

Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolcarboxylierung

X *. Synthese, Eigenschaften und Komplexchemie mehrzähliger Alkoxyethylphosphane und ihr Verhalten als Steuerliganden bei der Methanolhydrocarboxylierung

Ekkehard Lindner*, Sonja Meyer, Peter Wegner, Berthold Karle, Anselm Sickingner und Bernhard Steger

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)
(Eingegangen den 15. April 1987)

Abstract

Bi-, tri-, and quadridentate alkoxyethylphosphanes of the type $R_n^1P(CH_2CH_2OR^2)_{3-n}$ are obtained from the corresponding phosphides $M_{3-n}PR_n^1$ ($M = Li, Na/K$; $R^1 = Ph, Cy$ (= cyclo- C_6H_{11})) and 1,2-alkoxychloroethanes $ClCH_2CH_2OR^2$ ($R^2 = Me, i-Pr$). It was demonstrated using the following examples, $Ph_2PCH_2CH_2OMe$, $Cy_2PCH_2CH_2OMe$, and $Cy_2PCH_2CH_2O(i-Pr)$, that these ligands lead to the chelate complexes $(OC)_4WPR_n^1CH_2CH_2OR^2$ with $(OC)_5WTHF$. The complexes $(OC)_5WPR_n^1CH_2CH_2OR^2$ occur as intermediates, which upon irradiation are transformed to $(OC)_4WPR_n^1CH_2CH_2OR^2$ with elimination of CO. The process is reversible in the presence of carbon monoxide. The influence of different ether phosphane ligands on the methanol conversion and the selectivity to ethanol and acetaldehyde is discussed in relation to different parameters upon application of $Co(OAc)_2/I_2$ and CoI_2 as components of the catalyst. CoI_2 proves to be superior to the $Co(OAc)_2/I_2$ system.

Zusammenfassung

Zwei-, drei- und vierzählige Alkoxyethylphosphane des Typs $R_n^1P(CH_2CH_2OR^2)_{3-n}$ erhält man aus den entsprechenden Phosphiden $M_{3-n}PR_n^1$ ($M = Li, Na/K$; $R^1 = Ph, Cy$ (= cyclo- C_6H_{11})) und 1,2-Alkoxychloroethanen $ClCH_2CH_2OR^2$ ($R^2 = Me, i-Pr$). An den Beispielen $Ph_2PCH_2CH_2OMe$, $Cy_2PCH_2CH_2OMe$ und

* Für IX. Mitteilung siehe Lit. 1.

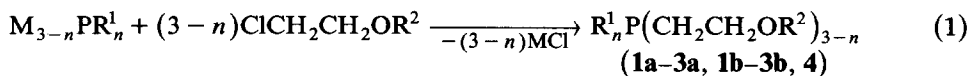
$\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{i-Pr})$ wurde gezeigt, dass diese Liganden mit $(\text{OC})_5\text{WTHF}$ zu den Chelat-Komplexen $(\text{OC})_4\text{WPR}^1_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}^2$ führen. Als Zwischenstufen treten die Komplexe $(\text{OC})_5\text{WPR}^1_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}^2$ auf, welche beim Bestrahlen unter CO-Entwicklung in $(\text{OC})_4\text{WPR}^1_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}^2$ übergehen. Der Vorgang ist bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid reversibel. Der Einfluss verschiedener Ether-Phosphan-Liganden auf den Methanolumsatz und die Selektivität zu Ethanol bzw. Acetaldehyd bei Verwendung von $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{I}_2$ bzw. CoI_2 als Katalysatorkomponenten wird in Abhängigkeit verschiedener Parameter diskutiert. CoI_2 erweist sich dem System $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{I}_2$ als überlegen.

Einleitung

Die homogenkatalysierte Methanolhydrocarbonylierung [2,3] bietet eine prinzipielle Methode, zu sauerstoffhaltigen C_2 -Kohlenwasserstoffen zu gelangen. Wir konnten verschiedentlich zeigen [4,5], dass speziell konzipierte P,O-Liganden sich sehr günstig auf den Methanolumsatz und die Acetaldehyd- bzw. Ethanolselektivität auswirken. Sie enthalten mit dem Phosphor ein "Ankeratom", das den festen Kontakt zum Katalysatormetall herstellt [6]. Zusätzliche, in cyclische Ether eingebaute Sauerstoffdonatoren bilden nur schwache Wechselwirkungen mit dem Koordinationszentrum aus, damit während des Katalysezyklus (oxidative Addition des Substrats und reduktive Eliminierung des Produkts) ständig reversibel freie Koordinationsstellen zur Verfügung stehen, ohne dass der P,O-Ligand vom Komplexrumpf abgetrennt wird. Der leichte Zugriff auf das vakante Sauerstoffatom durch das Metallzentrum führt zudem zu einer Erhöhung der Lebensdauer des Katalysatorsystems. Die Einführung geeigneter Ether-Phosphate hat auch eine Erhöhung der Elektronendichte am Katalysatormetall zur Folge, was sich günstig auf die oxidative Addition auswirkt. Diese Arbeit befasst sich erstmals mit der Synthese mehrzähliger Alkoxyethylphosphate, ihrem komplexchemischen Verhalten und Einfluss auf die Selektivität und den Umsatz bei der Acetaldehyd- bzw. Ethanolsynthese aus Methanol durch Hydrocarbonylierung.

Resultate und Diskussion

Durch Einwirkung der Chlorether $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OR}^2$ ($\text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2$) auf Ph_2PLi bzw. Cy_2PLi in THF erhält man gemäss Gl. 1 die zweizähligen P,O-Liganden $\text{R}^1_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OR}^2$, **1a, b** und **3a, b** [7,8].



	1a	2a	1b	2b	3a	3b	4
M	Li	Li	Li	Li	Li	Li	Na/K
n	2	1	2	1	2	2	0
R ¹	Ph	Ph	Cy	Cy	Ph	Cy	
R ²	Me	Me	Me	Me	i-Pr	i-Pr	Me

Cy = cyclo- C_6H_{11}

In entsprechender Weise wurden aus PhPLi_2 bzw. CyPLi_2 in n-Hexan die dreizähligen Alkoxyethylphosphate $\text{R}^1\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}^2)_2$ (**2a, b**) zugänglich gemacht.

