Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolkarbonylierung, XIX [1]

Cobalt-katalysierte Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure

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

Cobalt Catalyzed Carbonylation of Methanol to Acetic Acid

Ekkehard Lindner*, Jens-Peter Reber und Peter Wegner

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

Z. Naturforsch. **43b**, 1268–1270 (1988); eingegangen am 6. Juni 1988

Methanol Carbonylation, Acetic Acid, (Ether-Phosphane) Ligands

The bi- to quadridentate 1,3-dioxolane and 1,4-dioxane phosphane ligands $\text{Ph}_n\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_{3-n}$ (**1**, **2**), $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (**3**), and $[-\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2]_2$ (**4**) have been investigated with regard to their efficiency in the carbonylation of methanol to acetic acid using cobalt as a component of the catalyst. While **1**, **2** are unstable towards acetic hydrolysis, **3** and **4** lead to methanol conversions of >95%, and selectivities to methyl acetate and acetic acid of 33%, and 60%, respectively.

Drei- und vierzählige Ether-Phosphane bzw. (Ether-diphos)-Liganden haben sich in Verbindung mit Cobalt als Katalysatormetall bei der Hydrocarbonylierung von Methanol zu Acetaldehyd bezüglich Umsatz und Selektivität als sehr erfolgreich erwiesen [2, 3]. Im Rahmen unserer weiteren Arbeiten untersuchten wir nun auch den Einfluß der mehrzähligen P,O-Liganden **1–4** auf die homogenkatalysierte Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure unter Verwendung von CoI_2 .

Die bislang noch nicht beschriebenen farblosen, sich in wenig polaren Solventien leicht lösenden Liganden **1**, **2** erhält man nach bekannten Verfahren [4] aus LiPPh_2 bzw. Li_2PPh und 2-Chlormethyl-1,3-dioxolan im entsprechenden stöchiometrischen

Verhältnis. Gegenüber Luftsauerstoff verhalten sie sich sowohl in gelöstem Zustand als auch in fester Form weitgehend indifferent. Oxidation tritt erst bei Behandlung mit Wasserstoffperoxid ein. Im Gegensatz zu den Ether-Phosphanen **3** und **4** [2] unterliegen **1** und **2** bei Hochdruckversuchen einer sauren Hydrolyse. Bereits unterhalb pH 5 erfolgt merkliche Zersetzung unter Spaltung des Acetals, die bei pH 2 praktisch vollständig ist. Weitere Hochdruckversuche wurden deshalb nur mit den Steuerliganden **3** und **4** durchgeführt.

Das bei den Hochdruckversuchen eingesetzte Reaktionsgemisch bestand aus reinem Kohlenmonoxid, Methanol, CoI_2 und den Liganden **3** bzw. **4** mit den in Tab. I angegebenen molaren Verhältnissen. Bereits bei 150 °C setzt die Carbonylierung ein, die optimale Arbeitstemperatur wird bei 160 °C erreicht. Bei 200 °C lassen sich im Produktgemisch IR-spektroskopisch größere Mengen Methan nachweisen. Zumischung von Wasserstoff bewirkt die verstärkte Bildung von Acetaldehyd und Acetaldehyddimethylacetal und eine Verringerung des Umsatzes.

Der Methanolumsatz und die Selektivität zu Methylacetat bzw. Essigsäure steigen im Verlauf von 24 Stunden und wiederholtem Aufpressen von Kohlenmonoxid auf ca. 97%, 33% bzw. 60% an (Versuche 1/0–1/5). In der Anfangsphase entsteht bevorzugt Methylacetat. Dessen Abbau zu Essigsäure und regeneriertem Methanol erfolgt sehr langsam. Zusatz von LiI [5] führt zu keiner beschleunigten Spaltung

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Lindner.

Tab. I. Methanolcarboxylierung zu Essigsäure mit Ligand **3**^a und **4**^b ($p_{\text{CO}} = 200$ bar, molare Verhältnisse MeOH:CoI₂:**3** = 400:1:2 bzw. MeOH:CoI₂:**4** = 400:1:1).

