

Bifunktionelle Katalysatoren zur Synthese cyclischer Carbonate aus Oxiranen und Kohlendioxid

Horst Kisch^{*,*)}, Roberto Millini und Ing-Jing Wang

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie,
D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

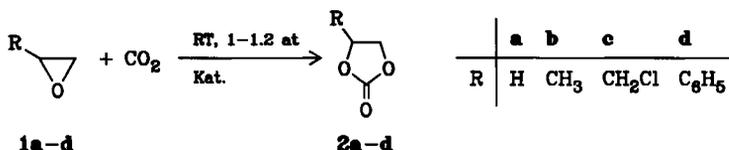
Eingegangen am 13. August 1985

Preparation of Cyclic Carbonates from Oxiranes and Carbon Dioxide in the Presence of Bifunctional Catalysts

Mixtures of metal halides and alkylammonium iodides catalyze the synthesis of cyclic carbonates **2** from oxiranes and carbon dioxide at room temperature and atmospheric pressure. The chemoselective reaction proceeds smoothly with mono-substituted oxiranes while 1,2-disubstituted substrates are inert. By the use of chiral oxiranes the reaction opens a simple access to chiral carbonates like (*R*)- and (*S*)-4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one (**2c**). Insertion of carbon dioxide into the C–O bond occurs with retention of configuration and with optical yields of 73–98%.

Im Zusammenhang mit der Synthese organischer Verbindungen aus leicht verfügbaren anorganischen Grundstoffen werden gegenwärtig Reaktionen von Kohlendioxid intensiv untersucht¹⁾. Die Umsetzung mit Oxiranen (**1**) ergibt je nach Reaktionsbedingungen Polycarbonate²⁾ oder monomere 1,3-Dioxolan-2-one (**2**). Als Katalysatoren zur Herstellung dieser cyclischen Carbonate dienen Amine³⁾, Oniumverbindungen⁴⁾, Metallsalze⁵⁾, Organometallhalogenide⁶⁾ und Übergangsmetallkomplexe⁶⁾. Daneben werden noch Mischungen von organischen Halogeniden mit Salzen schwacher Säuren⁷⁾, von Grignardverbindungen mit Aminen⁸⁾, von Kaliumiodid mit Kronenethern⁹⁾, Oniumverbindungen mit Aminen¹⁰⁾ und von Lewisäuren mit Lewisbasen verwendet^{11,12)}. Allen Verfahren ist gemeinsam, daß sie großen Druck (10–200 at CO₂) und hohe Temperatur (100–200 °C) benötigen. Lediglich für das System (Tetraphenylporphinato)aluminiummethoxid/Imidazol wurde kürzlich eine geringe katalytische Aktivität bei Raumtemperatur und 1 at Kohlendioxid beobachtet¹³⁾. Wir hatten gefunden, daß unter denselben milden Bedingungen Lewisäure/Lewisbase-Kombinationen eine wenn auch langsame katalytische Reaktion ermöglichen¹²⁾.

Schema 1



^{*)} Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen.

Im folgenden berichten wir über neue, bifunktionelle Katalysatoren, welche eine chemoselektive Synthese cyclischer Carbonate aus Oxiranen und Kohlendioxid gestatten. Bei Verwendung chiraler Oxirane eröffnet sich ein einfacher Zugang zu optisch aktiven Carbonaten.

Ergebnisse und Diskussion

Kombinationen aus Lewissäuren und Oniumverbindungen katalysieren die Bildung der Dioxolanone **2** aus **1** und Kohlendioxid (Schema 1) effektiver als die früher beschriebenen Katalysatoren (z. B. $\text{MoCl}_5/\text{PPh}_3^{12b}$). Als katalytisch wirksamstes System für diese bei Raumtemperatur und 1–1.2 at Kohlendioxid verlaufende Carbonatsynthese erweist sich $\text{ZnCl}_2/(\text{nBu})_4\text{NI}$. Am Beispiel der Reaktion mit Methyloxiran (**1b**) ist der Einfluß der Katalysator-komponenten auf die Ausbeute in Tab. 1 zusammengefaßt. Mit Lewissäure oder Onium-verbindung alleine findet keine Carbonatbildung statt. Gibt man zu Zinkchlorid steigende Mengen von Tetrabutylammoniumiodid, so wird eine nennenswerte Ausbeute erst ab äquimolaren Konzentrationen erreicht (Beispiele 1–5). Mit einem vierfachen Überschuß der

