäure, Acetaldehyd und Ethanol nehmen mehrere Faktoren entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf [5,6]. Einige Katalysatorgemische ergeben zwar Umsätze von 80–90%, die Selektivitäten lassen jedoch häufig zu wünschen übrig. Als Nebenprodukte fallen Acetale, Ester, Ketone und Ether an [7,8], oder bei Fehlen geeigneter Liganden Hydrierprodukte.

Voraussetzung zur Optimierung von Selektivität *und* Umsatz sind katalytisch aktive Übergangsmetalle (Cobalt oder Rhodium), Steuerliganden (meist Phosphane) und Aktivatoren (Iod oder Iodverbindungen). Ausserdem stellt sich der Zusatz einer bestimmten Menge Lösungsmittel (THF, Dioxan) als vorteilhaft heraus [9,10]. Ein wichtiger Parameter ist die Synthesegaszusammensetzung; in der Regel führt ein Überschuss an Kohlenmonoxid zur verstärkten Bildung von Acetalen und Essigsäure [11]. Aus Methanolhydrocarbonylierungsversuchen zu Acetaldehyd geht hervor, dass (Ether-Phosphan)-Liganden, insbesondere solche mit Dioxan wie **1a**, infolge ihrer Temperaturbeständigkeit und geringen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit überdurchschnittliche Ergebnisse bezüglich der Selektivität liefern. Als eine weitere Katalysatorkomponente hat sich Cobalt(II)iodid dem Cobalt(II)acetat als überlegen erwiesen, da es die Induktionsphase der Reaktion herabsetzt [12]. Da CoI₂ auch gleichzeitig den Aktivator enthält, konnte das anfänglich recht komplexe Katalysatorgemisch [13–15] auf zwei Bestandteile reduziert werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Hochdruckversuche sollen Aufschluss darüber geben, welche Auswirkungen auf Umsatz und Selektivität zu erwarten sind, wenn Parameter wie Edukt/Katalysator-Verhältnis, Substituenteneinfluss von P,O-Liganden, gezielter Einsatz von Cobaltkomplexen sowie Katalysator- und Synthesegaszusammensetzung zum Tragen kommen. Bei den einzelnen Versuchsreihen wurde der Anfangsdruck bei Raumtemperatur stets auf 200 bar eingestellt und die Temperatur bis zum Einsetzen der exothermen Reaktion erhöht.

Für die Synthese von Acetaldehyd und Essigsäure bewährt sich vor allem ein 1/1- bzw. 1/0-Gemisch von Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Umsatz und Selektivität

Tabelle 2

Methanolhydrocarbonylierung zu Acetaldehyd mit CoI_2 und **1a**. Variation Methanol/Katalysator-Verhältnis (Synthesegasdruck bei Raumtemperatur 200 bar, H_2/CO -Verhältnis = 1/1)

Vers.	M/K ^a	Umsatz (%)	Selektivitäten (%)					D ^c (bar)	T ^d (°C)	t ^e (min)	TN ^f (h ⁻¹)		
			Me ₂ O	AcH	Acetal ^b	MeOAc	EtOAc					EtOH	AcOH
80	400	47.77	0.51	26.22	24.72	5.95	0	4.88	1.29	102.90	139.84	11	273
81	400	55.44	0.56	57.44	10.29	7.57	0.77	7.21	1.42	63.77	175.83	21	239
82	400	70.35	0.50	72.61	4.88	8.20	0.95	7.29	2.46	42.26	185.93	20	236
90	800	37.29	0.62	40.34	32.51	4.44	0	2.26	0.40	98.20	150.25	22	328
91	800	58.18	0.78	75.41	14.03	4.73	2.48	0	0	37.17	177.90	22	479
92	800	67.89	0.56	72.08	10.86	5.56	0.40	5.41	1.20	8.22	190.99	22	356
100	1600	57.65	0.71	56.90	21.44	5.34	1.18	0	0	62.60	164.52	23	1369
101	1600	68.96	0.58	76.46	13.45	6.45	0.22	3.37	1.01	24.26	178.20	21	1150
102	1600	69.37	0.36	40.97	3.74	4.40	0.19	4.06	0.77	52.82	169.87	22	988
110	3200	45.71	0.32	10.02	17.05	1.45		0.70		42.65	179.98	23	382
111	3200	46.59	0.89	48.91	30.42	5.19		4.08		40.69	169.28	23	951
112	3200	51.57	0.89	53.48	19.36	5.17	0.27	5.33	0.45	17.22	189.80	24	756
120	6400	12.18	4.58	11.59	51.22	1.13	1.74			15.26	192.47	22	246
121	6400	36.50	1.44	18.06	28.52	1.94	0.68	1.96		23.87	174.04	17	649
122	6400	39.55	1.75	35.03	38.18	4.41	0.57	5.17		18.39	174.04	12	1043
b30	400 ^g	38.16	1.23	5.85	17.50	1.32	1.07	2.32	0.18	46.17	157.38	21	26
b31	400 ^g	37.50	2.11	11.23	19.46	1.83	0.04	3.04	0.29	9.39	190.69	23	23

^a Methanol/Katalysator-Verhältnis. ^b Acetaldehyddimethylacetal. ^c Druckdifferenz bei Raumtemperatur (Beginn/Ende). ^d Temperatur bei Druckabfallbeginn. ^e Reaktionszeit. ^f Turnovernumber: mol AcH pro mol Katalysator pro h. ^g CoI_2 ohne Ligand.

tivität sind von dem durch die Grösse des Autoklaven vorgegebenen Volumen abhängig. Ausserdem fällt der Gesamtdruck, sobald die Reaktion einsetzt, ab, sofern gasförmige Produkte wie niedrige Ether, Methan und Kohlendioxid nur in unbedeutenden Mengen entstehen [7]. Um bereits abreagiertes Synthesegas nachzuliefern, wurde dieses nach Abkühlen des Autoklaven auf Raumtemperatur wiederholt aufgepresst. Auf diese Weise ergab sich die Möglichkeit der Probenentnahme und der gaschromatographischen Analyse der Produkte.

Zunächst wurde in speziellen Versuchsreihen das Methanol/Katalysator- (CoI_2 und **1a**) Verhältnis (M/K) im Bereich von 400–6400 variiert (vgl. Tab. 2). Man beobachtet ein schrittweises Ansteigen des Methanolumsatzes und der Selektivität zu Acetaldehyd. Auch bei geringerer Konzentration bleibt die Wirksamkeit des Katalysators nahezu erhalten. Das Absinken der Acetaldehydselektivität bei den Versuchen 92 und 102 ist auf keine Aktivitätsverminderung des Katalysators zurückzuführen (vgl. Tab. 3 und dortige Diskussion). Der Effekt tritt immer dann auf, wenn der Methanolumsatz einen Grenzwert von ca. 70% überschreitet. Von hier ab überwiegt Nebenproduktbildung (Ether, Methan, Kohlendioxid).

Bei einem Vergleich der M/K-Relationen fällt auf, dass mit abnehmender Katalysatorkonzentration der Druckabfall pro Reaktionszeit und damit die Synthesegasaufnahme nachlässt und die Reaktion erst bei höherer Temperatur einsetzt. Auffallend ist bei Versuch 80 (vgl. Tab. 2) sowohl der grosse Druckabfall von 103 bar in nur 11 min als auch die von allen Versuchen niedrigste Starttemperatur von 140°C .

Die Wirksamkeit des Steuerliganden **1a** ergibt sich aus den Versuchen b30 und b31. Verzichtet man auf Ligandenzusatz, arbeitet jedoch unter sonst identischen Bedingungen, so fällt der Umsatz merklich und die Selektivität zu Acetaldehyd ganz erheblich ab und übersteigt kaum die 10%-Grenze, selbst bei einem M/K-Verhältnis von 400 (vgl. Tab. 2).

