

Metallkatalysierte Synthese von cyclischen Carbonaten aus Kohlendioxid und Oxiranen

Von Michael Ratzenhofer und Horst Kisch¹⁾

Im Hinblick auf die Verwendung von leicht verfügbaren anorganischen Primärchemikalien in der organischen Synthese kommt den Reaktionen von Kohlendioxid neues Interesse zu^[1]. Die Umsetzung mit Methyloxiran (1) ergibt je nach Reaktionsbedingungen Polycarbonate^[2] oder das monomere Carbonat 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (2)^[3]. Alle bisher bekannten katalytischen Verfahren zur Synthese von (2) arbeiten bei erhöhtem CO₂-Druck (5–200 atm) und erhöhter Temperatur (100–200 °C)^[3,4]. Wir berichten nun über Katalysatoren, die bereits bei Raumtemperatur und Normaldruck wirksam sind.

Gibt man (1) zu einer Mischung aus einem Metallhalogenid und einer Lewis-Base unter CO₂, so läßt sich IR-spektroskopisch die Bildung von (2), $\nu(\text{CO}) = 1800 \text{ cm}^{-1}$ in (1), beobachten, und schließlich erhält man reines (2) durch einfache Vakuumdestillation direkt aus dem Reaktionskolben. So ergab das Katalysatorsystem MoCl₅/PPh₃ die besten Umsätze und Ausbeuten beim Molverhältnis 1:6 seiner Komponenten und 100- bis 200fachem Überschuß an (1), bezogen auf MoCl₅ (vgl. Arbeitsvorschrift und Tabelle 1).

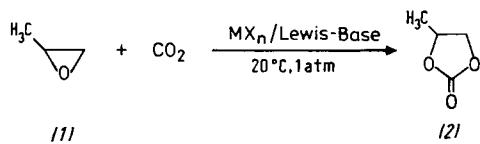


Tabelle 1. Aktivität einiger Katalysatorsysteme für die Synthese von (2) aus Kohlendioxid und (1) bei Normalbedingungen (7 d Reaktionszeit, in 10 ml (1) als Lösungsmittel).

MX _n /Lewis-Base [a]	[MX _n] [mol/l]	Ausbeute an (2) [b]	Umsatz- zahl [c]
AlCl ₃ /PPh ₃	0.14	47	46
AlCl ₃ /NEt ₃ (1:3)	0.23	52	32
Al ₂ /PPh ₃	0.1	46	67
TiCl ₄ /PPh ₃	0.09	15	24
CrCl ₃ /PPh ₃ (1:3)	0.19	< 1	< 1
MoCl ₅ /PBu ₃	0.1	55	79
MoCl ₅ /PPh ₃ (1:5)	0.15	78	76
MoCl ₅ /(C ₄ H ₉ O) ₃ /PPh ₃	0.063	13	31
MoCl ₅ /NEt ₃	0.084	36	61
WCl ₆ /PPh ₃	0.044	36	29
FeCl ₃ /PPh ₃	0.185	75	58
CoCl ₂ /PPh ₃ (1:5)	0.034	76	32
NiBr ₂ /PPh ₃	0.16	20	18

[a] Molverhältnis 1:6, wenn nicht anders angegeben. [b] Isoliertes Produkt (% bezogen auf eingesetztes (1)). [c] mol (2)/mol MX_n.

Als die wirksamsten Katalysatoren erwiesen sich Mischungen aus Triphenylphosphan und Aluminium-, Molybdän- oder Eisenhalogeniden. Kontrollversuche zeigten, daß keine der beiden Katalysatorkomponenten alleine die Bildung von (2) induziert. Übergangsmetallverbindungen niedriger Oxidationsstufen wie z. B. *trans*-(N₂)₂W(diphos)₂ oder CoCl(PPh₃)₃ katalysieren die Reaktion nicht; der letztgenannte Komplex wird allerdings bei hoher Temperatur und hohem Druck aktiv^[3].

