Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolcarbonylierung, XXXII [1]

Synthese und Eigenschaften von (Ether-Phosphan)cobalt-Komplexen

Novel Basic Ligands for the Homogeneous Catalytic Carbonylation of Methanol, XXXII [1]

Synthesis and Properties of (Ether-Phosphine) Cobalt Complexes

Ekkehard Lindner* und Jens-Peter Reber

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Z. Naturforsch. **46b**, 1581–1584 (1991); eingegangen am 3. Juli 1991

Ether-Phosphines, Cobalt Complexes

The (ether-phosphine)cobalt(II) complexes $I_2Co[D{\sim}P(Ph)CH_2CH_2P(Ph){\sim}D]$ (**3a**) [D = $CH_2C_4H_7O_2$ (**a**)] and $I_2Co(Ph_2P{\sim}D)_2$ (**6b,c**) [D = $CH_2C_5H_9O$ (**b**), $CH_2C_3H_5O_2$ (**c**)] are obtained by reaction of CoI_2 with the ligands $D{\sim}P(Ph)CH_2CH_2P(Ph){\sim}D$ (**1a**) and $Ph_2P{\sim}D$ (**2b,c**). Reduction of **3a** and **6b,c** with $K[HB(sec\text{-}C_4H_9)_3]$ results in the formation of the cobalt(I) complexes $ICo[D\hat{}P(Ph)CH_2CH_2P(Ph){\sim}D]$ (**4a**) and $ICo(D\hat{}PPh_2)(D{\sim}PPh_2)$ (**7b,c**) (D~P: η^1-P coordinated; D^P: η^2-O,P coordinated). **4a** and **7b,c** are precatalysts in the carbonylation and hydrocarbonylation of methanol to methyl acetate and acetaldehyde, respectively. The weak Co–O bond is cleaved by reaction of **4a** and **7b,c** with CO to give the dicarbonyl cobalt complexes **5a** and **8b,c**.

Bei der Carbonylierung oder Hydrocarbonylierung von Methanol zu Methylacetat [2, 3] bzw. Acetaldehyd [3, 4] haben sich (Etherphosphan)cobalt-Komplexe vom Typ **3a** und **4a** (Schema 1) hinsichtlich der Erzielung hoher Umsätze und Selektivitäten als Präkatalysatoren bestens bewährt. Wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber Sauerstoff, Feuchtigkeit, Temperatur und hohen Drucken hat sich die Verwendung von Ether-diphos-Liganden als besonders vorteilhaft erwiesen. In vorliegender Arbeit wird erstmals über die gezielte Synthese und Eigenschaften entsprechender Cobalt-Komplexe berichtet.

Den als Startverbindung für die Reaktionen verwendeten grünen Cobalt(II)-Komplex $I_2Co[D{\sim}P(Ph)CH_2CH_2P(Ph){\sim}D]$ (**3a**) erhält man in hohen Ausbeuten durch Einwirkung von CoI_2 auf den Ether-diphos-Liganden **1a** in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol und Isopropanol (vgl. Schema 1). In analoger Weise sind auch die braunen, die Etherreste Tetrahydropyran und 1,3-Dioxolan enthaltenden Cobalt(II)-Komplexe $I_2Co(PPh_2{\sim}D)_2$ (**6b,c**) aus CoI_2 und $Ph_2P{\sim}D$ (**2b,c**) zugänglich. Zusammensetzung und Identität der in jeder Hinsicht stabilen und in polaren organischen Solventien löslichen Komplexe **3a** und **6b,c** ergeben sich aus den Elementaranalysen sowie den IR- und Massen-Spektren. Die korrigierten magnetischen Momente befinden sich in einer Größenordnung, wie sie für pseudotetraedrisch koordinierte Cobalt(II)-Phosphan-Komplexe beschrieben sind [5]. Die Reduktion der Komplexe **3a** und **6b,c** mit $K[HB(sec\text{-}C_4H_9)_3]$ in THF bei −40 °C bzw. −30 °C führt zur Bildung der O,P-chelatisierten, hochreaktiven und besonders in Lösung extrem luft- und temperaturempfindlichen Cobalt(I)-Komplexe **4a** und **7b,c** (vgl. Schema 1). Die Abtrennung des aus dem Reduktionsmittel $K[HB(sec\text{-}C_4H_9)_3]$ entstandenen Borans von den Komplexen erweist sich als schwierig und stört gelegentlich die Elementaranalysen. Das Vorliegen einer Metall-Sauerstoff-Bindung wird durch das Auftreten einer Linie für die Co–O-Valenzschwingung im Raman-Spektrum von **4a** bestätigt. Die tetraedrische Koordination der d^8-Komplexe **4a** und **7b** stützt sich auf magnetische Messungen, die magnetische Momente von 3,04 (**4a**) und 3,76 (**7b**) B.M., entsprechend zwei ungepaarten Elektronen ergeben [6]. Die Spaltung der reaktiven Metall-Sauerstoff-Bindung gelingt bei Einwirkung von Kohlenmonoxid auf Lösungen von **4a** und **7b,c** in THF (vgl. Schema 1) bei −40 °C. Dabei entstehen die vom Typ her schon bekannten trigonal-bipyramidal koordinierten Dicarbonylcobalt(I)-Verbindungen **5a** und **8b,c.** Deren IR- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten sind in Tab. I aufgeführt.