Tabelle 1

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten und einige charakteristische IR-Valenzschwingungen (cm^{-1}) in den Spektren von **1–8**

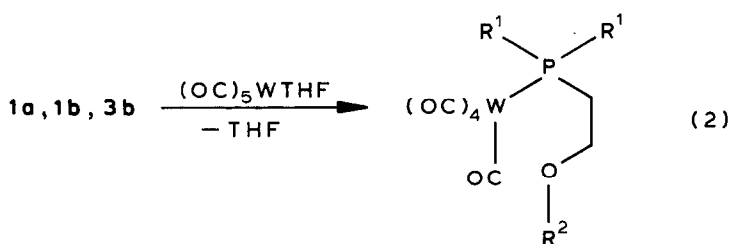
	δ (ppm) ^a	ν_{as} (C_2O)	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$			
1a	–21.8 ^{b,c}	1112sst ^d				
1b	–11.1 ^{e,c}	1114sst ^d				
2a	–34.9 ^{b,c}	1112sst ^d				
2b	–26.2 ^{e,c}	1116sst ^d				
3a	–21.1 ^{e,c}	1072st ^d				
3b	–10.5 ^{e,c}	1070st ^d				
4	–37.9 ^{e,c}	1110sst ^d				
5a	3.3 (247) ^{f,c}	1112m ^g	2073s,	1954sch,	1945sst ^f	
5b	13.9 (232) ^{b,h}	1110m ^g	2069s,	1944sch,	1938sst ^f	
6b	16.5 (240) ^{e,h}	1062s ^g	2068s,	1988m,	1944sch,	1938sst ^f
7a	39.4 (254) ^{e,h}	1090s ^g	2020s,	1901sst,	1857m ⁱ	
7b	50.4 (204) ^{e,h}	1053s ^g	2012s,	1892sch,	1884sst,	1854m ⁱ
8b	42.0 (240) ^{e,h}	1026s ^g	2012m,	1896sch,	1885sst,	1852st ⁱ

^a In Klammern ^{184}W – ^{31}P -Kopplungskonstanten J (Hz). ^b In CH_2Cl_2 . ^c Ext. Standard 85% Phosphorsäure/ D_2O . ^d Film. ^e In THF. ^f In n-Hexan. ^g In KBr. ^h Bei -30°C , ext. Standard 85% Phosphorsäure/Aceton- d_6 . ⁱ In THF ausgeblendet.

Den potentiell vierzähligen Liganden **4** gewinnt man schliesslich durch Umsetzung eines $\text{Na}_3\text{P}/\text{K}_3\text{P}$ -Gemisches mit $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ in Dimethoxyethan (DME) [9,10]. Bei **1a–3a**, **1b–3b** und **4** handelt es sich um farblose, luftempfindliche Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung sich aus den Massen-, IR- und NMR-Spektren ergibt. Besonders charakteristisch ist die Lage der meist sehr intensiven Absorption der antisymmetrischen C_2O -Valenzschwingung in den IR-Spektren und die chemische Verschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signale (vgl. Tab. 1). Alle beschriebenen Phosphane sind gut löslich in polaren, mässig löslich dagegen in unpolaren Solventien.

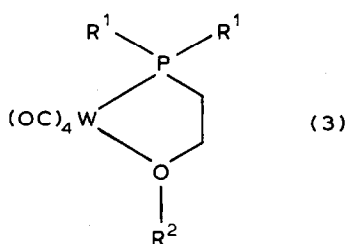
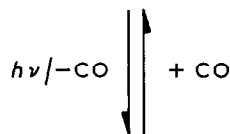
Zur Untersuchung ihrer komplexchemischen Eigenschaften, die am Beispiel der zweizähligen Phosphane **1a**, **b** und **3b** geprüft wurden, eignen sich Reaktionen mit $(\text{OC})_5\text{WTHF}$ in THF [11], die zu den in allen organischen Solventien gut löslichen, hellgelben bis farblosen Pentacarbonylwolfram-Komplexen **5a**, **b**, **6b** führen (Gl. 2).

Die Entfernung eines CO-Moleküls aus **5a**, **b**, **6b** gelingt auf thermischem Wege nicht. Dagegen führt die photochemisch induzierte Eliminierung zum Erfolg [4]. Beim Bestrahlen einer Lösung von **5a**, **b** oder **6b** in n-Pentan bei -50°C fallen schon nach kurzer Zeit die gelben Tetracarbonylwolfram-Komplexe **7a**, **b** und **8b** an, in denen die frei werdende Koordinationsstelle durch den Sauerstoff der Alkoxyethyl-Gruppe besetzt wird (Gl. 3). **7a**, **b** und **8b** erweisen sich gegenüber Luftsauerstoff erstaunlich resistent und sind bei Raumtemperatur im festen Zustand mehrere Wochen unzersetzt lagerfähig. In polaren organischen Solventien lösen sie sich unter Zersetzung, wobei bezüglich der Zerfallsgeschwindigkeit eine Abstufung in der Reihe **7a** > **7b** > **8b** auftritt. Die gegenüber **7a**, **b** relativ höhere, schon mit den Tetracarbonyl(tetrahydrofurfuryl)wolfram-Komplexen vergleichbare Stabilität [4] von **8b** in Lösung führen wir auf den stärkeren +I-Effekt der Isopropyl-Gruppe zurück, die dem Sauerstoff bessere Donoreigenschaften verleiht. Die Isolierung entsprechender Tetracarbonylwolfram-Verbindungen mit den drei- und vierzähligen



	5a, 5b, 6b		
	7a, 7b, 8b		
R ¹	Ph	Cy	Cy
R ²	Me	Me	i-Pr

(5a, 5b, 6b)



(7a, 7b, 8b)

P,O-Liganden **2a, b** und **4** ist nicht mehr möglich, da sie sich oberhalb -50°C bereits zersetzen.