Erste mechanistische Untersuchungen wurden mit dem Katalysatorsystem AlCl₃/Lewis-Base durchgeführt: Setzt man (1) mit AlCl₃ unter Argon um, so entsteht in einer stark exothermen Reaktion [MeCH(Cl)CH₂O]₃Al^[5]. Wir haben

gefunden, daß dieses Chloralkoholat CO₂ im Verhältnis 1:1 aufnimmt; das Produkt zeigt im IR-Spektrum (KBr) starke Banden bei 1610 und 1430 cm⁻¹ und ist wahrscheinlich das durch CO₂-Insertion in eine der Al—O-Bindungen des Alkoholats gebildete Metall-alkylcarbonat^[6]. Erst nach Zusatz von PPh₃, Pyridin oder NEt₃ entsteht aus dem Aluminium-alkylcarbonat das Dioxolanon (2). Der letzte Reaktionsschritt läuft nur in polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Oxetan oder Methyloxiran ab.

Das hier beschriebene Verfahren ist die einfachste Methode zur Synthese cyclischer Carbonate aus Kohlendioxid und Oxiranen. Der Nachteil der langen Reaktionsdauer von etwa sieben Tagen wird durch die Vorteile der milden Reaktionsbedingungen, sehr guten Ausbeuten (90–100% bezogen auf umgesetztes Oxiran) und Rückgewinnung von unverbrauchtem Oxiran weitgehend aufgewogen. Bei Verwendung einer chiralen Lewis-Base könnte das Katalysatorsystem im Prinzip auch eine einfache Synthese chiraler Dioxolanone ermöglichen. Erste Versuche mit MoCl₅ und (R)-(+)-Dimethyl(1-phenylethyl)amin, (+)-Brucin, (R,R)-(-)-1,2-Bis(dimethylamino)cyclohexan, (-)-2-Methyldimethylphosphoran, (+)-Bis(2-methyl)methylphosphoran oder (+)-2,2-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphinomethyl)-1,3-dioxolan („diop“) waren noch nicht erfolgreich^[7].

Arbeitsvorschrift

Zu 2.0 g (7.3 mmol) Molybdänpentachlorid und 11 g (42 mmol) Triphenylphosphan werden in einem Zweihalskolben unter CO₂-Atmosphäre langsam 100 ml (1430 mmol) Methyloxiran (1) getropft. Die Lösung wird sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum destilliert: Zuerst geht nicht umgesetztes (1) über (50 ml, 50%), dann reines Produkt (2) bei $K_p = 45\text{--}50 \text{ } ^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$; Ausbeute: 68.7 g (47% bezogen auf eingesetztes (1), 94% bezogen auf umgesetztes (1)); Umsatzzahl: 92 mol (2)/mol MoCl₅. Die Versuche mit anderen Katalysatoren wurden analog ausgeführt.

Eingegangen am 4. April,
ergänzt am 22. Oktober 1979 [Z 423]

[1] Zusammenfassung: M. E. Volpin, J. S. Kolomnikov, Organomet. React. 5, 313 (1975); Pure Appl. Chem. 33, 567 (1973).

[2] W. Kuran, S. Pasynkiewicz, J. Skupinska, Makromol. Chem. 178, 47 (1976).

[3] H. Koinuma, H. Kato, H. Hirai, Chem. Lett. 1977, 517.

[4] J. T. Dunn, US-Pat. 2773881 (1953); A. F. Millikan, US-Pat. 2993908 (1958); G. W. Crosby, A. F. Millikan, US-Pat. 2994704, 2994705 (1958); K. Shimomura, S. Yata, M. Gogo, C. Tsuno, Jap. 70 38,534 (1970); Y. Fujita, T. Morimoto, Jap. 72 15,951 (1972); J. Harada, A. Kimura, J. Takeshita, K. Watanebe, H. Sugahara, Jap. Kokai 77 03,064 (1977).

[5] Vgl. F. Schmidt, Brit. Pat. 716 126 (1955).

[6] Vgl. M. Hidai, T. Hikita, Y. Uchida, Chem. Lett. 1972, 521.

[7] Für experimentelle Mitarbeit danken wir Dr. I.-J. Wang, für die chiralen Phosphane Dr. J. Neuffer.