Bei kinetischen Untersuchungen der Methanolcarbonylierung zu Methylacetat mit Komplex **3a** als Präkatalysator [7] wurde eine Reaktionsordnung von **2** bezüglich Methanol festgestellt. Die Aktivierungsenergie und Standardaktivierungsentropie betragen für diese Reaktion 56 kJ mol^{-1} bzw. −193 J mol^{-1} K^{-1}. Sie liegen deutlich unter den Werten vergleichbarer Katalysatorsysteme [8]. Die Selektivität zu Methylacetat beträgt in allen Fällen über 80%.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Lindner.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/91/1100–1581/$01.00/0

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

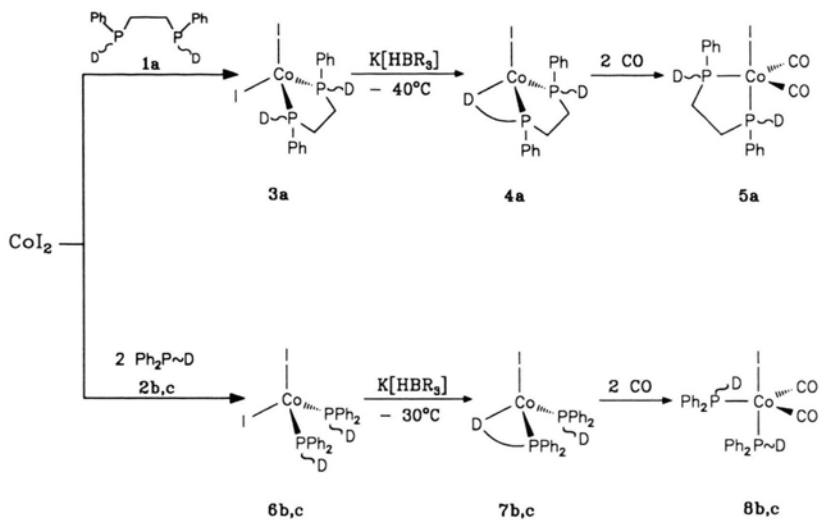
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

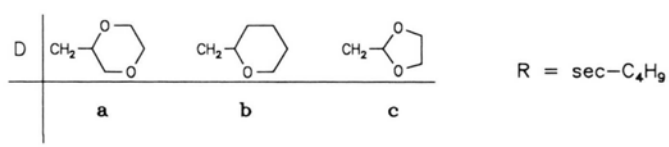
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Verbindung	$\nu_{as}(CO)$[a]	$\nu_{s}(CO)$[a]	$\nu_{as}(C_2O)$[b]	$\delta(^{31}P)$[c]
5a	1924	1990	1121	−52,1 bis −73,4 (m)
8b	1919	1985	1089	−54,1 (s)
8c	1925	1986	1133	−44,2 (s)

Tab. I. IR- (in cm^{-1}) und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten (δ in ppm) der Komplexe **5a** und **8b,c.**

[a] In CH_2Cl_2; [b] KBr; [c] in THF.





Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer gereinigten Argonatmosphäre. THF, Diethylether und *n*-Hexan wurden jeweils frisch über Natrium destilliert. D~P(Ph)CH_2CH_2P(Ph)~D (**1a**) (D = $CH_2C_4H_7O_2$) wurde nach Lit. [4], $Ph_2PCH_2C_5H_9O$ (**2b**) nach Lit. [1] und $Ph_2PCH_2C_3H_5O_2$ (**2c**) nach Lit. [2] dargestellt.