Tab. 1. Bildung von Propylencarbonat (4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on) (**2b**) aus Kohlendioxid und Methyloxiran (**1b**) in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung^{a)}

Nr.	Katalysator ^{b)}		t (h)	2b (%)
1	$\text{ZnCl}_2/(\text{nBu})_4\text{NI}$	(0.2:0.1)	24	20
2	$\text{ZnCl}_2/(\text{nBu})_4\text{NI}$	(0.2:0.1)	24	57
3	$\text{ZnCl}_2/(\text{nBu})_4\text{NI}$	(0.2:0.4)	24	80
4	$\text{ZnCl}_2/(\text{nBu})_4\text{NI}$	(0.2:0.6)	24	90
5	$\text{ZnCl}_2/(\text{nBu})_4\text{NI}$	(0.2:0.8)	24	98
6	$\text{ZnCl}_2/(\text{nBu})_4\text{NI}$	(4.0:16)	3.5	90
7	$[\text{ZnCl}_2\text{I}_2][(\text{nBu})_4\text{N}]_2$	(0.2)	24	23
8	$\text{ZnBr}_2/(\text{nBu})_4\text{NI}$	(0.2:0.8)	24	94
9	$\text{ZnI}_2/(\text{nBu})_4\text{NI}$	(0.2:0.8)	24	29
10	$\text{ZnCl}_2/(\text{nBu})_4\text{NBr}$	(0.1:0.3)	24	59
11	$\text{ZnCl}_2/(\text{nBu})_4\text{NCl}$	(0.1:0.4)	24	6
12	$\text{ZnCl}_2/(\text{CH}_3\text{CO})(\text{Me})_3\text{NI}^c)$	(0.2:0.3)	48	21
13	$\text{ZnCl}_2/\text{Ph}(\text{Et})(\text{Me})_2\text{NI}^c)$	(0.12:0.35)	40	94
14	$\text{ZnCl}_2/\text{Et}_4\text{NI}^c)$	(0.7:1.4)	21	55.5
15	$\text{ZnCl}_2/(\text{nBu})(\text{Et})_3\text{NI}^c)$	(0.15:0.30)	24	50
16	$\text{ZnCl}_2/(\text{nBu})_3(\text{Me})\text{NI}$	(0.03:0.10)	72	49
17	$\text{ZnCl}_2/(\text{n-C}_{10}\text{H}_{21})_3(\text{Me})\text{NI}$	(0.03:0.10)	72	7.5
18	$\text{ZnCl}_2/\text{L-PhCH}(\text{Me})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{I}$	(0.22:0.27)	40	93
19	$\text{ZnCl}_2/(\text{nBu})_4\text{PI}$	(0.15:0.30)	24	50
20	$\text{ZnCl}_2/(\text{nBu})_4\text{PBr}$	(0.15:0.3)	24	33
21	$\text{ZnCl}_2/(\text{nBu})_4\text{PCL}$	(0.2:0.3)	48	9
22	$\text{ZnCl}_2/\text{Ph}_4\text{SbBr}$	(0.1:0.3)	72	61
23	$\text{ZnCl}_2/\text{Et}_3\text{SI}$	(0.1:0.3)	93	88
24	ZnCl_2/KI	(0.7:1.4) ^{c,d)}	21	98
25	$\text{MoCl}_5/(\text{nBu})_4\text{NI}$	(0.18:1.0) ^{d)}	24	63
26	$\text{FeCl}_3/(\text{nBu})_4\text{NI}$	(0.36:1.0) ^{d)}	24	31
27	$\text{AlCl}_3/(\text{nBu})_4\text{NI}$	(0.36:1.0) ^{d)}	24	1

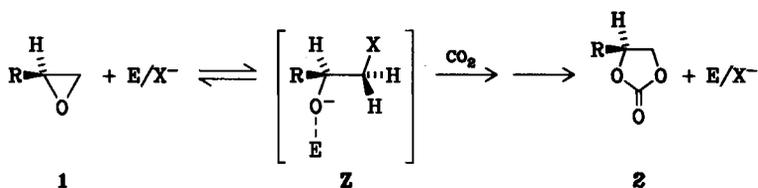
^{a)} 58 g (1.0 mol) **1b**, 1–1.2 at CO_2 . Die Ausbeute an **2b** bezieht sich auf destillativ isoliertes Produkt. — ^{b)} Zusammensetzung in Klammern (mol-% rel. zu **1b**). — ^{c)} Katalysator wurde in 30 ml **2b** gelöst. — ^{d)} 17.2 g (0.296 mol) **1b**.