In der Startphase der Methanolhydrocarbonylierung zu Acetaldehyd beobachtet man die Bildung von Acetaldehyddimethylacetal in Selektivitäten bis zu 50%. Mit steigendem Umsatz verringert sich jedoch der Acetalanteil zugunsten von Acetaldehyd. In Umkehrung des Bildungsprozesses zerfällt das Acetal in Acetaldehyd und Methanol. Letzteres steht dann für eine weitere Hydrocarbonylierung zur Verfügung. Als nennenswerte Nebenprodukte treten bei allen M/K-Werten Methylacetat und Ethanol in Selektivitäten bis zu 8% auf.

Aus CoI_2 und **1a** bestehende Katalysatormischungen lassen sich nach Abdestillieren der Reaktionsprodukte und nochmaliger Zugabe der ursprünglichen Methanolmenge (1.56 mol) mehrfach verwenden (vgl. Tab. 3). Für diesbezügliche Untersuchungen dienten die Katalysatorrückstände der Versuchsreihen 80 und 100 (vgl. Tab. 2). Obwohl das M/K-Verhältnis durch Probenentnahme nicht mehr ganz 400 entspricht, wurde durch konsekutive Synthesegaszugabe bei einem Umsatz von 57% immerhin noch eine Acetaldehydselektivität von 64% erreicht. Zumindest beim ersten Aufpressen von Synthesegas bleibt damit die Aktivität des Katalysators fast vollständig erhalten. Erst bei dessen drei- bzw. viermaligen Einsatz steigt die Acetaldehydselektivität nur noch auf ca. 40%. Zu weniger günstigen Ergebnissen führt die Wiederverwendung des Katalysatormischungen aus der Versuchsreihe mit $\text{M/K} = 1600$. Bei Umsätzen knapp unter 80% beträgt die Acetaldehydselektivität bestenfalls 32%. Gaschromatographisch lässt sich hier auch das Halbacetal von Acetaldehyd nachweisen.

(Fortsetzung s. S. 82)

Tabelle 3

Wiederholte Methanolzugabe zum Katalysatorrückstand der Methanolhydrocarboxylierung zu Acetaldehyd (Synthesegasdruck bei Raumtemperatur 200 bar, H₂/CO-Verhältnis = 1/1)

Vers.	M/K ^a	Umsatz (%)	Selektivitäten (%)					D ^c (bar)	T ^d (°C)	t ^e (min)	TN ^f (h ⁻¹)
			Me ₂ O	AcH	Acetal ^b	MeOAc	EtOAc				
140	400(2) ^g	48.89	0.42	27.25	22.14	4.85	3.27	65.34	156.20	23	139
141	400(2)	57.29	0.58	64.37	12.23	7.12	0.45	50.08	168.68	22	197
142	400(2)	63.62	0.56	54.98	7.27	7.27	0.44	44.99	174.04	20	129
150	400(3)	49.53	0.50	24.15	25.48	6.48		68.25	162.44	22	130
151	400(3)	50.57	2.97	21.85	12.61	5.98		-3.52	197.23	24	58
160	400(4)	39.36	0.50	13.20	25.90	7.29		40.30	155.01	23	
161	400(4)	54.42	0.48	23.71	22.85	6.78		16.82	121.40	45	
162	400(4)	64.90	0.41	39.73	9.00	5.22		39.91	173.44	29	
170	1600(2)	41.94	0.51	19.19	28.36	4.65		54.78	165.71	22	351
171	1600(2)	65.00	0.38	31.62	15.46	4.31	0.13	38.34	165.41	18	493
172	1600(2)	56.45	0.50	21.38	6.31	5.08	0.18	17.83	177.61	23	184
180 ^h	1600(3)	28.96	0.69	13.48	35.05	6.83		39.91	167.50	20	187
181	1600(3)	57.04	0.33	21.16	14.31	3.79		30.91	160.95	3	504
182	1600(3)	70.98	0.38	21.34	10.70	4.34	0.19	31.69	170.47	15	383
183	1600(3)	77.73	0.25	23.73	7.14	3.78	0.28	14.09	167.50	10	369

^a Methanol/Katalysator-Verhältnis. ^b Acetaldehyddimethylacetal. ^c Druckdifferenz bei Raumtemperatur (Beginn/Ende). ^d Temperatur bei Druckabfallbeginn. ^e Reaktionszeit. ^f Turnovernumber: mol AcH pro mol Katalysator pro h. ^g in Klammern *n*-te Zuführung von MeOH. ^h CO/H₂ = 1/0.8.

Tabelle 4

Methanolhydrocarbonylierung zu Acetaldehyd mit CoI_2 und den Liganden **1b**, **c** und **2a** ($\text{M}/\text{K}^a = 400$, Synthesegasdruck bei Raumtemperatur 200 bar, H_2/CO -Verhältnis = 1/1)

Vers.	Lig.	Umsatz (%)	Selektivitäten (%)			D ^c (bar)					T ^d (°C)	t ^e (min)	TN ^f (h ⁻¹)
			Me ₂ O	AcH	Acetal ^b	MeOAc	EtOAc	EtOH	AcOH				
50	1b	39.02	20.85	31.00	5.05	2.81	7.59	1.51	77.47	159.47	52	38	
51	1b	52.44	36.00	13.99	4.94	0.23	7.59	1.51	44.99	174.93	50	44	
52	1b	52.89	41.85	19.99	8.77	5.19			19.56	176.12	34	39	
60	1c	32.89	41.23	24.98	4.48	7.75			47.73	163.03	8	407	
61	1c	45.80	27.48	5.72	6.63	14.54	2.83	23.48	23.48	186.82	22	101	
62	1c	50.91	24.75	4.29	4.98	10.87	1.55	5.48	5.48	193.96	27	53	
63	1c	51.73	14.80	2.05	5.61	11.00	2.22	-1.57	-1.57	186.23	22	23	
70	2a	41.03	0.62	8.38	12.50	2.16	1.77	63.77	63.77	152.33	21	39	
71	2a	44.27	8.79	38.97	26.37	8.58	3.39	24.26	24.26	190.99	24	92	
72	2a	46.51	12.17	18.02	9.81	6.25	1.93	4.00	4.00	192.18	22	30	

^a Methanol/Katalysator-Verhältnis. ^b Acetaldehyddimethylacetal. ^c Druckdifferenz bei Raumtemperatur (Beginn/Ende). ^d Temperatur bei Druckabfallbeginn. ^e Reaktionszeit. ^f Turnovernumber: mol AcH pro mol Katalysator pro h.

Die Aktivität des bei der Hydrocarbonylierung von Methanol zu Acetaldehyd eingesetzten Katalysators ist nicht nur abhängig von den basischen Eigenschaften der Steuerliganden, sondern auch von deren sterischem Anspruch. Dieser macht sich besonders bei der Verwendung der Ether-Phosphane **1b** und **1c** bemerkbar. Günstig sollte sich auswirken, dass sie mit ihren Mesityl- und Cyclohexylresten einen deutlich grösseren +I-Effekt ausüben als die Phenylsubstituenten in **1a**. **2a** unterscheidet sich von **1a** nur durch seinen 1,3-Dioxanrest, so dass beide Liganden bezüglich Basizität und Raumerfüllung ähnlich sind.

In mehreren Versuchsreihen kann indessen keiner der hier verwendeten Liganden **1b**, **c** und **2a** an die mit **1a** erzielten Methanolumsätze und Acetaldehydselektivitäten heran (vgl. Tab. 4). Sie lassen sich zwar beim drei- bzw. viermaligen Nachpressen von Synthesegas bis auf ca. 53 bzw. 42% verbessern, die Reaktion setzt jedoch erst bei relativ hoher Temperatur ein und der Druckabfall pro Reaktionszeit überschreitet nicht die Grenze von 78 bar. Beim dritten Nachpressen beobachtet man im Falle von **1c** sogar eine leichte Druckerhöhung infolge Bildung von CH₄ und CO₂. Erst bei doppelt so langen Reaktionszeiten können die Werte von **1b** mit denen von **1a** verglichen werden.

Bei **1c** stellt man schon nach 8 min einen Umsatz von 33% und eine Acetaldehydselektivität von 25% fest, beim weiteren Aufpressen sinkt letztere jedoch schrittweise auf 15% ab. Auffallend hoch ist aber der Ethanolanteil bei **1b**, **c**.