Struktur metallfreier Corrinoide aus Rhodopseudomonas sphaeroides

Von Bernd Dresow, Gerhard Schlingmann,
William S. Sheldrick und Volker B. Koppenhagen¹⁾

Metallfreie Corrinoide interessieren als mögliche Vorstufen der Vitamin-B₁₂-Biosynthese sowie als Ausgangsmaterial für die Vitamin-B₁₂-Analoga mit anderen Metallen. Sie werden bisher hauptsächlich aus dem schwefelhaltigen Purpurbakterium *Chromatium vinosum* gewonnen, wobei die Ausbeuten allerdings so gering sind (ca. 1 mg/100 g Bakterien-

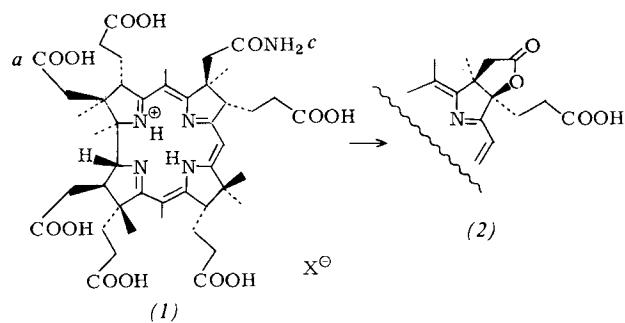
[1] Priv.-Doz. Dr. H. Kisch, Dr. M. Ratzenhofer

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[*] Dr. V. B. Koppenhagen, Dr. B. Dresow, Dr. G. Schlingmann,
Dr. W. S. Sheldrick
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

feuchtmasse, d. h. ca. 0.05 mg/l), daß die Bereitstellung größerer Mengen erheblichen Aufwand erfordert^[1]. Bei der Untersuchung weiterer phototroper Bakterien auf ihre Fähigkeit zur Bildung metallfreier Corrinoide fanden wir, daß *Rhodopseudomonas sphaeroides* unter Cobaltmangelbedingungen bis zu 3 mg/l dieser Verbindungen in das Medium ausscheidet^[2]. Damit ist diese Substanzklasse erstmals im Gramm-Maßstab zugänglich geworden.

Rhodopseudomonas sphaeroides produziert – anders als *Chromatium vinosum* – nucleotidfreie Polycarbonsäuren, die wahrscheinlich auf dieser biogenetisch frühen Stufe vom Organismus als „Fehlprodukt“ erkannt und ausgeschieden werden. Aus dem Kulturgut von *Rhodopseudomonas sphaeroides* isolierten wir ein Gemisch von isomerenfreiem Hydrogenobyrinsäureamid (1) (20%) und Hydrogenobyrinsäurediamid (80%). Die Position der Amidfunktion von (1) wurde durch Umwandlung von (1) in Hydrogenobyrinsäure-*c*-lacton (2)^[3] ermittelt. (2) konnte nach Einbau der zentralen $\text{Co}(\text{CN})_2$ -Gruppe und Veresterung mit Methanol/Schwefelsäure als Dicyanocobyrinsäure-hexamethylester-*c*-lacton identifiziert werden.



Die beiden Amidpositionen im biosynthetisch folgenden Hydrogenobyrinsäurediamid wurden durch Röntgen-Strukturanalyse des entsprechenden $\text{Co}(\text{CN})_2$ -haltigen Produkts (3) den Seitenketten *a* und *c* zugeordnet (Abb. 1). Die *c*-Amidfunktion ließ sich auch unabhängig davon durch Lactonisierung bestimmen.

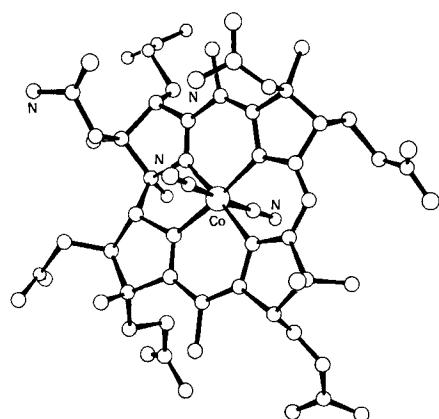


Abb. 1. Molekülstruktur von Dicyanocobyrinsäure-*a,c*-diamid (3) [4].

(3) kristallisiert orthorhombisch zusammen mit drei Wassermolekülen^[4]. Wegen des Netzwerks von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, das die Kristallstruktur stabilisiert, sind die isotropen Temperaturfaktoren der O- und N-Atome der potentiellen OH- bzw. NH_2 -Gruppen relativ niedrig (0.039–0.092 Å²). Zusätzlich haben die Heteroatome innerhalb einer Seitenkette sehr ähnliche Temperaturfaktoren; die Unterschiede betragen maximal 0.01 Å². Dies ermöglicht eine Analyse der isotropen Temperaturfaktoren zur Plazierung der OH- und NH_2 -Funktionen; dabei resultiert

die Formulierung als *a,c*-Diamid. Diese Annahme wird auch durch die Länge der H-Brücken gestützt: An den Seitenketten *a* und *c* beträgt sie 2.85–2.96 Å, was typisch für N...O-Brücken ist, an den restlichen Seitenketten 2.56–2.79 Å, was für O...O-Brücken spricht. Bindungslängen und -winkel in (3) sind ähnlich wie in anderen metallhaltigen Corrinoiden.

