

Metallkatalysierte Synthese von cyclischen Carbonaten aus Kohlendioxid und Oxiranen

Von Michael Ratzenhofer und Horst Kisch^[*]

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), ν(CO)=1800 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).

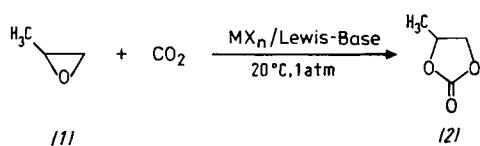


Tabelle 1. Aktivität einiger Katalysatorsysteme für die Synthese von (2) aus Kohlendioxid und (1) bei Normalbedingungen (7 d Reaktionszeit, in 10 ml (1) als Lösungsmittel).

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=45–50 °C/0.1 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. Pat. 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. Koppenhagen^[*]

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-

[*] 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 1

[*] 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