Die höhere Basizität von **1b**, **c** sollte eigentlich den Reaktionsverlauf in positivem Sinne beeinflussen, da höhere Elektronendichte des Zentralatoms die oxidative Addition von Methyljodid erleichtert. Die im Vergleich zu **1a** durchweg schlechteren Ergebnisse führen wir auf die sterische Beschaffenheit von **1b** zurück, die den im Katalysezyklus notwendigen Auf- und Zuklappmechanismus behindert, und auf die Instabilität von **1c** und **2a**. Während **1c** sehr oxidationsempfindlich ist, unterliegt **2a** bei den Reaktionsbedingungen einer sauren Hydrolyse im Dioxanteil der Liganden [16,17].

In einer kürzlich erschienenen Arbeit [2] wurden Iodo-(Ether-Phosphan)-Komplexe des Typs I₂Co(P ~ O)₂ als Präkatalysatoren bei der Methanolhydrocarbonylierung zu Acetaldehyd vermutet. Diese lassen sich unter reduzierenden Bedingungen im Autoklaven durch den anwesenden Wasserstoff zu den Cobalt(I)-Spezies ICo($\overline{\text{P O}}$)(P ~ O) umwandeln. Beide Verbindungstypen sind als Modellverbindungen charakterisiert [2]. Bei CO-Einwirkung reagiert ICo($\overline{\text{P O}}$)(P ~ O) unter Öffnung einer Co-O-Bindung zu ICo(CO)₂(P ~ O)₂ [2]. Es ist nicht auszuschliessen, dass auch diese Verbindung im Katalysekreislauf eine Rolle spielt. In weiteren Versuchen wurde deshalb das Verhalten von I₂Co(**1a**)₂ und ICo(CO)₂(**1a**)₂ geprüft.

Im Prinzip verhalten sich beide Cobaltkomplexe, insbesondere bezüglich der erzielten Acetaldehydselektivitäten, genauso wie die als 1/2-Gemische verwendeten Komponenten CoI₂ und P,O-Ligand. Allerdings beobachtet man eine längere Induktionsphase entsprechend einer etwa dreifachen Reaktionszeit, um zum gleichen Ergebnis wie bei den Einzelkomponenten zu gelangen. Dies weist daraufhin, dass die Bildung der katalytisch aktiven Spezies bei Verwendung definierter Komplexe mehr Zeit in Anspruch nimmt als beim Einsatz von Cobalt(II)iodid und P,O-Ligand. Bei einem M/K-Verhältnis von 400 steigt der Umsatz im Verlauf von mehr als 2 h auf 88%, nach Durchlaufen eines Maximums sinkt die Acetaldehydselektivität auf etwa 28% ab (vgl. Tab. 5). Um herauszufinden, ab welchem Zeitpunkt die Acetaldehydselektivität bei noch steigendem Umsatz abfällt, wurden Versuche mit

Tabelle 5

Methanolhydrocarboxylierung zu Acetaldehyd mit I_2CoL_2 ^a und $ICo(CO)_2L_2$ ^b (L = 1a) (Synthesegasdruck bei Raumtemperatur 200 bar, H_2/CO -Verhältnis = 1/1)

Vers.	M/K ^c	Umsatz (%)	Selektivitäten (%)				MeOAc	EtOAc	EtOH	AcOH	D ^e (bar)	T/ ^f (°C)	t ^g (min)	TN ^h (h ⁻¹)
			AcH	Acetal ^d	EtOH	AcOH								
10	400	59.05	20.87	9.60	0.10	4.45	0.10	7.80	0.70	128.72	149.65	150	18	
11	400	77.07	40.38	2.67	0.87	6.06	0.87	12.52	2.92	99.38	158.57	113	28	
12	400	88.41	27.61	0.79	1.38	3.76	1.38	13.19	4.10	48.12	173.44	121	15	
20	800	42.07	17.19	24.78	0.01	3.27	0.01	3.00	0.07	58.30	168.98	23	151	
21	800	41.89	35.63	42.62	0.03	4.91	0.03	7.94	0.51	17.22	180.88	19	170	
22	800	60.46	31.38	13.90	0.05	3.23	0.05	7.16		18.39	180.28	19	149	
23	800	63.26	34.18	10.12	0.08	3.15	0.08	8.31	0.38	8.22	187.42	21	127	
24	800	67.08	31.30	8.29	0.11	2.85	0.11	8.77		3.91	163.93	75	64	
30	800	62.80	40.50	10.93	0.21	3.98	0.21	8.22		66.12	194.62	65	188	
31	800	75.31	60.11	5.09	1.21	5.07	1.21	9.58	0.27	53.99	177.31	57	178	
190	800	10.44	22.69	62.90	6.38	6.38		2.23		10.17	181.77	23		
191	800	14.88	26.04	63.07	5.82	5.82		8.09		7.43	182.07	37		
192	800	18.28	34.91	52.38	6.04	6.04		16.90		5.82	194.56	98		
200	800	11.82	17.48	55.34	4.47	4.47		12.99						
201	800	14.56	24.98	60.09	6.49	6.49		11.21						
202	800	19.58	26.44	61.18	8.70	8.70		11.22						

^a Vers. 10–31. ^b Vers. 190–200. ^c Methanol/Katalysator-Verhältnis. ^d Acetaldehyddimethylacetal. ^e Druckdifferenz bei Raumtemperatur (Beginn/Ende). ^f Temperatur bei Druckabfallbeginn. ^g Reaktionszeit. ^h Turnovernumber: mol AcH pro mol Katalysator pro h. ⁱ Mit KI-Zusatz ($Co/KI = 1/1$).

Tabelle 6

Vergleichende Versuche zur Methanolhydrocarboxylierung zu Acetaldehyd unter Einsatz mehrerer Katalysatorkomponenten ($M/K^a = 400$, Synthesegasdruck bei Raumtemperatur 200 bar, H_2/CO -Verhältnis = 1/1)

Vers.	Umsatz (%)	Selektivitäten (%)				Acetal ^b	MeOAc	EtOAc	EtOH	AcOH	D^c (bar)	T^d (°C)	t^e (min)	TN/ ^f (h^{-1})
		Me ₂ O	AcH	AcH	MeOAc									
b10 ^g	39.11		10.61	2.39	2.39	0.35	9.55	10.57	2.87	50.08	183.85	7	142	
b11 ^g	38.58		8.69	4.97	8.04					37.17	176.71	49	14	
b20 ^h	13.95		16.29	43.55	17.70		12.39			66.90	152.92	51	11	
b21 ^h	30.66		16.50	11.18	11.74	7.04	5.78			43.04	185.04	51	12	
b30 ⁱ	38.16	1.23	5.85	17.50	1.32	1.07	2.32	0.18		46.17	157.38	21	26	
b31 ⁱ	37.50	2.11	11.23	19.46	1.83	0.04	3.04	0.29		9.39	190.69	23	13	
b40 ^k	2.13	1.76	7.49	64.24	2.50		13.16			2.74	189.50	21	2	
b41 ^k	6.02	0.84	2.23	26.34	1.00		9.71				179.00	15	1	
b50 ^l	3.28		3.36	51.32	1.75		2.81			0	171.36	13	2	
b51 ^l	14.74	0.10	1.75	12.71	0.29	0.09	0.84			0	182.00	19	2	
b60 ^m	54.77	0.22	6.73	17.07	3.01	0.03	1.60	0.55		62.99	155.01	21	42	
b61 ^m	66.67	0.19	10.48	10.79	2.55	0.10	2.92	0.60		32.08	182.36	21	40	
b62 ^m	58.95	0.02	12.76	6.54	2.86	0.16	4.38	1.06		1.17	178.50	16	31	
b63 ^m	51.37	0.32	9.71	4.42	4.14	0.14	5.86	0.74		0	179.39	30	14	

^a Methanol/Katalysator-Verhältnis. ^b Acetaldehyddimethylacetal. ^c Druckdifferenz bei Raumtemperatur (Beginn/Ende). ^d Temperatur bei Druckabfallbeginn. ^e Reaktionszeit. ^f Turnovernummer: mol AcH pro mol Katalysator pro h. ^g $Ph_3P/1,4$ -Dioxan/ $CoI_2 = 2/2/1$. ^h $1,4$ -Dioxan/ $CoI_2 = 2/1$. ⁱ CoI_2 . ^k $1a/Co_2(CO)_8 = 2/0.5$. ^l $1a/KI/Co_2(CO)_8 = 2/2/0.5$. ^m $4a/Co_2(CO)_8 = 2/0.5$.