In den Felddesorptions-Massenspektren zeigen die Komplexe **5a, b, 6b, 7a, b** und **8b** jeweils den erwarteten Molekülpeak.

Im $5\mu\text{m}$ -Bereich der IR-Spektren von **5a, b** und **6b** (vgl. Tab. 1) beobachtet man die für Pentacarbonylwolfram-Komplexe charakteristischen drei $\text{C}\equiv\text{O}$ -Absorptionen ($2A_1 + E$), wobei diejenige des zum P,O-Liganden *trans*-ständigen CO-Moleküls nur als Schulter auftritt. Der P,O-Ligand erniedrigt die C_{4v} -Symmetrie in **6b** derart, dass im Spektrum zusätzlich noch die eigentlich IR-verbotene B_1 -Absorption sichtbar wird. Durch die Polarität der W-O-Bindung lassen sich die IR-Spektren der Komplexe **7a, b** und **8b** nur in polaren Solventien aufnehmen, die eine verminderte Auflösung der Banden zur Folge haben. Ausserdem tritt das Lösungsmittel mit dem P,O-Liganden in Konkurrenz, so dass schon nach kurzer Zeit Folgereaktionen von **7a, b** und **8b** zu beobachten sind. Aufgrund dieser Linienverbreiterung lassen sich im Spektrum von **7a** nur drei der erwarteten vier langwellig verschobenen Absorptionen erkennen [12].

Die im Vergleich zu den nichtkomplexierten Liganden **1a, b, 3b** und zu den Komplexen **5a, b, 6b** um bis zu $\text{ca. } 60\text{ cm}^{-1}$ nach niedrigeren Wellenzahlen verschobene Bande für die antisymmetrische C_2O -Valenzschwingung des Etherrests spricht für direkten W-O-Kontakt in **7a, b** und **8b** (vgl. Tab. 1).

Durch die Komplexierung der P,O-Liganden **1a**, **b**, **3b** zu **5a**, **b**, **6b** werden die Signale in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren um ca. 25 ppm unter Auftreten von ^{183}W -Satelliten nach tieferem Feld verschoben. Die Überführung von **5a**, **b**, **6b** in die Chelat-Komplexe **7a**, **b**, **8b** resultiert in einer weiteren typischen Tieffeld-Verschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signale mit einem Ringbeitrag Δ_R zwischen 25.5 und 36.5 (vgl. Tab. 1), wodurch ein zweiter deutlicher Hinweis auf W–O-Wechselwirkung geliefert wird [13].

7a fällt aus CH_2Cl_2 bei -30°C in Form goldgelber, glänzender, röntgenographisch untersuchter Einkristalle an. Die Kristallstrukturbestimmung bestätigt die spektroskopischen Befunde. Eine Verfeinerung der Struktur versagt jedoch wegen Fehlordnung [14*].

Hochdruckversuche

Im Anschluss an die komplexchemischen Untersuchungen wurde der Einfluss der Ether-Phosphane **1a–3a** und **4** auf den Methanolumsatz und die Selektivität zu Ethanol bzw. Acetaldehyd bei der Methanolhydrocarbonylierung geprüft. Als Katalysatormetall diente Cobalt in Form seines Acetats bzw. Iodids. Im Falle von $\text{Co}(\text{OAc})_2$ fungierte I_2 als Aktivator. Als Ausgangsmaterial für die Hydrierung des zunächst gebildeten Acetaldehyds eignete sich $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [15].

Die Versuche 1–3 zeigen deutlich den Einfluss des Synthesegasverhältnisses auf die Zusammensetzung der Produkte (vgl. Tab. 2). Ein höherer CO-Anteil begünstigt zwar den Umsatz, führt aber gleichzeitig zu einer vermehrten Bildung von Acetaten und Essigsäure, während sich der umgekehrte Fall bei leichtem Umsatzrückgang vorteilhaft auf die Ethanolbildung auswirkt. Wie sich in früheren Untersuchungen bereits zeigte, erweist sich ein Verhältnis von $\text{H}_2/\text{CO} = 3/2$ als optimal [4,16].

Vergleicht man die Versuche 7 und 8 miteinander, so beobachtet man, dass eine Druckverminderung um 100 bar und, nach Druckabfall, erneute Synthesegaszugabe von 50 bar zu erhöhten Umsätzen und EtOH-Selektivitäten führt. Dies gilt allerdings nur für eine H_2/CO -Zusammensetzung von $3/2$. Steigert man den H_2 -Gehalt und verlängert die Reaktionszeit, so wirken sich diese Parameter ungünstig auf den Umsatz aus (vgl. Tab. 2, Versuch Nr. 9).

Der P,O-Ligand **4** weist die geringsten Umsätze und Ethanol-Selektivitäten auf. Aus IR-spektroskopischen Analysen der Gasphase konnte speziell bei Versuch Nr. 6 ein erheblicher Anteil an Dimethylether festgestellt werden. Grund hierfür ist der H_2 -Partialdruck von 200 bar, der die Bildung von HI begünstigt. Obwohl **4** als reines Alkylphosphan in der Reihe der untersuchten Liganden die stärkste Base darstellt und damit die oxidative Addition von CH_3I an den cobalthaltigen Katalysatorkomplex erleichtern sollte [17], bleibt dessen Effizienz weit hinter der von **1a** und **2a** zurück. Ursache dürften Oxidationsempfindlichkeit, die geringere thermische Stabilität und Neigung zur Phosphoniumsalzbildung (mit CH_3I , aus CH_3OH und HI gebildet) sein. Erhöht man, ausgehend von Versuch Nr. 4, den Synthesegasdruck bei Versuch Nr. 6 um 50 bar, stellt man zwar etwa 20% mehr Umsatz fest, jedoch nimmt auch die Nebenproduktbildung nicht unerheblich zu.