$^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32,39 MHz; ext. Standard 85-proz. Phosphorsäure/D_2O oder 1-proz. Phosphorsäure/[D_6]Aceton). – IR-Spektren: Bruker IFS 48. – FIR-Spektren: Bruker IFS 114c. – Raman-Spektrum: Raman-Laser-Spektrometer der Fa. Instruments S.A., Modell U 1000 mit Nicolet-Rechner 1280; Erregerlinie 647,1 nm. – Massenspektren: Varian MAT 711A Finnigan TSQ 70 (EI: Direkteinlaß, 70 eV, 200 °C; FAB: Nitrobenzylalkohol, 70 eV, 30 °C). – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106 mit Datenstation CVT 960 und Atomabsorbtionsspektrometer Perkin-Elmer Modell 4000. – Magnetische Messungen: Quantum Design SQUID Magnetometer (2 Tesla) mit Datenstation Hewlett-Packard HP 150.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Cobalt(II)-Komplexe **3a** *und* **6b,c**

5,0 mmol des entsprechenden Liganden (**2a, 6b,c**) werden in 100 ml Isopropanol gelöst. Eine filtrierte (P3) Lösung von $CoI_2 \cdot 2H_2O$ in einem Isopropanol/Methanol-Gemisch (2:1; 60 ml) wird innerhalb 30 min zur siedenden Lösung des Liganden getropft. Nach 4 h Sieden unter Rückfluß und nachfolgendem Abkühlen auf R.T. fallen **3a** und **6b,c** aus der dunkelgrünen Lösung aus. Sie werden nach zweimaligem Waschen mit kaltem Isopropanol und Trocknen im Vakuum analysenrein erhalten.

1. Diiodo{1,2-bis[(1,4-dioxanyl-2-methyl)phenylphosphino]ethan-P,P}cobalt(II) (**3a**)

Einwaage 2,23 g (5,0 mmol) **1a** und 1,75 g (5,0 mmol) $CoI_2 \cdot 2H_2O$. Ausbeute 3,27 g (86%). Schmp. 174 °C. – IR (KBr): 1119 cm^{-1} [$\nu_{as}(C_2O)$]. – FIR (Polyethylen): 206, 272 cm^{-1} [$\nu(CoI_2)$]. – Magnetische Messungen: μ = 4,39–4,86 B.M. (T = 20–310 K; χ_{mol} (korr.) = $120800 \cdot 10^{-6}$ – $95260 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{dia} = -406 \cdot 10^{-6}$ cm mol^{-1}). – MS (EI): m/z = 759 (M^+, 45%).

$C_{24}H_{32}CoI_2O_4P_2$ (759,20)

Ber.	C 37,97	H 4,25	Co 7,76	I 33,43,
Gef.	C 37,32	H 4,62	Co 7,98	I 30,89.

2. Diiodobis[diphenyl(tetrahydropyranyl-2-methyl)phosphan-P]cobalt(II) (**6b**)

Einwaage 1,43 g (5,0 mmol) **2b** und 0,88 g (2,5 mmol) $CoI_2 \cdot 2H_2O$. Ausbeute 1,95 g (89%). Schmp. 188 °C. – IR (KBr): 1087 cm^{-1} [$\nu_{as}(C_2O)$]. – FIR (Polyethylen): 204, 227 cm^{-1} [$\nu(CoI_2)$]. – Magnetische Messungen: μ = 4,61–4,88 B.M. (T = 20–310 K; χ_{mol} (korr.) = $132500 \cdot 10^{-6}$ – $96160 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{dia} = -524 \cdot 10^{-6}$ cm mol^{-1}). – MS (FAB): m/z = 754 (M^+–I, 64%).

$C_{36}H_{42}CoI_2O_2P_2$ (881,42)

Ber.	C 49,06	H 4,80	Co 6,69	I 28,80,
Gef.	C 49,02	H 5,31	Co 6,27	I 31,43.

3. Bis[(1,3-dioxolanyl-2-methyl)diphenylphosphan-P]diiodocobalt(II) (**6c**)

Einwaage 1,36 g (5,0 mmol) **2c** und 0,88 g (2,5 mmol) $CoI_2 \cdot 2H_2O$. Ausbeute 1,42 g (66%). Schmp. 138 °C (Zers.). – IR (KBr): 1133 cm^{-1} [$\nu_{as}(C_2O)$]. – FIR (Polyethylen): 208, 235 cm^{-1} [$\nu(CoI_2)$]. – Magnetische Messungen: μ = 4,23–4,90 B.M. (T = 20–310 K; χ_{mol} (korr.) = $111900 \cdot 10^{-6}$–$97020 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{dia} = -457 \cdot 10^{-6}$ cm mol^{-1}). – MS (FAB): m/z = 857 (M^+, 10%).

$C_{32}H_{34}CoI_2O_4P_2$ (857,31)

Ber.	C 44,83	H 4,00	Co 6,87	I 29,61,
Gef.	C 43,43	H 3,94	Co 7,31	I 30,36.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Cobalt(I)-Komplexe **4a** *und* **7b,c**

2,0 mmol des entsprechenden Cobalt(II)-Komplexes (**3a** bzw. **6b,c**) werden in 100 ml THF gelöst und bei –30 °C (**3a**) bzw. –40 °C (**6b,c**) mit einer äquimolaren Menge von 1 N K[HB(*sec*-$C_4H_9)_3$] in THF versetzt. Die erhaltenen dunkelroten Lösungen werden bei –30 °C im Vakuum auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingeengt. Beim Abkühlen auf –60 °C fällt KI aus, welches abfiltriert wird (P3). Die verbleibenden braunen Lösungen werden bei –30 °C im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und mit 25 ml kaltem Diethylether versetzt. Die ausfallenden Komplexe **4a** und **7b,c** werden abfiltriert (P3), dreimal mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und mehrere Tage bei –30 °C im Vakuum getrocknet.