M/K = 800 bei kurzen Reaktionszeiten durchgeführt. Nach 82 min und dreimaligem Aufpressen von Synthesegas ergibt sich eine maximale Selektivität von ca. 34% bei noch geringer Umsatzerhöhung. Längere Versuchszeiten führen zu keiner nennenswerten Verbesserung der Ergebnisse.

Unter dem häufigen Nachpressen von Synthesegas, das jeweils mit einer Abkühl- und Aufheizphase des Reaktionsgemisches verbunden ist, leidet offensichtlich das Katalysatorsystem. Versuche 30 und 31 bestätigen diesen Befund. Legt man unter sonst gleichen Bedingungen die bei den Versuchen 20–24 angegebenen Reaktionszeiten zugrunde, so zeigt sich ein optimaler Verlauf von Methanolumsatz und Acetaldehydselektivität, die sich beim Nachpressen von Synthesegas annähernd auf Werte steigern lassen, wie sie in Tab. 2 beschrieben sind.

Auffallend bei Verwendung von Cobalt(II)-Komplexen ist die vermehrte Ethanolbildung bei längeren Reaktionszeiten. Alle anderen Nebenprodukte erreichen maximal 5%. Vergleicht man die Starttemperaturen innerhalb der Versuchsreihen, so erfordert auch hier jeder Neubeginn durch Synthesegasnachpressen eine höhere Temperatur. Versuch 24 fällt jedoch mit einer niedrigeren Temperatur aus der Reihe. Die nur geringfügige Druckabnahme deutet daraufhin, dass die kritische Umsatzgrenze erreicht ist (vgl. Tab. 2).

Nur schwer in Einklang zu bringen sind die in Tab. 2–5 zusammengefassten Ergebnisse der cobaltkatalysierten Hydrocarboxylierung von Methanol zu Acetaldehyd mit denjenigen in der Literatur, da Methanolumsatz und Produktselektivität nach unterschiedlichen Methoden berechnet und die Versuche unter anderen Bedingungen durchgeführt wurden [17]. Um die Wirksamkeit von (Etherphosphan)-Liganden bei der Methanolhydrocarboxylierung mit anderen Katalysatorsystemen vergleichen zu können, waren Druckversuche mit den in Tabelle 6 angegebenen Parametern erforderlich.

Ein Gemisch aus Triphenylphosphan und 1,4-Dioxan kommt **1a** in seiner Zusammensetzung am nächsten; damit ist der Lösungsmittelleffekt [9] berücksichtigt, allerdings fehlt der Chelateffekt [1,2]. Bei einem Umsatz von 39% überschreitet die Acetaldehydselektivität nicht die 11%-Grenze. Bemerkenswerterweise haben sich schon kurz nach Beginn der Reaktion erhebliche Mengen Ethanol gebildet. Nachlieferung von weiterem Synthesegas und längere Reaktionszeit führen zu mehreren Nebenprodukten. Neben Acetaldehyd und dessen Dimethylacetal liefert das gleiche Katalysatorgemisch ohne Triphenylphosphan auch Ethanol und Methylacetat. Der Umsatz stagniert jedoch selbst nach 2 h bei 30%.

Verwendet man im Vergleich zu den beiden vorhergehenden Versuchsreihen nur noch Cobalt(II)iodid, so stellt man bei einem Umsatz von 38% verstärkte Bildung von Dimethylether fest. Die Selektivitäten zu den entstehenden Produkten betragen kaum mehr als 20%.

Gelegentlich wird angenommen [18–20], dass im Katalysezyklus der Methanol(hydro)carboxylierung zu Acetaldehyd und Essigsäure Carbonylcobalt-Komplexe, wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und das unter den Versuchsbedingungen entstehende $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ eine wichtige Rolle spielen. Aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sollte sich somit die aktive Spezies schneller bilden. Gemische dieser Verbindung und **1a** bestätigen die Vermutung nicht, selbst bei Zusatz von KI [21] als Aktivator steigen die Umsätze nur unwesentlich.

Auch Phosphoniumsalze werden immer wieder als wirksame Komponenten bei der Methanol(hydro)carboxylierung beschrieben [22]; sie sollen oben erwähntes

Tabelle 7

Methanolicarbonylierung zu Essigsäure mit I_2CoL_2 ^a (L = **1a**) und CoL_2 ^b (Synthesegasdruck bei Raumtemperatur 200 bar, CO/H_2 -Verhältnis = 1/0)

Vers.	M/K ^c	Umsatz (%)	Selektivitäten (%)				MeOAc	EtOAc	EtOH	AcOH	D^e (bar)	T^f (°C)	t^g (min)
			AcH	Acetal ^d	AcH	AcOH							
40	800 ^h	58.64	3.79	16.17	19.23	0.05	2.13	3.11					
42	800	90.62	6.61	1.30	23.18	1.69	4.73	11.69		4.30	190	69	
43	800	94.27	5.64	0.51	18.90	2.31	3.57	17.42					
44	800	96.11	5.08	0.26	15.50	3.34	1.26	23.63					
45	800	97.21	2.89	0.02	13.63	4.72	1.51	42.47					
46	800	98.17	1.78	0.01	11.33	4.32	1.12	47.64					
210	400 ^h	45.05	5.13	10.94	27.06	0.62	10.94	0.82		36.00	168	37	
211	400	61.16	19.42	9.20	47.11	0.53	2.18	2.96		14.48	174	60	
212	400	77.56	16.70	4.97	35.68	0.95	1.77	5.26		24.48	174	60	
213	400	89.75	6.85	2.45	35.89	3.45	2.25	9.92		4.48	174	60	
214	400	91.99	19.01	0.75	40.39	6.61	2.88	12.71		25.82	174	205	
220	800	37.83	1.66	3.43	36.10	0.43	0.47	2.04		22.69	201	40	
221	800	49.60	2.10	3.66	34.60	0.14	0.65	1.37		7.83	188	41	
222	800	49.77	2.12	4.20	39.43	0.17	0.66	1.49		-0.78	100	60	
223	800	70.20	11.28	5.34	54.17	0.95	1.70	4.71		21.13	164	181	

^a Versuch 40–46. ^b Versuch 210–223. ^c Methanol/Katalysator-Verhältnis. ^d Acetaldehyddimethylacetal. ^e Druckdifferenz bei Raumtemperatur (Beginn/Ende). ^f Temperatur bei Druckabfallbeginn. ^g Reaktionszeit. ^h Beim ersten Aufpressen $CO/H_2 = 4/1$.

$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ stabilisieren [18]. Ein aus **4a** und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bestehendes Katalysatorgemisch steigert zwar den Umsatz im günstigsten Fall auf über 60%, die Selektivitäten zu Acetaldehyd und dessen Dimethylacetal bewegen sich jedoch nur im Bereich zwischen 10 und 20%. Die begrenzte Aktivität des Katalysatorsystems ergibt sich auch aus der unbefriedigenden Synthesegasaufnahme des Reaktionsgemisches. Liegt der Druckabfall anfänglich noch bei 63 bzw. 32 bar, so sinkt er beim zweiten Nachpressen auf 1 bar ab. Beim dritten Nachpressen wird überhaupt kein Synthesegas mehr aufgenommen.