Eingegangen am 6. September 1979 [Z 434a]

[1] J. I. Toohey, Proc. Natl. Acad. Sci. 54, 934 (1965); V. B. Koppenhagen, E. Warmuth, F. Wagner, 3. Symp. Tech. Microbiol., Berlin 1973, S. 323.

[2] B. Dresow, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1978.

[3] Erhältlich durch Umsetzung von Hydrogenobyrinsäure-*c*-amid mit *N*-Iod-succinimid in verdünnter Essigsäure bei Raumtemperatur.

[4] (3) · 3 H_2O , Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 15.191(3)$, $b = 22.578(3)$, $c = 14.656(3)$ Å, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.38$ g cm⁻³. Die Struktur wurde zu $R = 0.070$, $R_w = 0.065$ für 4306 unabhängige Reflexe (CuK_α , $3.0 \leq 2\theta \leq 135.0^\circ$) mit $F^2 \geq 2.0\sigma(F^2)$ verfeinert. Alle Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. H-Atome wurden nicht berücksichtigt.

Zur Struktur gelber metallfreier und cobalthaltiger Corrinoide

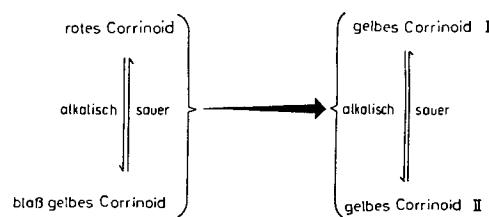
Von Gerhard Schlingmann, Bernd Dresow, Volker B. Koppenhagen, Wulf Becker und William S. Sheldrick^[1]

Alle roten metallfreien Corrinoide, die bisher aus phototrophen Bakterien isoliert wurden, wandeln sich unter alkalischen Bedingungen irreversibel in eine gelbe Form um. Solche gelben Produkte kommen auch in größeren Mengen im Kulturfiltrat von Fermentationen mit *Rhodopseudomonas sphaeroides* oder *Rhodopseudomonas capsulata* vor^[1]. Hinsichtlich einer möglichen Weiterverwendung für Synthesen von Vitamin-B₁₂-Antimetaboliten ist die Strukturaufklärung der gelben Corrinoide von Bedeutung.

Wir konnten zeigen, daß rote metallfreie Corrinoide mit Basen jeglicher Art zunächst unter Farbwechsel von rot nach blaßgelb in eine deprotonierte Form übergehen, die bei sofortiger Renenutralisation nahezu quantitativ die rote Ausgangsverbindung zurückbildet^[2]. Bei längerer alkalischer Behandlung findet darüber hinaus eine irreversible Umwandlung in eine stabile gelbe Corrinoidform statt. Dieses gelbe Corrinoid ist je nach pH-Wert protoniert (gelbes Corrinoid I) oder deprotoniert (gelbes Corrinoid II) (Schema 1).

Zur Strukturaufklärung wurde die Modellverbindung Hydrogenobyrinsäure-*a,c*-diamid (150 mg) mit 0.2 N KOH in ihre gelbe Form umgewandelt, und zwar unter weitgehendem Sauerstoffausschluß. Durch Einbau der $\text{Co}(\text{CN})_2$ -Gruppe und Veresterung mit Methanol/Schwefelsäure erhielt man als Hauptprodukt die gelbe Verbindung (1), die aus Methanol/Ether kristallisiert (Abb. 1).

Das trikline (1) · 0.5 H_2O („gCoPSE“) enthält zwei unabhängige Moleküle im Kristallgitter^[3]. Die C-5-Methylgruppe



Schema 1. Umwandlungen metallfreier Corrinoide.

[*] Dr. V. B. Koppenhagen, Dr. G. Schlingmann, Dr. B. Dresow, Dipl.-Chem. W. Becker, Dr. W. S. Sheldrick, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Mascheroder Weg 1, D-3000 Braunschweig-Stöckheim