Um weitere Erkenntnisse über den noch nicht vollständig aufgeklärten Katalysekreislauf zu gewinnen und damit zu einer Verbesserung des Katalysatorgemisches

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 2

Methanolhomologisierung mit $\text{Co}(\text{OAc})_2$ und **1a**, **2a** bzw. **4** als Katalysatorkomponente, Synthesegas und Iod als Aktivator (T 180 °C, molare Verhältnisse $\text{MeOH}/\text{Co}/\text{I}/\text{Ligand}/\text{Ru} = 400/1/2/2/0.1$)

Versuchs-Nr.	Umsatz (%)	Selektivitäten ^a (%)					Druck (bar)	H_2/CO	Ligand	Reaktionszeit (h)
		EtOH	MeOAc	EtOAc	HOAc	PrOH				
1	79.9	37.6	6.5	13.9	3.6	3.6	300	1/1	2a	2.5
2	82.2	18.3	15.3	18.7	6.8	1.1	300	1/2	2a	2.5
3	75.3	43.0	2.6	6.8	0.8	3.9	300	3/2	2a	2.5
4	37.7	19.9	12.0	0.6		0.3	200	3/1	4	1.5
5	31.6	20.1	13.8	1.9		0.5	200	3/1	4	2.5
6	61.6	25.8	23.1	12.9	0.8	1.7	250	4/1	4	1.5
7 ^b	66.0	49.7	8.3	5.2		2.6	200	3/2	1a	2.5
8	59.6	32.0	22.1	7.4		1.5	300	3/2	1a	2.5
9 ^b	38.9	54.1	6.7	1.4		1.5	200	3/1	1a	3.5

^a Selektivität i = Ausbeute/Umsatz zu Produkt i = [Mole Methanol, umgesetzt zu Produkt i]/[Mole Methanol, insgesamt umgesetzt] $\times 100$. ^b 50 bar Synthesegas nach Druckabfall zugegeben.

zu gelangen, wurden Teilschritte des Autoklavenprozesses im Rahmen von Modellreaktionen untersucht [6]. Unter Verzicht auf den Hydrierpräkatalysator $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und den Promotor I_2 wurde zunächst das Verhalten von $\text{Co}(\text{OAc})_2$ gegenüber Ether-Phosphanen, speziell 2-Diphenylphosphinomethyl-1,4-dioxan [5], in verschiedenen Solventien (Methanol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran) geprüft. Auch unter drastischen Reaktionsbedingungen, z. B. im Einschlussrohr bei 180 °C oder beim Erhitzen beider Reaktanden ohne Lösungsmittel auf 90 °C, tritt keine Umsetzung ein. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass im ersten Reaktionsdurchgang der Homologisierung von Methanol zu Acetaldehyd bei Verwendung von $\text{Co}(\text{OAc})_2$ eine Reaktionshemmung auftritt [18]. Wahrscheinlich setzt sich $\text{Co}(\text{OAc})_2$ mit dem im Katalysezyklus auftretenden Iodwasserstoff zu Cobalt(II)iodid um, erst dann erfolgt Komplexierung mit dem Ether-Phosphan. Diese Vermutung lässt sich in zweierlei Hinsicht bestätigen: Leitet man durch eine Lösung von $\text{Co}(\text{OAc})_2$ in Methanol bei Anwesenheit von 2-Diphenylphosphinomethyl-1,4-dioxan Iodwasserstoff, so setzt sich das dabei gebildete

Tabelle 3

Vergleichende Untersuchungen der Methanolhydrocarbonylierung zu Acetaldehyd mit 2-Diphenylphosphinomethyl-1,4-dioxan und $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{I}_2$ bzw. CoI_2 ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$, T 180 °C)

Versuchs-Nr.	Umsatz (%)	Selektivitäten (%)			
		AcH	EtOH	MeOAc	EtOAc
10 ^a	58.6	56.2	1.7	5.2	1.2
11 ^a	58.0	42.9	1.6	4.5	
12 ^a	57.6	73.4	1.7	4.9	1.3
13 ^a	56.9	67.7	1.8	5.3	1.2
14 ^b	85.2	75.3	4.1	4.6	0.9
15 ^b	78.3	77.7	5.4	7.1	1.0

^a $\text{Co}(\text{OAc})_2$ und I_2 , molare Verhältnisse $\text{MeOH}/\text{Co}/\text{I}/\text{L} = 400/1/2/2$, Anfangsdruck bei Raumtemperatur 200 bar, Reaktionszeit 2 h. ^b CoI_2 , molare Verhältnisse $\text{MeOH}/\text{CoI}_2/\text{L} = 400/1/2$, Anfangsdruck bei Raumtemperatur 200 bar, Reaktionszeit 50 min.

Tabelle 4

Methanolhydrocarbonylierung zu Acetaldehyd mit CoI_2 und [2-(1-Methylethoxy)ethyl]diphenylphosphan (**3a**) (T 180 °C, Synthesegasdruck bei Raumtemperatur 200 bar, H_2/CO -Verhältnis = 1/1)

Versuchs-Nr.	Umsatz (%)	Selektivitäten (%)					t (min)
		AcH	MeCH(OMe) ₂	EtOH	MeOAc	HOAc	
16.1 ^a	57.3	16.2	21.4	2.3	5.6		8
16.2	71.9	26.5	11.8	2.7	6.4		15
16.3	74.3	51.9	9.3	4.3	8.9	0.2	24
16.4	81.7	41.9	2.6	6.2	8.5		54
17.1 ^b	39.1	5.7	36.9	1.9	1.5		8
17.2	66.4	14.3	25.2	1.5	3.6	0.5	15
17.3	72.1	29.1	32.5	2.5	6.1	1.3	22
17.4	75.4	46.3	18.0	3.9	7.6	2.6	24
17.5	88.7	30.1	3.2	3.6	4.7	3.5	54

^a Molare Verhältnisse $\text{MeOH}/\text{CoI}_2/\text{L} = 400/1/2$. ^b Molare Verhältnisse $\text{MeOH}/\text{CoI}_2/\text{L} = 400/1/1$.