Schliesslich wurden die Katalysatorkomponenten Cobalt(II)iodid und **1a** auf ihren Einfluss der Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure geprüft. Die Reduktion des Wasserstoffanteils im Synthesegas auf ein Verhältnis $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/0$ lenkt die Reaktion in Richtung Essigsäure bzw. Methylacetat (vgl. Tab. 7). Im Gegensatz zur Acetaldehydsynthese steigen die Umsätze bei der Methanolcarbonylierung erst nach mehreren Stunden und wiederholtem Aufpressen von Kohlenmonoxid auf über 90%. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Methanol äquivalente Mengen Essigsäure bindet. Methylacetat wird bevorzugt über einen längeren Zeitraum hinweg gebildet (vgl. Versuche 210 and 220). Ein spürbarer Abbau von MeOAc zu Essigsäure und regeneriertem Methanol erfolgt erst nach fast vollständigem Verbrauch des freien Methanols. Nach 6.5 h erreichen die Selektivitäten zu MeOAc 40%, diejenige zu AcOH 13%.

Voraussetzung für das Auftreten von Methyliodid, das katalytisch zu Acetyliodid carbonyliert wird, ist die Anwesenheit von Wasserstoff. Nur auf diese Weise kann Iodwasserstoff entstehen, der sich dann mit Methanol zu Methyliodid umsetzt. Reines Kohlenmonoxid sollte diesen Schritt verhindern. Offensichtlich reicht der Wassergehalt des verwendeten Methanols gerade aus, um die Reaktion in Gang zu setzen. Über das sich einstellende Wassergasgleichgewicht entsteht Wasserstoff, jedoch nicht so viel, dass eine Hydrierung zu Acetaldehyd erfolgt (vgl. Katalysecyclus). Fügt man dem Kohlenmonoxid zu Beginn der Versuchsreihe 210–214 25% H_2 zu, so tritt in verstärktem Umfang Acetaldehyd und dessen Dimethylacetal auf. Höherer Wasserstoffgehalt führt also, wie schon gezeigt, zur bevorzugten reduktiven Eliminierung von Acetaldehyd.

Ein grösseres M/K-Verhältnis bewirkt bei der Methanolcarbonylierung zu Essigsäure vor allem eine Verlängerung der Reaktionszeit (vgl. Tab. 7). Erst nach mehr als 5 h betragen der Umsatz 70% und die Selektivitäten zu Methylacetat und Essigsäure 54 bzw. 5%.

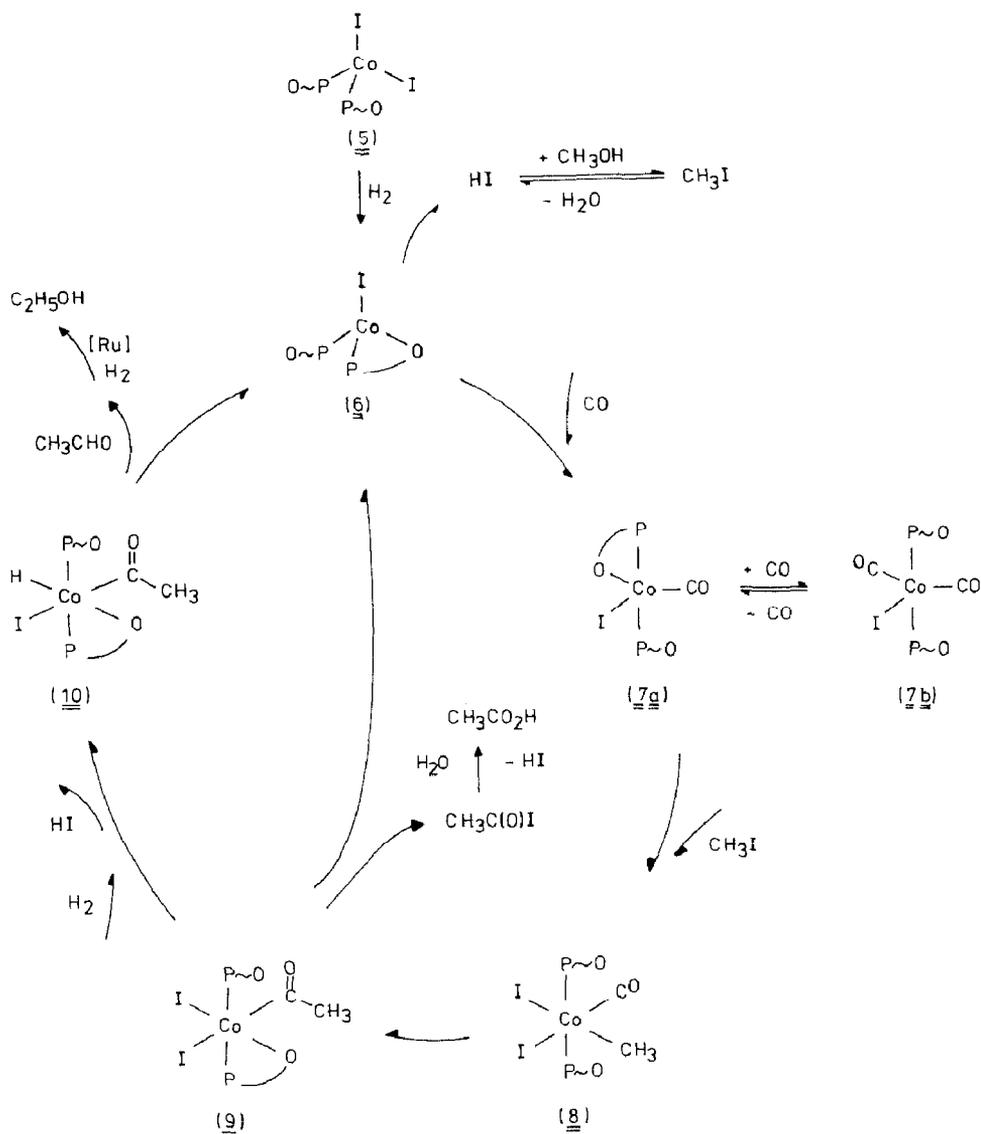
Erstaunlicherweise führt der Komplex $\text{I}_2\text{Co}(\mathbf{1a})_2$ als Präkatalysator zu wesentlich besseren Essigsäureselektivitäten und Methanolumsätzen als ein Gemisch aus CoI_2 und **1a**. Dies lässt sich nur so erklären, dass sich die katalytisch aktive Spezies aus dem Komplex schneller bildet.

Vorstellungen zum Katalysecyclus

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse erlauben Rückschlüsse auf mögliche im Katalysecyclus auftretende Zwischenstufen, die durch Modellreaktionen an entsprechenden (Ether-Phosphan)-Rhodium-Komplexen gestützt werden [1].

In der Cobalt/Iod-katalysierten Hydrocarbonylierung von Methanol zu Acetaldehyd wird vor allem das $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion als eine Schlüsselverbindung

angenommen [18,20], die mit CH_3I zu $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ abreagiert. Phosphonium-Kationen oder andere sterisch anspruchsvolle Kationen sollen eine stabilisierende Wirkung auf dieses Anion ausüben. Eigene Versuche weisen jedoch daraufhin, dass die mit **4a** und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (aus welchem unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ entsteht) erzielten Ergebnisse nicht annähernd an diejenigen mit CoI_2 und **1a** heranreichen (vgl. Tab. 2 und 6). Katalysatorrückstände von mit CoI_2 und **1a** durchgeführten Methanolhydrocarbonylierungen enthalten in geringen Mengen durch intermediär auftretendes CH_3I gebildetes **4a** [10,22,23], das die Reaktion zunächst nur unwesentlich beeinflusst. Erst bei mehreren Katalysezyklen nimmt die Menge an **4a** zu, wobei eine Verminderung von Methanolumsatz und Acetaldehydselektivität eintritt. Höhere Temperaturen und vor allem längere Re-

