

Umsetzung von Kohlendioxid mit Allenen zu β,γ -ungesättigten Carbonsäuren

Michael North*

β,γ -ungesättigte Carbonsäuren · Allene · Hydrocarboxylierungen · Kohlendioxid · Palladium

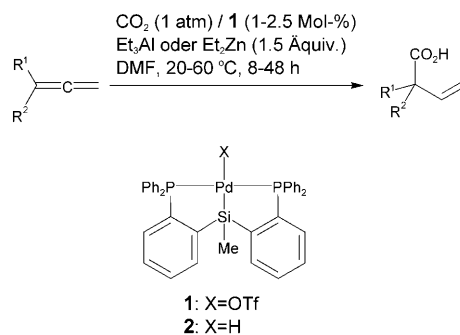
Die Verwendung von Kohlendioxid als Ausgangsverbindung für chemische Umsetzungen stößt auf immer größeres Interesse.^[1] Der Hauptgrund dafür liegt in der weit verbreiteten Annahme, dass steigende Kohlendioxidkonzentrationen in der Atmosphäre direkt für die globale Erwärmung und die damit verbundenen Klimaveränderungen verantwortlich sind.^[2] Wenn das von standortgebundenen Erzeugern wie Kraftwerken, die fossile Brennstoffe verwenden, Ölraffinerien, Ammoniak-Anlagen oder Zementfabriken erzeugte Kohlendioxid-Abgas als Rohstoff für die chemische Industrie genutzt werden könnte, würde dies nicht nur eine Reduzierung der Kohlendioxid-Emissionen, sondern auch eine neue Einnahmequelle für diese Industriezweige bedeuten. Derzeit bilden weniger als 10 % der Produkte aus Ölraffinerien die Ausgangsmaterialien für fast die gesamte chemische Industrie,^[3] der Rest dient als Kraftstoff. Selbst wenn die chemische Industrie Kohlendioxid als einziges Ausgangsmaterial einsetzen könnte (wobei zu berücksichtigen ist, dass man derzeit sowohl Chemikalien als auch Energie aus fossilen Brennstoffen nutzt), ließen sich aus diesem Grund die Kohlendioxidemissionen lediglich um 10–20 % reduzieren. Diese Zahl könnte jedoch wesentlich höher sein, wenn Kohlendioxid in Brennstoffe und in Bausteine für die chemische Industrie überführt werden könnte.^[4]

Ungeachtet der Debatte über die globale Erwärmung geht man allgemein davon aus,^[5] dass die weltweite Produktion von Öl und Gas in den nächsten 10–40 Jahren ihren Höhepunkt erreichen wird (Kohlevorkommen sind noch für weitere 200 Jahre vorhanden^[6]). Es besteht daher ein immer dringender Handlungsbedarf bei der Suche nach neuen und erneuerbaren Rohstoffen für die chemische Industrie. Dabei präsentiert sich Kohlendioxid als billiges und leicht zugängliches Ausgangsmaterial. Allerdings ist Kohlendioxid eine sehr unreaktive Verbindung, die spontan nur mit reaktiven Grignard- oder Organolithium-Verbindungen reagiert. Es ist jedoch bekannt, dass Übergangsmetallkomplexe^[1,7] die Bildung von Carbonsäuren aus Kohlendioxid und weniger nucleophilen Verbindungen wie Boronsäureestern,^[8] Organo-

zinkreagentien,^[9] Allylstannanen,^[10] Alkinen,^[11] konjugierten Dienen^[12] und Allenen^[11,13,14] katalysieren. Unter den Katalysatorsystemen werden am häufigsten Metalle der Gruppe 10 wie Nickel^[8b,9b,11,12,14] und Palladium^[9b,10,13,15] angewendet.

Um Kohlendioxid als Ausgangsmaterial in der chemischen Synthese verwenden zu können, muss eine Reihe von Voraussetzungen erfüllt sein. Die Umsetzung sollte bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck stattfinden, da ansonsten die Erzeugung der zum Erhitzen (oder Kühlen) oder Komprimieren benötigten Energie mehr Kohlendioxid produziert, als bei der chemischen Reaktion verbraucht wird. Es sollte außerdem eine katalytische Reaktion sein, und die anderen Reaktionskomponenten sollten leicht zugänglich sein (vorzugsweise aus erneuerbaren Rohstoffquellen). Schließlich sollte eine große Nachfrage für die Reaktionsprodukte bestehen. Diesen Anforderungen Genüge tragend, wird Kohlendioxid (wenn auch nicht unbedingt als „Abfall“ erzeugtes Kohlendioxid) bereits in mehreren großtechnischen Prozessen umgesetzt,^[1] beispielsweise bei der Harnstoffproduktion, bei der Synthese von Salicylsäure (für die Aspirinproduktion) und bei der Herstellung von cyclischen Carbonaten und Polycarbonaten.