CoI_2 sofort mit dem P,O-Liganden um. Im Rahmen von Methanolhydrocarbonylierungsversuchen unter Druck, bei denen Co(OAc)_2 durch CoI_2 ersetzt wird, zeigt sich, dass letzteres im ersten Durchgang zu einer Steigerung von Umsatz und Selektivität bei gleichzeitiger Verkürzung der Reaktionslaufzeit führt (vgl. Tab. 3).

Bei Homologisierungsversuchen von Methanol zu Acetaldehyd (vgl. Tab. 4) dienten CoI_2 und das P,O-Phosphan **3a** als Katalysatorkomponenten. In bestimmten Zeitintervallen wurden Proben entnommen und im Hinblick auf ihre Zusammensetzung gaschromatographisch analysiert. Aus den Versuchsreihen 16 und 17 geht deutlich hervor, dass der Methanolumsatz mit zunehmender Reaktionszeit ansteigt, die Acetaldehyd-Selektivität jedoch schon nach ca. 1/2 h ihr Maximum überschreitet. Bereits in der Aufheizphase der Hochdruckversuche bildet sich zunächst Acetaldehyddimethylacetal (durch GC-MS-Analyse nachgewiesen), das bei höheren Temperaturen Acetaldehyd und Methanol rückbildet. Die Erhöhung des CoI_2 /Ligand-Verhältnisses von 1/1 auf 1/2 sollte eigentlich zu merklich besseren Acetaldehyd-Selektivitäten führen [17]. Man beobachtet jedoch gerade das Gegenteil. Die Verminderung der Bildung von Acetaldehyd nach längerer Reaktionszeit deutet auf eine säurekatalysierte Spaltung von **3a** möglicherweise unter der Einwirkung von HI hin, welche durch die sekundäre Isopropylgruppe am Sauerstoff begünstigt wird [19]. Dieser Vorgang führt zu einer Desaktivierung des Katalysatorsystems. Gestützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, dass der erneute Einsatz des gleichen Katalysatorgemischs in weiteren Druckversuchen praktisch keine nennenswerte Selektivität zu Acetaldehyd erbringt.

Mit den in den Tabellen 3 und 4 durchgeführten Hochdruckversuchen konnte gezeigt werden, dass sich dioxanhaltige Phosphane unter den gewählten Versuchsbedingungen im Autoklaven wesentlich resistenter verhalten und zu entscheidend besseren Methanolumsätzen und Acetaldehyd-Selektivitäten führen als vergleichsweise offenkettige Ether-Phosphane, insbesondere solche wie **3a** [20].

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 wurde frisch über LiAlH₄ destilliert.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Alkoxyethyldiphenyl- und -cyclohexylphosphane 1a, b, 3a, b

Zu einer Lösung von (C₆H₅)₂PH bzw. (C₆H₁₁)₂PH in 200 ml THF wird bei 0 °C eine solche von n-Butyllithium in n-Hexan getropft. Es bilden sich dunkelrote bzw. tiefgelbe Lösungen von (C₆H₅)₂PLi bzw. (C₆H₁₁)₂PLi, die man unter Rühren auf 20 °C erwärmen lässt. Anschliessend wird 1/2 h gerührt, danach zum Sieden erhitzt und innerhalb 1 h ClCH₂CH₂OCH₃ bzw. ClCH₂CH₂OCH(CH₃)₂ in 20 ml THF zugetropft. Die Reaktionslösung hellt sich kontinuierlich auf. Man rührt weitere 15 min unter Rückfluss und kühlt die Lösung auf 20 °C ab. Nach Zugabe von 250 ml sauerstofffreiem, NH₄Cl-gesättigtem Wasser trennt man die organische Phase ab, trocknet sie über Na₂SO₄ und zieht das Solvensgemisch im Hochvakuum bei 20 °C ab. Nach Destillation des Rückstands fallen die Produkte **1a**, **b**, **3a**, **b** als farblose Flüssigkeiten an.

(2-Methoxyethyl)diphenylphosphan (1a). Einwaage 37.2 g (200 mmol) (C₆H₅)₂PH, 125 ml (200 mmol) einer 1.6 N n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan, 18.8 g (200 mmol) ClCH₂CH₂OCH₃. Ausbeute 36.1 g (74%). Sdp. 115–120 °C/0.4 mbar. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 2.45–2.27 (m; PCH₂CH₂OCH₃), 3.62–3.33 (m; PCH₂CH₂OCH₃), 3.24 (s; PCH₂CH₂OCH₃), 7.18–7.57 (m; P(C₆H₅)₂). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 138.54–128.09 (m; C-Ph), 69.65 (d, ²J(PC) 24.3 Hz; PCH₂CH₂OCH₃), 58.51 (s; PCH₂CH₂OCH₃), 28.65 (d; ¹J(PC) 13.1 Hz; PCH₂CH₂OCH₃). (Gef.: C, 73.71; H, 7.12; P, 13.05; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 244. C₁₅H₁₇OP ber.: C, 73.75; H, 7.01; P, 12.68%; Molmasse, 244.3).

Dicyclohexyl(2-methoxyethyl)phosphan (1b). Einwaage 14.9 g (75.0 mmol) (C₆H₁₁)₂PH, 30.0 ml (75.0 mmol) einer 2.5 N n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan, 7.05 g (75.0 mmol) ClCH₂CH₂OCH₃. Ausbeute 12.33 g (65%). Sdp. 122–128 °C/1.6 mbar. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 3.62–3.34 (m; PCH₂CH₂OCH₃); 3.34 (s; PCH₂CH₂OCH₃), 1.91–1.19 (m; PCH₂CH₂OCH₃, P(C₆H₁₁)₂). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 71.5 (d, ²J(PC) 32.3 Hz; PCH₂CH₂OCH₃), 57.24 (s; PCH₂CH₂OCH₃), 32.42 (d, ¹J(PC) 12.7 Hz; PCH₂CH₂OCH₃), 29.75–20.82 (m; P(C₆H₁₁)₂). (Gef.: C, 70.15; H, 11.27; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 256. C₁₅H₂₉OP ber.: C, 70.27; H, 11.40%; Molmasse, 256.37).