Oniumverbindung läßt sich die etwa hundertfache Substratmenge in 24 h nahezu quantitativ in **2b** überführen. Erhöhung der Katalysatorkonzentration führt zu größerer Reaktionsgeschwindigkeit (Beispiel 6). Variiert man die Lewissäurekomponente, nimmt die Ausbeute in der Reihenfolge $\text{ZnCl}_2 \approx \text{ZnBr}_2 \gg \text{ZnI}_2$ (Beispiele 5, 8, 9) und $\text{MoCl}_5 > \text{FeCl}_3 \gg \text{AlCl}_3$ (Beispiele 25–27) ab. Ammoniumverbindungen führen zu größerer katalytischer Aktivität als Phosphonium-, Stibonium- und Sulfoniumverbindungen, wobei die Ausbeute in der Reihe $\text{QI} \approx \text{QBr} \gg \text{QCl}$ abnimmt (Q = Oniumkation, Beispiele 10, 11, 19–23). Die Struktur der Ammoniumiodide beeinflußt zwar die Reaktionsgeschwindigkeit (Beispiele 12–18), für die katalytische Wirksamkeit ist jedoch nur die Anwesenheit der Iodid-Ionen essentiell. Dementsprechend kann auch Kaliumiodid als Komponente eingesetzt werden (Beispiel 24). Damit in Einklang steht auch der Befund, daß mit chiralen Ammoniumsalzen keine optische Induktion beobachtet wird.

Die Struktur des Epoxids hat einen deutlichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Mit dem Katalysator $\text{ZnCl}_2/(\text{nBu})_4\text{NI}$ betragen die Ausbeuten in der Reihe **1b**, **1a**, **1c**, **1d** unter den Bedingungen des Beispiels 5 (Tab. 1) 98, 52, 37 und 27%. 2,3-Disubstituierte Oxirane wie Cyclohexenoxid und 2,3-Dimethyloxiran reagieren dagegen nicht.

Diese Befunde zeigen, daß die Wirksamkeit der Katalysatoren auf dem Vorliegen einer elektrophilen und nucleophilen Komponente beruht, dem Prinzip der bifunktionellen Katalyse¹⁴. Die starke Abhängigkeit der Ausbeute von der Iodidkonzentration läßt auf eine nucleophile Ringöffnung des Oxirans als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt schließen¹⁵. Da aber elektronenliefernde Substituenten eine Beschleunigung der Reaktion hervorrufen, dürfte der nucleophile Angriff am C-2-Atom elektrophil katalysiert ablaufen (Schema 2). Dies entspricht der protonenkatalysierten Ringöffnung von Epoxiden, welche den gleichen Substituenteneinfluß zeigt, während sie im nichtkatalysierten Fall entgegengesetzt verläuft¹⁶. Nucleophiler Angriff des 2-Halogenalkoholats an Kohlendioxid führt entweder direkt zu **2b** oder zunächst zum entsprechenden Carboxylat-Ion, welches durch innere Substitution des Halogenid-Ions (X^-) das cyclische Carbonat ergibt. Die Natur der elektrophilen Katalysatorkomponente (E) ist zur Zeit nicht bekannt. ZnCl_2 oder dessen Solvate sind auszuschließen, da diese, wie AlCl_3 ¹², irreversibel mit **1b** reagieren. Wahrscheinlicher erscheinen Tri- und Tetrahalogenozinkate (Beispiel 7).