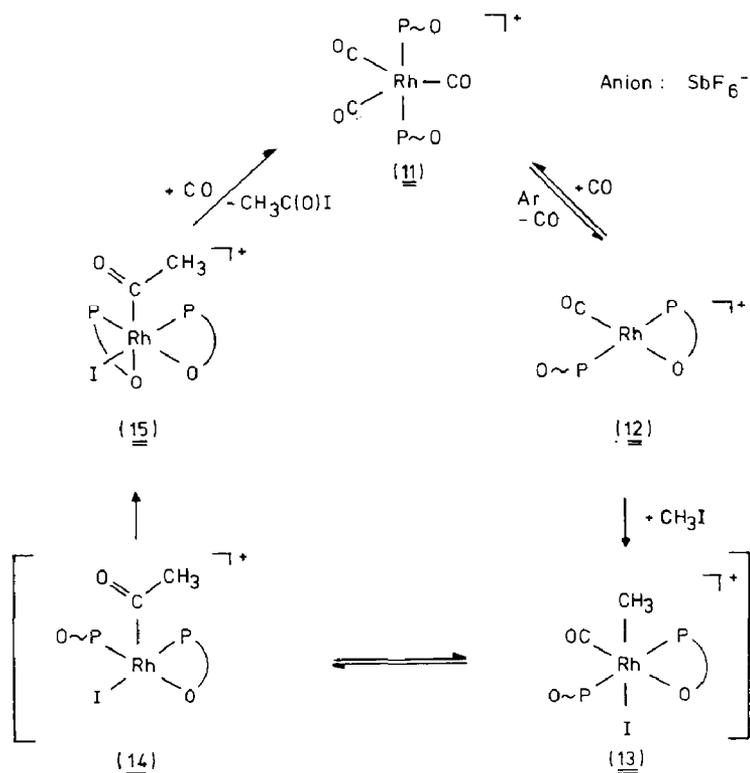


Schema 1. P ~ O: einzähnig P-gebunden; P O: zweizähnig P,O-gebunden.

aktionszeiten führen jedoch zu einer reversiblen CH_3I -Abspaltung aus **4a** [24] und damit zu einer Reaktivierung des Katalysatorgemisches (vgl. Tab. 3). Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass bei Verwendung von (Ether-Phosphanen) als Steuerliganden $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anionen keine Rolle spielen.

Nachdem es gelungen ist, wichtige im Katalysezyklus vermutete Cobaltkomplexe wie **5** und **6** [2] gezielt zu synthetisieren und ihre Wirkungsweise als Präkatalysatoren zu prüfen, postulieren wir bei der Methanol(hydro)carbonylierung zu Essigsäure und Acetaldehyd folgenden Katalysekreislauf (Schema 1).

Ausgehend von dem 16-Elektronen-Cobalt-Komplex **6** [2] erscheint eine CO-Addition zu **7a** als Primärschritt wahrscheinlich (vgl. Schema 1). **7a** kann unter den Reaktionsbedingungen im Autoklaven bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid mit **7b** [2] im Gleichgewicht stehen. Der eine Vorstufe der katalytisch aktiven Spezies darstellende Komplex **7b** mit dem $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ -Liganden führt bei mässigem Umsatz tatsächlich zu einer exzellenten Selektivität zu Acetaldehyd und dessen Dimethylacetal (vgl. Tab. 5). Fünffach koordiniertes **7a** eignet sich unter Öffnung einer Co–O-Bindung zur oxidativen Addition von CH_3I , wobei **8** entsteht. Die bei harten Zentren wie Cobalt(III) begünstigte Knüpfung einer Co–O-Bindung induziert im nächsten Schritt eine Methylwanderung unter Bildung von **9**. Enthält das Reaktionsgas nur CO, so besteht die Möglichkeit, aus **9** $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{I}$ reduktiv zu eliminieren, das mit Wasser Essigsäure liefert. **9** geht dabei direkt wieder in den Startkomplex **6** über. Bei zusätzlicher Anwesenheit von Wasserstoff kann in **9** eine Iodfunktion, unter Bildung von **10**, durch Wasserstoff ersetzt werden. Reduktive



Schema 2. P ~ O: einzähnig P-gebunden; $\overset{\sim}{\text{P}}\text{O}$: zweizähnig P,O-gebunden.

Eliminierung von Acetaldehyd aus **10** gibt ebenfalls wieder den Ausgangskomplex **6**. Der Iodaustausch kann prinzipiell auch schon an einer früheren Stelle im Cyclus stattfinden. Reduziert man beispielsweise **5** mit 2 mol $\text{K}[\text{BH}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_3]$ und leitet in das erhaltene Reaktionsgemisch CO ein, so lässt sich der extrem labile Hydridokomplex $\text{HCo}(\text{P} \sim \text{O})(\text{P} \sim \text{O})$ in Form seines Dicarboxyl-Derivats $\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{P} \sim \text{O})_2$ abfangen und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen. [^{31}P -NMR (THF, -70°C): δ (ppm) 35.8 (d, $^2J(\text{PH})$ 45 Hz)] [25].

Dieser Vorschlag zum Reaktionsverlauf ist mit unseren Beobachtungen konsistent. Wichtige im Katalysekreislauf formulierte Reaktionsschritte konnten kürzlich modellhaft an Rhodium-Komplexen bestätigt werden [1]. Der aus **11** durch CO-Abspaltung entstehende Rhodium-Komplex **12** (vgl. Schema 2) addiert oxidativ CH_3I . Über das Alkyl(carboxyl)-/Acylmetallkomplex-Gleichgewicht $\mathbf{13} \rightleftharpoons \mathbf{14}$ gelangt man zu **15**, das unter reduktiver Eliminierung von Acetyl iodid zum Ausgangskomplex **11** zurückreagiert. Auch hier wird die ausschliessliche Bildung des Rhodium-Komplexes **15** auf die Knüpfung eines durch die höhere Oxidationsstufe stabileren Rhodium(III)-O-Kontakts zurückgeführt, der die Methylwanderung erheblich begünstigt.

Der schon mehrmals beschriebene "Auf- und Zuklappmechanismus" [11,12,26,27] bei (Ether-Phosphan)-Metall-Komplexen funktioniert nur bei sterisch wenig belastenden Liganden. Die Tatsache, dass der P,O-Ligand **1b** zu geringeren Methanolumsätzen und Acetaldehydselektivitäten führt, spricht für diesen Befund.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. THF und Diethylether wurden frisch über LiAlH_4 bzw. Natrium destilliert.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der P,O-Liganden **1a-c** und **2a**

In einem Kühlmantelreaktionsschlenkrohr werden die sekundären Phosphane HPR_2 (R = Ph, Mes, Cy) in Ether gelöst. Hierzu tropft man bei -60°C $n\text{-BuLi}$ in Et_2O . Dabei fällt zitronengelbes LiPR_2 aus. Anschliessend lässt man die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich LiPR_2 löst. Nach erneutem Abkühlen auf Reaktionstemperatur tropft man zur Reaktionslösung 2-Chlormethyldioxan und rührt ca. 10 h bei dieser Temperatur. Nun erwärmt man auf Raumtemperatur und gibt 50 ml halbkonzentrierte, wässrige NH_4Cl -Lösung und ca. 20 ml frisch destilliertes THF zu. Die organische Phase wird abgetrennt und über ausgeheiztem Kieselgel getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt das Produkt als (meist) farbloser feinpulvriger Rückstand zurück. Eventuell gebildetes Oxid kann mit n -Hexan und/oder n -Pentan ausgewaschen werden.

1,4-Dioxanylmethyldiphenylphosphan (1a). Reaktionstemperatur -40°C . Einwage 9.21 ml (52.0 mmol) HPPH_2 , 21 ml (52.0 mmol) einer 2.5 M n -Butyllithium-Lösung in n -Hexan (verdünnt in 20 ml Et_2O), 6.5 ml (57.0 mmol) 2-Chlormethyl-1,4-dioxan in 20 ml Et_2O . Ausbeute 11.3 g (76%). Schmp. 74°C . ^1H -NMR (C_6D_6): δ (ppm) 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 (ppm) 32.00 (d, $^1J(\text{PC})$ 15.02 Hz;

C(7)), 66.97 (s; C(6)), 66.43 (s; C(5)), 72.19 (d, $^3J(\text{PC})$ 10.07 Hz; C(3)), 77.99 (d, $^2J(\text{PC})$ 17.33 Hz; C(2)). (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).