[2-(1-Methylethoxy)ethyl]diphenylphosphan (3a). Einwaage 15.25 g (82.0 mmol) (C₆H₅)₂PH, 32.8 ml (82.0 mmol) einer 2.5 N n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan, 10.0 g (82.0 mmol) (CH₃)₂CHOCH₂CH₂Cl. Ausbeute 15.7 g (70%). Sdp. 167–172 °C/1.6 mbar. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 3.67–3.41 (m; PCH₂CH₂OCH(CH₃)₂), 2.47–2.27 (m; PCH₂CH₂OCH(CH₃)₂), 1.11 (d, ³J(H³H⁴) 6.1 Hz; PCH₂CH₂OCH(CH₃)₂), 7.47–7.26 (m; P(C₆H₅)₂). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 138.75–128.02 (m; P(C₆H₅)₂), 71.20 (s; PCH₂CH₂OCH(CH₃)₂), 65.04 (d, ²J(PC) 24.8 Hz; PCH₂CH₂OCH(CH₃)₂), 29.21 (d, ¹J(PC) 12.7 Hz; PCH₂CH₂OCH(CH₃)₂), 21.91 (s; PCH₂CH₂OCH(CH₃)₂). (Gef.: C, 75.17; H, 7.96; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 272. C₁₇H₂₁OP ber.: C, 74.98; H, 7.77%; Molmasse 272.3).

Dicyclohexyl[2-(1-methylethoxy)ethyl]phosphan (3b). Einwaage 14.85 g (75.0 mmol) (C₆H₁₁)₂PH, 30.0 ml (75.0 mmol) einer 2.5 N n-Butyllithium-Lösung in

n-Hexan, 9.15 g (75.0 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Ausbeute 11.05 g (55%). Sdp. 145–149 °C/1.6 mbar. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 3.66–3.36 (m; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.75–1.11 (m; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$), 1.15 (d, $^3J(\text{H}^3\text{H}^4)$ 6.1 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 70.57 (s; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 67.20 (d, $^2J(\text{PC})$ 33.8 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 32.52 (d, $^1J(\text{PC})$ 17.2 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 30.0–21.57 (m; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$), 21.57 (s; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$). Gef.: C, 72.47; H, 12.28; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 284. $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{OP}$ ber.: C, 71.80; H, 11.69%; Molmasse, 284.4).

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Bis(2-methoxyethyl)phenyl- und -cyclohexylphosphane 2a, b

Zu einer Lösung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$ in 200 ml n-Hexan wird unter Eiskühlung innerhalb 2 h die entsprechende Menge einer Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan getropft, wobei orangegelbes, schwerlösliches $\text{C}_6\text{H}_5\text{PLi}_2$ bzw. gelbes $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PLi}_2$ ausfällt. Anschliessend wird die Suspension 1/2 h unter Rückfluss gerührt. Die auf 20 °C abgekühlte Lösung versetzt man nun langsam mit der äquimolaren Menge $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ in 30 ml n-Hexan. Mit Fortschreiten der Reaktion entfärbt sich die Reaktionslösung. Anschliessend wird 1 h unter Rückfluss erhitzt und 12 h bei 20 °C bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. Die hellgelbe bis farblose Suspension filtriert man über Kieselgel (P4) und zieht das Solvens im Vakuum ab. Nach Destillation des gelben Rückstands erhält man **2a, b** als farblose Flüssigkeiten.

Bis(2-methoxyethyl)phenylphosphan (2a). Einwaage 5.1 g (46.0 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$, 57.5 ml (92.0 mmol) einer 1.6 N n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan, 8.5 g (92.0 mmol) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$. Ausbeute 6.9 g (66%). Sdp. 85–90 °C/0.4 mbar. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 2.15–1.96 (m; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$), 3.29 (s; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$), 3.61–3.29 (m; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$), 7.27–7.61 (m; PC_6H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 138.01–128.0 (m; C-Ph), 69.84 (d, $^2J(\text{PC})$ 20.8 Hz; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$), 58.18 (s; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$), 28.77 (d, $^1J(\text{PC})$ 12.9 Hz; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$). (Gef.: C, 63.53; H, 8.29; P, 13.98; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 226. $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$ ber.: C, 63.70; H, 8.46; P, 13.68%; Molmasse, 226.3).

Cyclohexylbis(2-methoxyethyl)phosphan (2b). Einwaage 10.0 g (86.2 mmol) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$, 68.96 ml (172.4 mmol) einer 2.5 N n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan, 16.2 g (172.4 mmol) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$. Ausbeute 8.0 g (40%). Sdp. 92–96 °C/1.6 mbar. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 3.65–3.37 (m; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$), 3.33 (s; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$), 1.85–1.18 (m; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$, PC_6H_{11}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 70.56 (d, $^2J(\text{PC})$ 23.0 Hz; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$), 59.03 (s; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$), 34.98 (d, $^1J(\text{PC})$ 9.7 Hz; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$), 29.21–24.0 (m; PC_6H_{11}). (Gef.: C, 61.87; H, 11.03; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 232. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}$ ber.: C, 62.04; H, 10.85%; Molmasse, 232.3).

Tris(2-methoxyethyl)phosphan (4). Zu einer Suspension von 3.5 g (113.0 mmol) getrocknetem farblosem Phosphor in 500 ml Dimethoxyethan (DME) werden 11.95 g Na/K-Legierung, bestehend aus 9.95 g (250.0 mmol) K und 2.0 g (90.0 mmol) Na, getropft. Es bildet sich ein Gemisch aus schwarzem $\text{Na}_3\text{P}/\text{K}_3\text{P}$. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 24 h unter Rückfluss gerührt. Anschliessend werden innerhalb von 2 h 31.1 g (339.0 mmol) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ zutropft, wobei sich die Reaktionslösung allmählich entfärbt. Nach 48 h ist die

Reaktion beendet. Unlösliches wird über Seesand (P4) abfiltriert, das Solvens im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen. Ausbeute 6.8 g (29%). Sdp. 65–70 °C/13.3 mbar. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 3.81–3.34 (m; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$), 3.33 (s; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$), 1.79 (dt, $^2J(\text{PH})$ 1.2 Hz, $^3J(\text{H}^1\text{H}^2)$ 4.7 Hz; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$). (Gef.: C, 49.05; H, 9.76; Molmasse massenspektrometr. (70 eV, 200 °C), 208. $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$ ber.: C, 51.91; H, 10.16%; Molmasse 208.24).