Takaya und Iwasawa verdeutlichten in einem kürzlich veröffentlichten Bericht,^[15] was bei Verwendung des Bausteins Kohlenstoffdioxid erreicht werden kann und worin einige der noch vorhandenen Probleme bestehen. Sie untersuchten die Herstellung von β,γ -ungesättigten Carbonsäuren durch reduktive Addition von Kohlendioxid an Allene (Schema 1). Ähnliche palladium-^[13] und nickelskatalysierte^[14]

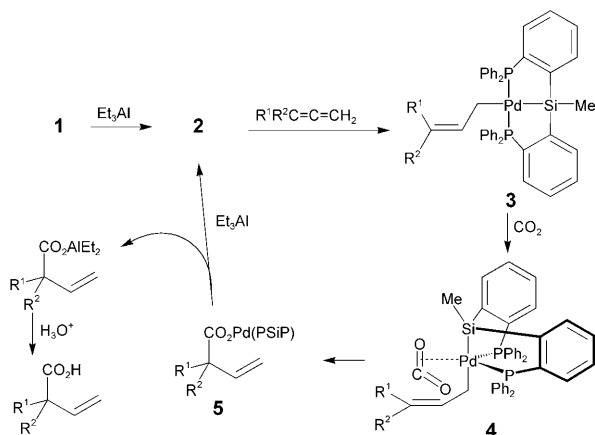


Schema 1. Umsetzung von Allenen zu β,γ -ungesättigten Säuren. DMF = *N,N*-Dimethylformamid, Tf = Trifluormethansulfonyl.

[*] M. North

School of Chemistry, Bedson Building, Newcastle University
 Newcastle upon Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)
 Fax: (+44) 191-222-6929
 E-Mail: michael.north@ncl.ac.uk
 Homepage: <http://www.staff.ncl.ac.uk/michael.north/>

Reaktionen sind bereits bekannt, diese führen jedoch zu Carbonsäurederivaten. Das Neue an der Studie von Takaya und Iwasawa ist die Verwendung des Palladiumkomplexes **1** mit einem Silyl-Pinzettenliganden, um die Regioselektivität und die Reaktivität der Zwischenstufen zu steuern. Unter den Reaktionsbedingungen wird **1** in den Hydridkomplex **2** überführt; das Hydrid wird nach der Transmetallierung zum Ethylmetallreagens durch β -Eliminierung gebildet. Die nachfolgende Addition von **2** an die sterisch weniger gehinderte Doppelbindung des Allens führt zum σ -Allyl-Komplex **3**, in dem das Palladiumatom am Ende des Allylsystems gebunden ist (Schema 2). Der Silyl-Pinzettenligand bewirkt, dass **3** als



Schema 2. Vorgeschlagener Katalysezyklus.

Allyl- und nicht als π -Allyl-Komplex vorliegt. Die gespannte planar-quadratische Struktur von **3** und das elektronenschiebende Siliciumatom erhöhen die Nucleophilie des Palladiumzentrums und ermöglichen dadurch die Reaktion mit Kohlendioxid zu dem trigonal-bipyramidal koordinierten Komplex **4**. Die Einschiebung von Kohlendioxid mit anschließender Allylverschiebung führt dann zum Carboxylatkomplex **5**, der durch eine zweite Transmetallierung und β -Eliminierung wieder in das Ethylmetallreagens **2** überführt wird und das Aluminium- oder Zinksalz der β,γ -ungesättigten Carbonsäure freisetzt. Die Säure wird daraus durch saure Aufarbeitung erhalten. Der dreizählige Silyl-Pinzettenligand verhindert die Freisetzung von Palladium(0) und damit Palladium(0)-katalysierte Nebenreaktionen.

Bemerkenswert an diesem Reaktionsverlauf ist die Umsetzung von Kohlendioxid unter Atmosphärendruck und nahe bei Raumtemperatur. Selbst wenn höhere Temperaturen benötigt werden, so liegen diese in einem Bereich ($< 60^\circ\text{C}$), der für die meisten Chemie- oder Kraftwerkanlagen als nicht verwertbar gilt, sodass Abwärme als Heizquelle dienen könnte.^[16] Die Umsetzung kann in Gegenwart zahlreicher funktioneller Gruppen ausgeführt werden (beispielsweise mit Ethern, Estern, Acetalen, Carbamaten und Ketonen). Neben 1,1-disubstituierten Allenen können monosubstituierte und 1,3-disubstituierte Substrate umgesetzt werden, auch wenn hier kleinere Mengen ($< 10\%$ gesamt) der regioisomeren β,γ - und α,β -ungesättigten Säuren entstehen. β,γ -ungesättigte Säuren sind nützliche difunktionelle Ausgangsverbindungen,

die leicht in wertvolle Chemikalien umgewandelt werden können.

