Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanol-carbonylierung, 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**) [$D = CH_2C_4H_9O_2$ (**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 $K[HB(sec-C_4H_9)_3]$ results in the formation of the cobalt(I) complexes $ICo[D\sim P(Ph)CH_2CH_2P(Ph)\sim D]$ (**4a**) and $ICo(D\sim PPh_2)(D\sim PPh_2)$ (**7b,c**) ($D\sim P: \eta^1-P$ coordinated; $D\sim P: \eta^2-O,P$ 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 (Ether-phosphan)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 $K[HB(sec-C_4H_9)_3]$ in THF bei $-40^\circ C$ bzw. $-30^\circ C$ 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 $K[HB(sec-C_4H_9)_3]$ 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 $-40^\circ C$. 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 Methanol-carbonylierung 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. $-193\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$. 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.

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})^{\text{a}}$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})^{\text{a}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})^{\text{b}}$	$\delta(^{31}\text{P})^{\text{c}}$
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 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -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. $\text{D} \sim \text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph}) \sim \text{D}$ (**1a**) ($\text{D} = \text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$) wurde nach Lit. [4], $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_5\text{H}_9\text{O}$ (**2b**) nach Lit. [1] und $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ (**2c**) nach Lit. [2] dargestellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32,39 MHz; ext. Standard 85-proz. Phosphorsäure/ D_2O oder 1-proz. Phosphorsäure/

$[\text{D}_6]\text{Aceton}$). – 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 711 A Finnigan TSQ 70 (EI: Direkt-einlaß, 70 eV, 200 °C; FAB: Nitrobenzylalkohol, 70 eV, 30 °C). – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106 mit Datenstation CVT 960 und Atomabsorptionsspektrometer 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 $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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. Diido{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) $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ausbeute 3,27 g (86%). Schmp. 174°C . – IR (KBr): 1119 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$]. – FIR (Polyethylen): 206, 272 cm^{-1} [$\nu(\text{CoI}_2)$]. – Magnetische Messungen: $\mu = 4,39\text{--}4,86$ B.M. ($T = 20\text{--}310\text{ K}$; χ_{mol} (korr.) = $120800 \cdot 10^{-6} \text{--} 95260 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{\text{dia}} = -406 \cdot 10^{-6} \text{ cm mol}^{-1}$). – MS (EI): $m/z = 759$ (M^+ , 45%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{CoI}_2\text{O}_4\text{P}_2$ (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) $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ausbeute 1,95 g (89%). Schmp. 188°C . – IR (KBr): 1087 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$]. – FIR (Polyethylen): 204, 227 cm^{-1} [$\nu(\text{CoI}_2)$]. – Magnetische Messungen: $\mu = 4,61\text{--}4,88$ B.M. ($T = 20\text{--}310\text{ K}$; χ_{mol} (korr.) = $132500 \cdot 10^{-6} \text{--} 96160 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{\text{dia}} = -524 \cdot 10^{-6} \text{ cm mol}^{-1}$). – MS (FAB): $m/z = 754$ ($\text{M}^+ - \text{I}$, 64%).

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{CoI}_2\text{O}_5\text{P}_2$ (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) $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ausbeute 1,42 g (66%). Schmp. 138°C (Zers.). – IR (KBr): 1133 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$]. – FIR (Polyethylen): 208, 235 cm^{-1} [$\nu(\text{CoI}_2)$]. – Magnetische Messungen: $\mu = 4,23\text{--}4,90$ B.M. ($T = 20\text{--}310\text{ K}$; χ_{mol} (korr.) =

$111900 \cdot 10^{-6} \text{--} 97020 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{\text{dia}} = -457 \cdot 10^{-6} \text{ cm mol}^{-1}$). – MS (FAB): $m/z = 857$ (M^+ , 10%).

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{CoI}_2\text{O}_4\text{P}_2$ (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 $\text{K}[\text{HB}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)_3]$ in THF versetzt. Die erhaltenen dunkelroten Lösungen werden bei -30°C im Vakuum auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingengt. 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 $\text{K}[\text{HB}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)_3]$ in THF. Ausbeute 50 mg (61%). Schmp. 0°C (Zers.). – Raman (Festkörper, -30°C): 345 cm^{-1} [$\nu(\text{Co-O})$]. – Magnetische Messungen: $\mu = 2,49\text{--}3,04$ B.M. ($T = 20\text{--}373\text{ K}$; χ_{mol} (korr.) = $38660 \cdot 10^{-6} \text{--} 4234 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{\text{dia}} = -354 \cdot 10^{-6} \text{ cm mol}^{-1}$). – MS (FD): $m/z = 632$ (M^+ , 10%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{CoIO}_4\text{P}_2$ (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 $\text{K}[\text{HB}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)_3]$ in THF. Ausbeute 150 mg (54%). Schmp. -30°C (Zers.). – Magnetische Messungen: $\mu = 3,93\text{--}3,78$ B.M. ($T = 20\text{--}310\text{ K}$; χ_{mol} (korr.) = $96600 \cdot 10^{-6} \text{--} 5770 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{\text{dia}} = -472 \cdot 10^{-6} \text{ cm mol}^{-1}$).

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{CoIO}_5\text{P}_2$ (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*-C₄H₉)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 Dicarboxylcobalt(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, C₁ Mol Chem. **1984**, 155.