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Pentacarbonylphosphanwolfram-Komplexe 5a, b, 6b

Eine Lösung von $\text{W}(\text{CO})_6$ in 230 ml THF wird bei 20 °C 2 h unter Rühren mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Hierzu tropft man innerhalb 1/2 h in geringem Unterschuss das entsprechende in 20 ml THF gelöste Phosphan und rührt weitere 5 h bei Raumtemperatur. Das Solvens wird im Hochvakuum vollständig abgezogen, der zähe Rückstand in 30 ml n-Pentan digeriert und die Lösung filtriert (P4). Bei –30 °C fallen **5a**, **b** und **6b** als farblose bis hellgelbe Kristalle an. Durch Sublimation wird restliches $\text{W}(\text{CO})_6$ entfernt.

Pentacarbonyl[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan]wolfram (5a). Einwaage 2.11 g (6.0 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$, 1.42 g (5.8 mmol) **1a**. Ausbeute 2.22 g (67%). Schmp. 48 °C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 7.66–7.39 (m; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 2.96–2.69 (m; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.55–3.26 (m; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.20 (s; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 196.86 (d, $^2J(\text{PC})$ 6.8 Hz; W-CO), 135.89–128.76 (m; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 68.23 (d, $^2J(\text{PC})$ 6.0 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 58.55 (s; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 33.19 (d, $^1J(\text{PC})$ 25.0 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$). (Gef.: C, 42.38; H, 3.09; W, 31.75; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{184}W), 568. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{PW}$ ber.: C, 42.28; H, 3.02; W, 32.36%. Molmasse, 568.2).

Pentacarbonyl[dicyclohexyl(2-methoxyethyl)phosphan]wolfram (5b). Einwaage 2.11 g (6.0 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$, 1.49 g (5.8 mmol) **1b**. Ausbeute 2.42 g (72%). Schmp. 74–76 °C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 3.75–3.46 (m; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.35 (s; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 2.15 (dt, $^2J(\text{PC})$ 7.7 Hz; $^3J(\text{H}^1\text{H}^2)$ 7.7 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 2.0–1.26 (m; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 200.06 (d, $^2J(\text{PC})$ 38.3 Hz; W-CO (*trans*)), 197.76 (d, $^2J(\text{PC})$ 6.5 Hz; W-CO (*cis*)), 69.79 (d, $^2J(\text{PC})$ 2.3 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 58.54 (s; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 36.95 (d, $^1J(\text{PC})$ 22.08 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 28.7–26.0 (m; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$). (Gef.: C, 41.57; H, 5.35; W, 30.92; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{184}W), 580. $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{PW}$ ber.: C, 41.40; H, 5.04; W, 31.68%; Molmasse 580.3).

Pentacarbonyl[dicyclohexyl[2-(1-methylethoxy)ethyl]phosphan]wolfram (6b). Einwaage 2.11 g (6.0 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$, 1.65 g (5.8 mmol) **3b**. Ausbeute 2.31 g (66%). Schmp. 106 °C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 3.78–3.45 (m; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.14 (dt, $^2J(\text{PC})$ 7.9, $^3J(\text{H}^1\text{H}^2)$ 7.9 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.1–1.1 (m; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$), 1.17 (d, $^3J(\text{H}^3\text{H}^4)$ 6.1 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 71.69 (s; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 65.38 (d, $^2J(\text{PC})$ 4.2 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 37.0 (d, $^1J(\text{PC})$ 23.4 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 28.75–26.05 (m; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$), 22.05 (s; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$). (Gef.: C, 43.91; H, 5.65; W, 31.02; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{184}W), 608. $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{PW}$ ber.: C, 43.30; H, 5.45; W, 30.12%; Molmasse, 608.3).

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Tetracarbonylphosphanwolfram-Komplexe **7a**, **7b**, **8b**

Eine Lösung von **5a**, **b** bzw. **6b** in 80 ml n-Pentan wird unter Durchleiten eines leichten Argon- oder N₂-Stroms bei – 50 °C 1/2 h mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein leuchtend gelber Niederschlag, der bei – 50 °C abfiltriert (P4) wird. Man wäscht zweimal mit 10 ml kaltem n-Pentan und entfernt restliches Solvens im Hochvakuum. Die Komplexe **7a**, **b** und **8b** lassen sich als gelbe, relativ luftstabile Komplexe isolieren.

Tetracarbonyl[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-O,P]wolfram (7a). Einwaage 0.8 g (1.41 mmol) **5a**. Ausbeute 0.42 g (55%). Zers.-P. 104–108 °C. (Gef.: C, 42.31; H, 3.28; W, 33.14; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ¹⁸⁴W); 540. C₁₉H₁₇O₅PW ber.: C, 42.26; H, 3.17; W, 34.05%; Molmasse, 539.99).

Tetracarbonyl[dicyclohexyl(2-methoxyethyl)phosphan-O,P]wolfram (7b). Einwaage 0.7 g (1.21 mmol) **5b**. Ausbeute 0.49 g (74%). Zers.-P. 125–128 °C. (Gef.: C, 41.24; H, 5.45; W, 32.05; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ¹⁸⁴W), 552. C₁₉H₂₉O₅PW ber.: C, 41.32; H, 5.29; W, 33.29%; Molmasse 552.26).