Nr.	Umsatz ^c [%]	Selektivitäten ^d [%]		Methylacetat Essigsäure		D ^e [bar]	T ^f [°C]	t ^g [h]
		Acetaldehyd	Acetal ^h					
1/0	46,15	0,95	3,03	50,51	3,56	35,6	180	2
1/1	60,47	2,13	0,78	77,41	6,14	28,2	160	4
1/2	73,83	3,62	0,45	75,17	13,18	11,2	160	6
1/3	99,18	5,10	0,13	56,76	30,16	25,8	160	12
1/4	96,02	6,24	0,00	36,53	50,36		160	18
1/5	96,80	5,63	0,00	33,42	60,36		160	24
2 ⁱ	92,86	3,12	0,00	54,91	35,91	47,9	160	10
3/0	31,24	0,00	0,34	85,02	2,58	48,9	160	4
3/1	78,98	1,47	0,37	88,23	0,29	41,5	160	8
3/2	90,88	2,03	0,20	68,96	13,81	52,2	160	10
3/3	97,52	1,74	0,05	30,60	48,92	78,0	160	14

^a Versuche 1/0–1/5 und 2; ^b Versuche 3/0–3/3; ^c Umsatz = Mole carbonyliertes Methanol/Mole eingesetztes Methanol $\times 100$; ^d Selektivität i = Mole Methanol, carbonyliert zu Produkt i/Mole carbonyliertes Methanol $\times 100$; ^e Druckdifferenz bei 20 °C (Beginn/Ende); ^f Reaktionstemperatur; ^g Reaktionszeit; ^h Acetaldehyddimethylacetal; ⁱ Zusatz von LiI im molaren Verhältnis 4:1 zu CoI₂.

von Methylacetat (Versuch 2). Mit Ausnahme von Acetaldehyd und Acetaldehyddimethylacetal treten keine weiteren Nebenprodukte in nennenswerten Mengen auf.

Der entscheidende Unterschied zwischen den Liganden **3** und **4** liegt darin, daß bei Verwendung von **4** (Versuche 3/0–3/3) Methylacetat schneller gebildet wird und bereits nach vier Stunden eine Selektivität von mehr als 88% erreicht ist. In Anlehnung an **3** benötigt die Weitercarbonylierung von Methylacetat zu Essigsäure erheblichen Zeitaufwand.

Schema 1

P~O: einzähnig P-gebunden; P=O: zweizähnig P,O-gebunden

Für die Methanolcarboxylierung wird der in Schema 1 abgebildete, durch Modellreaktionen am Rhodium nachvollzogene [6] und durch gezielten Einsatz von Katalysatorvorläufer-Komplexen des Cobalts [2] gestützte Katalysezyklus angenommen.

Zur Bildung des katalytisch aktiven Startkomplexes **6** genügen bereits geringe Mengen Wasser, die durch Methanol oder CoI₂ eingebracht werden und durch das Wassergasgleichgewicht [7] den notwendigen Wasserstoff bereitstellen.

Durch die Basizität und den Auf- und Zuklapp-Mechanismus der P,O-Liganden [2, 6] werden vier entscheidende Reaktionsschritte begünstigt: Addition von CO an den Startkomplex **6**, oxidative Addition von CH₃I an den fünffach koordinierten Komplex **7** zu **8**, Methylwanderung unter Bildung von **9** und reduktive Eliminierung von CH₃C(O)I unter Rückbildung von **6**.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Argon und in getrockneten und schutzgasgesättigten Lösungsmitteln. Massenspektren: Varian MAT 711 A (Direkteinlaß, 200 °C, 70 eV). – IR-Spektren: Bruker IFS 114c. – ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 80,0 MHz, int. Standard TMS). – ³¹P{¹H}-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32,39 MHz, ext. Standard 85-proz. H₃PO₄/D₂O). – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106 mit Datenstation CVT 960. – Hochdruckversuche: 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. – GC-Untersuchungen: Carlo Erba Vega Serie 6000 mit FID und Dünnfilm-Kapillarsäule DB-Wax 50, Länge 60 m; Integrator Hewlett Packard 3393 A. – Auswertung der Hochdruckversuche: Personal Computer HP Vectra 35, Programm Framework II von Ashton Tate.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der *P,O*-Liganden **1** und **2**

Zu einer Lösung von PPh_2H bzw. Ph_2PH in 100 ml Diethylether wird bei -30°C innerhalb 1 h unter Rühren eine solche von *n*-BuLi in *n*-Hexan getropft. Anschließend läßt man auf 20°C erwärmen, wobei sich die gebildeten Phosphide lösen. Nach erneutem Abkühlen auf -30°C tropft man zur Reaktionsmischung im Verlauf von 1/2 h 2-Chlormethyl-1,3-dioxolan und läßt innerhalb 15 h auf 20°C erwärmen. Nach Zugabe von 50 ml NH_4Cl -haltigem Wasser (halbesättigte Lösung) trennt man die organische Phase ab und trocknet sie über ausgeheiztem Kieselgel. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bleiben die Produkte als gelbe Öle zurück. **1** wird aus *n*-Hexan bei -30°C umkristallisiert. **2** kristallisiert nach Hochvakuumdestillation (Siedebereich $160\text{--}170^\circ\text{C}$ bei 0,2 mbar) aus.