1,4-Dioxanylmethyl-dimesitylphosphan (1b). Reaktionstemperatur -78°C . Einwaage 6.76 ml (25.0 mmol) HPMes_2 , 10.5 ml (25.0 mmol) einer 2.5 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan (verdünnt in 20 ml Et_2O), 3.25 ml (28.0 mmol) 2-Chlormethyl-1,4-dioxan in 20 ml Et_2O . Ausbeute 6.02 g (65%). Schmp. 87°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 2.24–2.46 (m; $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 3.50–3.74 (m; $\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$), 6.76–6.79 (m; $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 20.6–30.7 (m; $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 30.00 (d, $^1J(\text{PC})$ 17.53 Hz; C(7)), 72.23 (d, $^3J(\text{PC})$ 9.07 Hz; C(3)), 75.74 (d, $^2J(\text{PC})$ 19.54 Hz; C(2)), 66.39 (s; C(5)), 66.78 (s; C(6)), 129.7–142.9 (m; $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$). (Gef.: C, 75.31; H, 8.88; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 370. $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{P}$ ber.: C, 74.58; H, 8.44%; Molmasse, 370.47).

1,4-Dioxanylmethyldicyclohexylphosphan (1c). Reaktionstemperatur -60°C . Einwaage 6.05 ml (30.5 mmol) HPCy_2 , 12.81 ml (30.5 mmol) einer 2.5 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan (verdünnt in 20 ml Et_2O), 3.65 ml (32.0 mmol) 2-Chlormethyl-1,4-dioxan in 20 ml Et_2O . Ausbeute 5.55 g (61%). Schmp. 91°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.16–1.73 (m; C_6H_{11}), 3.07–4.01 (m; $\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 24.08 (d, $^1J(\text{PC})$ 19.97 Hz; C(7)), 26.28–33.78 (m; C_6H_{11}), 71.73 (d, $^3J(\text{PC})$ 10.50 Hz; C(3)), 74.93 (d, $^2J(\text{PC})$ 22.71 Hz; C(2)), 66.13 (s; C(5)), 66.72 (s; C(6)). (Gef.: C, 68.59; H, 10.53; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 298. $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{P}$ ber.: C, 68.43; H, 10.47%; Molmasse 298.40).

1,3-Dioxanylmethyldiphenylphosphan (2a). Reaktionstemperatur -40°C . Einwaage 9.21 ml (52.0 mmol) HPPPh_2 , 21 ml (52.0 mmol) einer 2.5 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan (verdünnt in 20 ml Et_2O), 6.1 ml (54.0 mmol) 2-Chlormethyl-1,3-dioxan in 20 ml Et_2O . Ausbeute 10.12 g (68%). Schmp. 42°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.17–2.32 (m; H(5)), 2.4 (d; $\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$), 3.45–4.22 (m; H(4), H(6)), 4.50–4.70 (m; H(2)), 7.24–7.56 (m; C_6H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 25.44 (s; C(5)), 35.10 (d, $^1J(\text{PC})$ 13.70 Hz; C(7)), 66.92 (s; C(4), C(6)), 100.58 (d, $^2J(\text{PC})$ 20.15 Hz; C(2)), 127.9–134.3 (m; C_6H_5). (Gef.: C, 70.62; H, 7.31; 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).

1,4-Dioxanylmethyldiphenylphosphanoxid (3a). In einem Schlenkrohr werden in 20 ml n-Hexan 1.5 g (5.2 mmol) **1a** gelöst und 3 h Pressluft eingeleitet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 1.44 g (91%). Schmp. 95°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 2.24–2.58 (m; $\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$), 3.30–3.95 (m; $\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$), 7.42–7.87 (m; C_6H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 33.12 (d, $^1J(\text{PC})$ 71.12 Hz; C(7)), 66.08 (s; C(5)), 66.16 (d, $^3J(\text{PC})$ 17.48 Hz; C(3)), 70.38 (s; C(6)), 71.62 (d, $^2J(\text{PC})$ 7.86 Hz; C(2)), 128.20–135.91 (m; C_6H_5). (Gef.: C, 68.31; H, 6.58; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 302. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$ ber.: C, 67.54; H, 6.33%; Molmasse, 302.31).

1,4-Dioxanylmethyl(methyl)diphenylphosphoniumiodid (4a). Zu einer Lösung von 2.2 g (7.68 mmol) **1a** in 100 ml THF werden 1.09 g (7.68 mmol) CH_3I unter Rühren getropft. Anschließend rührt man bei Raumtemperatur 5 h und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Nach dem Waschen mit n-Hexan fällt **4a** als farbloser Feststoff an. Ausbeute 2.83 g (86%). Schmp. 126°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 2.79 (d, $^1J(\text{PH})$ 13.62 Hz; CH_3), 3.38–4.13 (m; $\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(CDCl₃): δ (ppm) 10.59 (d, ¹J(PC) 55.41 Hz; CH₃), 26.46 (d, ¹J(PC) 53.99 Hz; C(7)), 66.42 (s; C(6)), 65.62 (s; C(5)), 70.00 (d, ²J(PC) 3.22 Hz; C(2)), 70.63 (d, ³J(PC) 8.26 Hz; C(3)), 117.80–134.47 (m; C₆H₅). (Gef.: C, 51.12; H, 5.25; I, 30.84. C₁₈H₂₂IO₂P ber.: C, 50.49; H, 5.18; I, 29.63%; Molmasse, 428.23).

Hochdruckversuche

Allgemeines Verfahren

CoI₂ und der entsprechende P,O-Ligand (**1a–c**, **2a**) werden mit 50 g (1.56 mol) Methanol versetzt und in einem Rührautoklaven mit Synthesegas bei Raumtemperatur einem Druck von 200 bar ausgesetzt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch unter Rühren bis auf die Temperatur aufgeheizt, bei der Druckabnahme einsetzt. Diese Temperatur hält man für die Dauer der Reaktion aufrecht, anschliessend kühlt man mit Pressluft/Wasser auf Raumtemperatur ab. Nach der Probenentnahme für die gaschromatographische Analyse wird erneut bis 200 bar Synthesegas nachgepresst und wiederum aufgeheizt. Diesen Vorgang wiederholt man erforderlichenfalls. (Die letzte Ziffer der Versuchsnummer gibt die Anzahl der Nachpressvorgänge von Synthesegas an).

Methanolhydrocarbonylierung zu Acetaldehyd

Für die Hochdruckversuche zu Acetaldehyd wird ein Synthesegasverhältnis von CO/H₂ = 1/1 verwendet.

Versuch 80 (vgl. Tab. 2). Einwaage 1.36 g (3.9 mmol) CoI₂, 2.23 g (7.8 mmol) **1a**.

Versuch 90 (vgl. Tab. 2). Einwaage 0.68 g (1.95 mmol) CoI₂, 1.12 g (3.9 mmol) **1a**.

Versuch 100 (vgl. Tab. 2). Einwaage 0.34 g (0.96 mmol) CoI₂, 0.56 g (1.95 mmol) **1a**.

Versuch 110 (vgl. Tab. 2). Einwaage 0.17 g (0.49 mmol) CoI₂, 0.28 g (0.98 mmol) **1a**.

Versuch 120 (vgl. Tab. 2). Einwaage 0.09 g (0.24 mmol) CoI₂, 0.14 g (0.49 mmol) **1a**.

Versuche 140–180 (vgl. Tab. 3). Der Rückstand von Versuch 80 bzw. 100 wird nach destillativer Abtrennung der flüssigen Produkte erneut mit 50 g (1.56 mol) Methanol versetzt und wiederholt dem allgemeinen Verfahren unterworfen.

Versuche 50–70 (vgl. Tab. 4). Einwaage 1.36 g (3.9 mmol) CoI₂, 7.8 mmol des entsprechenden Liganden **1b**, **c** bzw. **2a**.