Unter dem Gesichtspunkt der Kohlendioxidfixierung hat dieser Ansatz jedoch zwei wesentliche Einschränkungen. Zum einen werden 1.5 Äquivalente der Hydridendonoren Triethylaluminium oder Diethylzink benötigt. Der Einsatz eines Überschusses dieser pyrophoren Reagentien ist besonders im großtechnischen Maßstab äußerst unerwünscht, und ihre Herstellung bedarf erheblicher Mengen an Chemikalien und Energie. Man könnte eventuell in Betracht ziehen, diese metallorganischen Hydridendonoren durch einen sekundären Alkohol wie 2-Propanol, das als Hydriddonor in der Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion fungiert, zu ersetzen.^[17] Eine zweite Einschränkung besteht in der Notwendigkeit, die Allene im großen Maßstab verfügbar zu machen. Diese Verbindungen werden aber im Allgemeinen in mehreren Syntheseschritten hergestellt, wiederum unter großem Chemikalien- und Energieaufwand.^[18]

Insgesamt zeigt die vorgestellte Umsetzung, dass es möglich ist, Kohlendioxid als Ausgangsmaterial zur Herstellung hoch funktionalisierter Verbindungen unter milden Bedingungen einzusetzen. Sie sollte wesentlich dazu beitragen, den verbreiteten Mythos zu entlarven, dass Kohlendioxid sowohl thermodynamisch als auch kinetisch zu inert ist, um in der chemischen Synthese eine nützliche Ausgangsverbindung darzustellen.

Online veröffentlicht am 28. April 2009

- [1] a) H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielsen, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953–996; b) T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387; c) M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975–2992.
- [2] *Climate Change 2007: Synthesis Report; International Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, **2007**.
- [3] P. R. Courty, A. Chauvel, *Catal. Today* **1996**, *29*, 3–15.
- [4] a) G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 487–498; b) E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, J. M. Smieja, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 89–99.
- [5] a) R. W. Bentley, *Energy Policy* **2002**, *30*, 189–205; b) D. L. Greene, J. L. Hopson, J. Li, *Energy Policy* **2006**, *34*, 515–531.
- [6] K. Kaygusuz, A. Kaygusuz, *Renewable Energy* **2002**, *25*, 431–453.
- [7] a) P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 747–764; b) D. H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063–2095; c) X. Yin, J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 27–59.
- [8] a) K. Ukai, M. Aoki, J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8706–8707; b) J. Takaya, S. Tadami, K. Ukai, N. Iwasawa, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2697–2700; c) T. Ohishi, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5876–5879; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5792–5795.
- [9] a) H. Ochiai, M. Jang, K. Hirano, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2681–2683; b) C. S. Yeung, V. M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7826–7827.

- [10] a) M. Shi, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5057–5058; R. Johansson, O. F. Wendt, *Dalton Trans.* **2007**, 488–492.
- [11] M. Aoki, M. Kaneko, S. Izumi, K. Ukai, N. Iwasawa, *Chem. Commun.* **2004**, 2568–2569.
- [12] a) M. Takimoto, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10008–10009; b) M. Takimoto, Y. Nakamura, K. Kimura, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5956–5957.
- [13] T. Tsuda, T. Yamamoto, T. Saegusa, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *429*, C46–C48.
- [14] a) M. Takimoto, M. Kawamura, M. Mori, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2599–2601; b) M. Takimoto, M. Kawamura, M. Mori, Y. Sato, *Synlett* **2005**, 2019–2022.
- [15] J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15254–15255.
- [16] T. Mohammadi, M. Akbarabadi, *Desalination* **2005**, *181*, 35–41.
- [17] K. Nishide, M. Node, *Chirality* **2002**, *14*, 759–767, zit. Lit.
- [18] L. K. Sydnese, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1133–1150, zit. Lit.

ChemMedChem is a much needed journal in the field of drug discovery and medicinal chemistry. The high standards of the publishing team results in both serious evaluation and rapid publication.

Ivano Bertini (University of Florence, Italy)

www.ChemMedChem.org