Tetracarbonyl{dicyclohexyl[2-(1-methylethoxy)ethyl]phosphan-O,P}wolfram (8b). Einwaage 1.75 g (2.9 mmol) **6b**. Ausbeute 1.3 g (77%). ¹H-NMR (C₆D₆, 10 °C): δ (ppm) 3.46 (sep, ³J(H³H⁴) 6.4 Hz; PCH₂CH₂OCH(CH₃)₂), 2.88 (dt, ³J(H¹H²) 6.0 Hz, ³J(PH) 18.2 Hz; PCH₂CH₂OCH(CH₃)₂), 2.0–0.8 (m; PCH₂CH₂OCH(CH₃)₂, P(C₆H₁₁)₂), 0.89 (d, ³J(H³H⁴) 6.4 Hz; PCH₂CH₂OCH(CH₃)₂). (Gef.: C, 43.54; H, 5.93; W, 30.79; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ¹⁸⁴W), 580. C₂₁H₃₃O₅PW ber.: C, 43.46; H, 5.73; W, 31.68%; Molmasse, 580.31).

Hochdruckversuche

Alle Hochdruckversuche werden mit 50.0 g (1561 mmol) Methanol bei einer Anfangstemperatur von 180 °C durchgeführt.

Bei den Versuchen 1–9 dienten Katalysatorgemische, bestehend aus 0.97 g (3.9 mmol) Co(O₂CCH₃)₂ · 4H₂O, 0.11 g (0.39 mmol) RuCl₃ · 3H₂O, 0.99 g (7.8 mmol) I₂ und 7.8 mmol der entsprechenden Menge P,O-Ligand **1a**, **2a** oder **4**.

Die Versuche 10–13 wurden bei 200 bar Synthesegas-Anfangsdruck und einer Reaktionslaufzeit von 2 h mit einem Katalysatorgemisch, bestehend aus 0.97 g (3.9 mmol) Co(O₂CCH₃)₂ · 4H₂O, 0.99 g (7.8 mmol) I₂ und 2.23 g (7.8 mmol) 2-Diphenylphosphinomethyl-1,4-dioxan bei einem CO/H₂-Verhältnis von 1/1 durchgeführt.

Mischungen aus 1.22 g (3.9 mmol) CoI₂ und 2.23 g (7.8 mmol) 2-Diphenylphosphinomethyl-1,4-dioxan in Methanol wurden bei den Versuchen 14 und 15 einem Anfangsdruck von 20 bar und einem CO/H₂-Verhältnis von 1/1 über eine Reaktionszeit von 50 min ausgesetzt.

Bei Versuch 16 wurde ein Katalysatorgemisch der Zusammensetzung 1.22 g (3.9 mmol) CoI₂ und 2.12 g (7.8 mmol) **3a** verwendet.

Zur Durchführung des Versuchs 17 kam eine Mischung, bestehend aus 1.22 g (3.9 mmol) CoI₂ und 1.06 g (3.9 mmol) **3a**, in Methanol zum Einsatz.

Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte durch eine gaschromatographische Analyse anhand der Retentionszeiten. Als interner Standard zur quantitativen Auswertung eignete sich Isobutanol. Der Methanolumsatz wurde aus der Menge an nicht umgesetztem Methanol, die Selektivitäten aus der Menge an verbrauchtem Methanol errechnet.

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 Spektrophotometer 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; Vectra Personal Computer Modell 35. Gaschromatographie: Fractovap 2400 T von Carlo Erba Instruments mit FID und Dünnfilm-Quarz-Kapillarsäule SP 1000, Länge 50 m; Integrator 3390 A der Fa. 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 Degussa, der Wacker-Chemie GmbH und der BASF-Aktiengesellschaft sind wir für die Überlassung wertvoller Ausgangsverbindungen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hiller, U. Englert und P. Wegner, Chem. Ber., im Druck.
- 2 J. Wender, Catal. Rev.-Sci. Eng., 26 (1984) 303.
- 3 D.L. King und J.H. Grate, Chemtech., (1985) 244.
- 4 E. Lindner, H.A. Mayer und P. Wegner, Chem. Ber., 119 (1986) 2616.
- 5 E. Lindner, A. Sickinger und P. Wegner, J. Organomet. Chem., 312 (1986) C37.
- 6 E. Lindner und B. Andres, Chem. Ber., 120 (1987) 761.
- 7 W.E. McEwen, A.B. Janes, J.W. Knapczyk, V.L. Kyllingstad, When-I Shiao, S. Shore und J.H. Smith, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 7304.
- 8 K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber., 92 (1959) 1118.
- 9 J. Ellis und E. Flom, J. Organomet. Chem., 99 (1975) 263.
- 10 G. Becker und W. Hölderlich, Chem. Ber., 108 (1975) 2484.
- 11 G.L. Geoffroy und M.S. Wrighton, Organometallic Photochemistry, Academic Press, New York 1980; W. Strohmeier, Angew. Chem., 76 (1964) 873; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3 (1964) 730.
- 12 P.E. Garrou und G.E. Hartwell, J. Organomet. Chem., 55 (1973) 331.
- 13 P.E. Garrou, Chem. Rev., 81 (1981) 229.
- 14 Raumgruppe $Pna2_1$, a 1634.2(4), b 883.9(3), c 1427.8(4) pm, $\delta_{\text{ber.}}$ 1.778 g/cm³, $Z = 4$, $T -100^\circ\text{C}$, Patterson.
- 15 J. Korff und K.-H. Keim in C_1 -Chemie, Expertengespräch und Statusseminar, veranstaltet von der Projektleitung Rohstoffforschung, KFA Jülich GmbH, im Auftrag des BMFT, (1982) 1; M. Röper und H. Loevenich, *ibid.*, (1981) 11; H. Bahrmann und W. Lipps, *ibid.*, (1982) 27.
- 16 E. Lindner, C. Scheytt und P. Wegner, J. Organomet. Chem., 308 (1986) 311.
- 17 H. Loevenich und M. Röper, C_1 Mol. Chem., 1 (1984) 155.
- 18 B. Karle, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1987.
- 19 H. Meerwein in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 146, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965.
- 20 E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz und P. Wegner, Z. Naturforsch. B, 42, im Druck.