Schema 2



Um Aufschluß über den sterischen Verlauf der Reaktion zu erhalten, wurden chirale Epoxide eingesetzt. Mit (*S*)-**1b** erhält man stereoselektiv das schon bekannte (*S*)-**2b**¹⁷, mit (*S*)- und (*R*)-**1c** die bisher nicht beschriebenen (*S*)- und (*R*)-**2c**. Während die Reaktion von (*S*)-**1b** das Produkt (*S*)-**2b** in einer optischen Ausbeute von 98% liefert, sinkt diese im Falle von (*R*)-**1c** bzw. (*S*)-**1c** auf 73 bzw. 81%. Aus den in Methanol gemessenen Drehwerten errechnet sich $[\alpha]_D^{20}$ für (*S*)-**2c** und (*R*)-**2c** zu +37.55 bzw. -37.43°. Die beträchtliche Racemisierung im Falle von **1c** läßt sich erklären, wenn man eine nucleophile Ringöffnung¹⁵ durch die im Katalysatorsystem vorhandenen Chlorid-Ionen berücksichtigt, da das Intermediat **Z** (R = CH_2Cl , X = Cl) dann achiral wird.

Experimenteller Teil

Alle Oxirane wurden vor Gebrauch destilliert. (S)-**1b** stammte von Fluka AG, (S)- und (R)-**1c** wurden gemäß Lit.¹⁷⁾ synthetisiert. Zinkhalogenide wurden bei 100°C/0.1 Torr entwässert. Für präparative GC-Trennungen wurde ein Gerstel-Labormechnik-AMPG-60-Gerät, für analytische Zwecke ein Hewlett-Packard 427-Chromatograph verwendet.

Synthese der 1,3-Dioxolan-2-one 2: Die Katalysatorkomponenten werden gemischt und dann in 1.0 mol **1** gelöst. Unter kräftigem Rühren wird CO₂ (1 at) eingeleitet. Nach Reaktionsende wird nichtumgesetztes **1** bei Normaldruck, das Produkt **2 i**. Vak. abdestilliert. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich von Sdp., ¹H- und IR-Spektren mit Literaturdaten¹⁸⁾.

Synthese chiraler Carbonate 2: 60 mg (0.16 mmol) Tetrabutylammoniumiodid und 5.5 mg (0.040 mmol) Zink(II)-chlorid wurden in 20 mmol des chiralen Oxirans **1** gelöst. Unter kräftigem Rühren wird mit einer Bürette CO₂ zugeführt. Nach beendeter Gasaufnahme wird das Produkt durch Kugelrohrdestillation (0.1 Torr) abgetrennt und die Ausbeute bestimmt (**2b**: 65%, **2c**: 50%). Die weitere Reinigung erfolgte durch präparative GC (2 m Säule, 20% OV-17 auf Chromosorb P 60–89 mesh, 140°C, 520 ml N₂/min).

Für die gaschromatographische Bestimmung der enantiomeren Zusammensetzung wurde die chirale Polysiloxanphase XE-60-L-Valin-(R)- α -phenylethylamid¹⁹⁾ verwendet (50 m Kapillarsäule, 100°C, 0.8 at in H₂, FID). Aus (S)-**1b** wurde ein Enantiomerengemisch, $[\alpha]_D^{20} = -2.3^\circ$ ($c = 0.885$ m in Ethanol), aus 99.2% (S)-**2b** und 0.8% (R)-**2b** erhalten. Der Literaturwert²⁰⁾ für (S)-**2b** beträgt $[\alpha]_D^{25} = 1.7^\circ$ ($c = 0.92$ m in Ethanol). Aus (S)-**1c** wurde eine Mischung, $[\alpha]_D^{20} = +30.52^\circ$ ($c = 2.981$ m in Methanol), aus 90.63% (S)-**2c** und 9.37% (R)-**2c** erhalten, und aus (R)-**1c** eine Mischung, $[\alpha]_D^{20} = -27.40^\circ$ ($c = 2.905$ m in Methanol), von 86.6% (R)-**2c** und 13.4% (S)-**2c**. Daraus errechnet sich für (S)- bzw. (R)-4-(Chlormethyl)-1,3-dioxolan-2-on (**2c**) $[\alpha]_D^{20} = +37.56$ bzw. -37.43° . Die Retentionszeiten betragen 32 min für (R)-**2c** und 33 min für (S)-**2c**.