Versuche 10–31 (vgl. Tab. 5). Einwaage 3.45 g (3.9 mmol) bzw. 1.73 g (1.95 mmol) I₂Co(**1a**)₂.

Versuche 190–200 (vgl. Tab. 5). Einwaage 1.58 g (1.95 mmol) ICo(CO)₂(**1a**)₂ bzw. 1.58 g (1.95 mmol) ICo(CO)₂(**1a**)₂ und 0.32 g (1.95 mmol) KI.

Versuch b10 (vgl. Tab. 6). Einwaage 1.36 g (3.9 mmol) CoI₂, 2.05 g (7.8 mmol) Ph₃P, 0.67 ml (7.8 mmol) 1,4-Dioxan.

Versuch b20 (vgl. Tab. 6). Einwaage 1.36 g (3.9 mmol) CoI₂, 0.67 ml (7.8 mmol) 1,4-Dioxan.

Versuch b30 (vgl. Tab. 6). Einwaage 1.36 g (3.9 mmol) CoI₂.

Versuch b40 (vgl. Tab. 6). Einwaage 0.67 g (1.95 mmol) Co₂(CO)₈, 2.26 g (7.8 mmol) **1a**.

Versuch b50 (vgl. Tab. 6). Einwaage 0.67 g (1.95 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 2.26 g (7.8 mmol) **1a**, 1.31 g (7.8 mmol) KI.

Versuch b60 (vgl. Tab. 6). Einwaage 0.67 g (1.95 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 3.38 g (7.8 mmol) **4a**.

Methanolcarboxylierung zu Essigsäure

Die Versuche zur Methanolcarboxylierung zu Essigsäure wurden mit reinem Kohlenmonoxid durchgeführt. Bei den Versuchen 40 und 210 wurde beim ersten Aufpressen ein Synthesegasverhältnis von $\text{CO}/\text{H}_2 = 4/1$ verwendet.

Versuch 40 (vgl. Tab. 7). Einwaage 1.73 g (1.95 mmol) $\text{I}_2\text{Co}(\mathbf{1a})_2$.

Versuch 210 (vgl. Tab. 7). Einwaage 3.18 g (3.9 mmol) $\text{ICo}(\text{CO})_2(\mathbf{1a})_2$.

Versuch 220 (vgl. Tab. 7). Einwaage 1.59 g (1.95 mmol) CoI_2 .

Berechnung von Umsatz und Selektivität

a_i : Massenprozent der Komponente i

b_i : Molmasse der Komponente i

c : Einwaage Methanol (mol)

d : Auswaage (g)

Umrechnung von Massenprozenten in mol der Komponente i :

$$i(\text{mol}) = \frac{a_i \times d}{100 \times b_i}$$

Berechnung des Umsatzes (%):

$$U = \frac{c - i(\text{mol}) \text{ Methanol}}{c} \times 100$$

Berechnung der Selektivität (%):

$$S = \frac{\text{Komponente } i \text{ (mol)}}{c - i(\text{mol}) \text{ Methanol}} \times 100(\%)$$

Gaschromatographische Untersuchungen

Zur gaschromatographischen Untersuchung wurde ein Temperaturprogramm verwendet: Starttemperatur 50°C , 10 min mit Aufheizrate $2^\circ/\text{min}$, 2 min mit Aufheizrate 40°C , isotherm 150°C 10 min. Injektortemperatur 190°C , Detektor 200°C . Als Trägergas diente Wasserstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 ml/min und einem Splitverhältnis von 10. Die Identifizierung der Einzelkomponenten erfolgte mit Hilfe der Retentionszeiten authentischer Proben. Die Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden durch GC-MS-Messungen charakterisiert. Zur quantitativen Bestimmung diente n-Propanol als interner Standard.

Massen-, IR-, NMR-Spektren, Mikroelementaranalysen, 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). Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104 und 1106.

Hochdruckreaktionen: Anlage der Fa. Haage, Autoklav Typ 1220 mit 250 ml Volumen und mechanischer Rührereinrichtung; Messwertaufnahme: Personal Computer Vectra Modell 35 der Firma Hewlett Packard mit Software der Firma Data Systems. Gaschromatographie: Fractovap 2400 T und Vega Serie 6000 von Carlo Erba Instruments mit FID und Dünnfilm-Quarzkapillarsäule SP 1000, Länge 50 m; Integrator 3390 A und 3393 A der Firma Hewlett Packard, gekoppelt an PC Vectra von Hewlett Packard, die Berechnungen wurden mit dem Programm "Framework II" von Ashton Tate ausgeführt. GC-MS: Varian MAT 112 S.

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 Unterstützung dieser Arbeit. Für die Überlassung von Chemikalien sind wir der Degussa, der Wacker-Chemie GmbH und der BASF Aktiengesellschaft zu Dank verpflichtet. Ebenso gilt unser Dank Herrn Dipl.-Chem. Hubert Norz für die Herstellung des Cobalt(I)-Komplexes.

Literatur

- 1 E. Lindner und B. Andres, Chem. Ber., im Druck.
- 2 E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz und P. Wegner, Z. Naturforsch. B, 42 (1987) 1527.
- 3 E. Lindner, A. Sickinger und P. Wegner, J. Organomet. Chem., 312 (1986) C37.
- 4 E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hiller, U. Englert und P. Wegner, Chem. Ber., 120 (1987) 1621.
- 5 J. Korff und K.-H. Keim in C₁-Chemie, Expertengespräch und Statusseminar, veranstaltet von der Projektleitung Rohstoffforschung, KFA Jülich GmbH, im Auftrag des BMFT, (1982) 1.
- 6 H. Loevenich und M. Röper, C₁ Mol. Chem., 1 (1984) 155.
- 7 H. Loevenich, Dissertation, RWTH Aachen 1982.
- 8 D.L. King und J.H. Gate, Chemtech., (1985) 244.
- 9 J. Korff und K.-H. Keim, 20. Hauptversammlung der GDCh, Nr. D 3.11, Heidelberg, 1985, S. 292.
- 10 J.-J. Lin und J.F. Knifton (Texaco, Inc.), US Pat. 4 433 178 (21.02.1984); C.A., 100 (1984) 138597q.
- 11 E. Lindner, H.A. Mayer und P. Wegner, Chem. Ber., 119 (1986) 2616.
- 12 E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger und B. Steger, J. Organomet. Chem., 335 (1987) 59.
- 13 J. Korff, M. Fremery und J. Zimmermann (Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG), D.O.S. 2913 677 (16.10.1980); C.A., 95 (1981) 102834h.
- 14 M. Röper, K.-H. Keim, J. Korff, G. Feichtmeier und W. Keim (Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG) D.O.S. 3 343 519 (01.12.1983).
- 15 D.J. Drury in R. Ugo, (Hersg.), Aspects of Homogeneous Catalysis, Band 5, D. Reidel Publishing Company, 1984, S. 197.
- 16 A. Streitwieser Jr. und C.H. Heathcock, Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, S. 452.
- 17 E. Breitmaier und G. Jung, Organische Chemie II, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1983, S. 175.
- 18 M. Röper und M. Schieren, J. Organomet. Chem., 299 (1986) 131.
- 19 W.R. Pretzer und T.P. Kobylinski, Ann. N.Y. Acad. Sci., 333 (1980) 58.
- 20 I. Wender, Catal. Rev. Sci. Eng., 14 (1976) 97.
- 21 M.A. Murphy, B.L. Smith, G.P. Torrence und A. Aquillo, J. Organomet. Chem., 303 (1986) 257.
- 22 J.-J. Lin, J.F. Knifton (Texaco, Inc.); US Pat. 4 433 176 (21.02.1984); C.A., 100 (1984) 138598r.
- 23 B. Karle, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1987.
- 24 K. Sasse in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Band XII, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, S. 47.
- 25 E. Lindner und H. Norz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 26 E. Lindner, C. Scheytt und P. Wegner, J. Organomet. Chem., 308 (1986) 311.
- 27 E. Lindner und B. Andres, Chem. Ber., 120 (1987) 761.