4. Iodo{1,2-bis[(1,4-dioxanyl-2-methyl)phenylphosphino]ethan-P;O,P}cobalt(I) (**4a**)

Einwaage 100 mg (0,13 mmol) **3a** und 0,13 ml 1 N K[HB(*sec*-$C_4H_9)_3$] in THF. Ausbeute 50 mg (61%). Schmp. 0 °C (Zers.). – Raman (Festkörper, –30 °C): 345 cm^{-1} [ν(Co–O)]. – Magnetische Messungen: μ = 2,49–3,04 B.M. (T = 20–373 K; χ_{mol} (korr.) = $38660 \cdot 10^{-6}$–$4234 \cdot 10^{-6}$, χ_{dia} = $-354 \cdot 10^{-6}$ cm mol^{-1}). – MS (FD): m/z = 632 (M^+, 10%).

$C_{24}H_{32}CoIO_4P_2$ (632,30)

Ber.	Co 9,32	I 20,07,	
Gef.	Co 10,17	I 20,74.	

5. Iodobis[diphenyl(tetrahydropyranyl-2-methyl)phosphan-P;O,P]cobalt(I) (**7b**)

Einwaage 320 mg (0,36 mmol) **6b** und 0,36 ml 1 N K[HB(*sec*-$C_4H_9)_3$] in THF. Ausbeute 150 mg (54%). Schmp. –30 °C (Zers.). – Magnetische Messungen: μ = 3,93–3,78 B.M. (T = 20–310 K; χ_{mol} (korr.) = $96600 \cdot 10^{-6}$–$5770 \cdot 10^{-6}$, χ_{dia} = $-472 \cdot 10^{-6}$ cm mol^{-1}).

$C_{36}H_{42}CoIO_2P_2$ (754,51)

Ber.	Co 7,81	I 16,82,	
Gef.	Co 7,84	I 15,89.	

6. Bis[(1,3-dioxolanyl-2-methyl)diphenylphosphan-P;O,P]iodocobalt(I) (**7c**)

Einwaage 1,10 g (1,28 mmol) **6c** und 1,28 ml 1 N K[HB(*sec*-$C_4H_9)_3$] in THF. Ausbeute 360 mg (39%). Schmp. −30 °C (Zers.).

$C_{32}H_{34}CoIO_4P_2$ (730,40)
Ber. Co 8,07 I 17,37,
Gef. Co 8,67 I 17,80.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Dicarbonylcobalt(I)-Komplexe **5a** *und* **8b,c**

Durch eine Lösung der Komplexe **4a, 7b** oder **7c** in THF wird 15 min bei −40 °C ein trockener CO-Strom geleitet. Nach Erwärmen auf R.T. wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende braune Rückstand in 5 ml Ethanol aufgenommen. Beim Abkühlen der Lösung auf −30 °C fallen die Komplexe **5a** und **8b,c** aus. Die braunen Produkte werden abfiltriert (P3) und 4 h im Vakuum getrocknet. Die wichtigsten spektroskopischen Daten dieser Verbindungen gehen aus Tab. I hervor.

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT), der Wacker-Chemie GmbH und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

[1] XXXI. Mitt.: E. Lindner und J. Dettinger, Z. Naturforsch. **46b,** 432 (1991).
[2] E. Lindner, J. P. Reber und P. Wegner, Z. Naturforsch. **43b,** 1268 (1988).
[3] E. Lindner und A. Bader, Coord. Chem. Rev. **108,** 27 (1991).
[4] E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz und P. Wegner, Z. Naturforsch. **42b,** 527 (1987); E. Lindner (Wacker-Chemie GmbH), D.O.S. 3736722 (11. 05. 1989), C.A. **112,** 20680f (1990).
[5] F. A. Cotton, O. D. Faut, D. M. L. Goodgame und R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc. **83,** 1780 (1961).
[6] F. Klein und H. H. Karsch, Inorg. Chem. **14,** 473 (1975).
[7] J. P. Reber, Dissertation, Universität Tübingen (1991).
[8] H. Loevenich und M. Röper, C_1 Mol Chem. **1984,** 155.

Nachdruck – auch auszugsweise – nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages gestattet
Satz und Druck: Allgäuer Zeitungsverlag GmbH, Kempten