1. (1,3-Dioxolanyl-2-methyl)diphenylphosphan (**1**)

Einwaage 9,1 ml (52,0 mmol) PPh_2H , 20,8 ml (52,0 mmol) einer 2,5 N *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan, 5,2 ml (52,0 mmol) 2-Chlormethyl-1,3-dioxolan. Ausb. 10,8 g (76%), Schmp. 32°C . – IR (fest/KBr, cm^{-1}): 1122 st [$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$]. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 20°C): $\delta = 2,47\text{--}2,53$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,32$ Hz; 2H, PCH_2), 3,71–4,12 (m; 4H, OCH_2), 4,92–5,11 (q, $^3J_{\text{HH}} = 5,32$ Hz; 1H, CH), 7,25–7,57 (m; Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 20°C): $\delta = -24,8$ (s). – MS: $m/z = 272$ (24%, M^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$ (272,28)

Ber. C 70,58 H 6,29,

Gef. C 70,79 H 6,36.

2. Bis(1,3-dioxolanyl-2-methyl)phenylphosphan (**2**)

Einwaage 2,9 ml (26,0 mmol) PPhH_2 , 32,5 ml (52,0 mmol) einer 1,6 N *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan, 5,2 ml (52,0 mmol) 2-Chlormethyl-1,3-dioxolan. – Ausb. 2,9 g (40%), Schmp. 25°C . – IR (Film, cm^{-1}): 1121 st [$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$]. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 20°C): $\delta = 2,20\text{--}2,27$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,06$ Hz; 4H, PCH_2), 3,68–4,08 (m; 8H, OCH_2), 4,88–5,07 (q, $^3J_{\text{HH}} = 5,28$ Hz; 2H, CH), 7,10–7,70 (m; Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 20°C): $\delta = -41,6$ (s). – MS: $m/z = 282$ (10%, M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$ (282,28)

Ber. C 59,57 H 6,78,

Gef. C 60,61 H 7,13.

Hochdruckversuche

Mischungen aus 50,0 g (1560,0 mmol) Methanol, 1,2 g (3,9 mmol) CoI_2 und 2,4 g (7,8 mmol) **3** bzw. 1,8 g (3,9 mmol) **4** werden in einem Autoklaven 2 h bei 160°C einem Anfangsdruck von 200 bar CO -Druck ausgesetzt. Nach raschem Abkühlen werden die Produktgemische gaschromatographisch unter Verwendung eines Temperaturprogramms untersucht: Starttemperatur 50°C (10 min isotherm), Aufheizrate $48^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 150°C (14 min isotherm); die Identifizierung einzelner Komponenten erfolgte anhand der Retentionszeiten, zur quantitativen Bestimmung diente *n*-Propanol als interner Standard. Die Methanolumsätze ergeben sich aus der Menge an carbonyliertem Methanol, die Selektivitäten wurden auf die umgesetzte Menge Methanol bezogen.

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

- [1] 18. Mitt.: E. Lindner, A. Bader, E. Glaser, B. Pfeleiderer, W. Schumann und E. Bayer, J. Organomet. Chem., im Erscheinen.
- [2] E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz und P. Wegner, Z. Naturforsch. **42b**, 1527 (1987).
- [3] E. Lindner, A. Sickinger und P. Wegner, J. Organomet. Chem. **349**, 75 (1988).

- [4] E. Lindner, A. Sickinger und P. Wegner, J. Organomet. Chem. **312**, C37 (1986).
- [5] R. W. Wegman und D. C. Busby, J. Mol. Catal. **39**, 261 (1987).
- [6] E. Lindner und B. Andres, Chem. Ber., im Erscheinen.
- [7] R. M. Laine und E. J. Crawford, J. Mol. Catal. **44**, 357 (1988).