CAS-Registry-Nummern

(s)-**1b**: 16088-62-3 / (s)-**1c**: 67843-74-7 / (s)-**2b**: 51260-39-0 / (R)-**2b**: 16606-55-6 / (s)-**2c**: 99968-48-6 / (R)-**2c**: 99968-49-7 / ZnCl₂: 7646-85-7 / ZnBr₂: 7699-45-8 / ZnI₂: 10139-47-6 / KI: 7681-11-0 / AlCl₃: 7446-70-0 / FeCl₃: 7705-08-0 / MoCl₅: 10241-05-1 / Bu₄N⁺ · I⁻: 311-28-4 / Bu₄N⁺ · Br⁻: 1643-19-2 / Bu₄N⁺ · Cl⁻: 1112-67-0 / Et₄N⁺ · I⁻: 68-05-3 / Bu₄P⁺ · I⁻: 3115-66-0 / Bu₄P⁺ · Br⁻: 3115-68-2 / Bu₄P⁺ · Cl⁻: 2304-30-5 / Et₃S⁺ · I⁻: 1829-92-1 / Ph₄Sb⁺ · Br⁻: 16894-69-2 / EtMePhN⁺ · I⁻: 1006-07-1 / Et₃BuN⁺ · I⁻: 4186-63-4 / Bu₃MeN⁺ · I⁻: 3085-79-9 / AcMe₃N⁺ · I⁻: 5306-77-4 / (*n*-C₁₀H₂₁)₃MeN⁺ · I⁻: 10586-69-3 / (L)-Me₃NCH(Me)(Ph)⁺ · I⁻: 17279-33-3 / Bu₄N⁺ · $\frac{1}{2}$ ZnCl₂I₂⁻: 100020-31-3

¹⁾ R. Eisenberg und D. E. Hendriksen, Adv. Catal. **28**, 119 (1979).

²⁾ S. Hayase, T. Ito, S. Suzuki und M. Wada, J. Polymer Sci. **20**, 1433 (1982).

³⁾ Union Carbide and Carbon Corp. (Erf. J. T. Dunn), US-Pat. 2773881 (11. Dez. 1956) [Chem. Abstr. **51**, 6685b (1957)]; C. Neri und G. Cipriani, Swiss Pat. 620434 (28. Nov. 1980) [Chem. Abstr. **94**, 208845c (1981)].

⁴⁾ Pure Oil Co. (Erf. A. F. Millikan und G. W. Crosby), US-Pat. 2993908 (25. Juli 1961) [Chem. Abstr. **55**, 25982g (1961)]; G. W. Crosby und A. F. Millikan, US-Pat. 2994704, 2994705 (1. Aug. 1961) [Chem. Abstr. **55**, 25982h (1955)]; R. Nomura, A. Ninagawa und H. Matsuda, J. Org. Chem. **45**, 3735 (1980); H. Matsuda, A. Ninagawa, R. Nomura und T. Tsuchida, Chem. Lett. **1979**, 573; Jefferson Chemical Co. (Erf. M. Lichtenwalter und J. F. Cooper), US-Pat. 2773070 (4. Dez. 1956) [Chem. Abstr. **51**, 7408f (1957)]; Union Carbide Corp. (Erf. Ch. H. McMullen, J. R. Nelson, B. C. Ream und J. A. Sims), D.O.S. 2855232 (28. Juni 1979) [Chem. Abstr. **91**, 140363z (1979)].

⁵⁾ Kyowa Chemicals Co. (Erf. K. Shimomura, S. Yata, M. Gogo und Ch. Tsuno), Japan. Pat. 7038534 (5. Dez. 1970) [Chem. Abstr. **74**, 87433t (1971)]; H. Matsuda, A. Ninagawa und R. Nomura, Chem. Lett. **1979**, 1261.

- ⁶⁾ H. Koinuma, H. Kato und H. Hirai, Chem. Lett. **1977**, 517; R. J. De Pasquale, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 157.
- ⁷⁾ Mitsui Petrochemical Ind. (Erf. Y. Fujita und T. Morimoto), Japan. Pat. 7215951 (12. Mai 1972) [Chem. Abstr. **77**, 33923w (1972)]; Y. Fujita, T. Morimura und T. Nakano, Japan. Pat. 7201625 (17. Jan. 1972) [Chem. Abstr. **76**, 85406d (1972)]; Idemitsu Kosan Co. (Erf. J. Harada, A. Kimura, Y. Takeshita, K. Watanabe und H. Sugahara), Japan. Pat. 76141871 (7. Dez. 1976) [Chem. Abstr. **87**, 38863t (1977)].
- ⁸⁾ Idemitsu Kosan Co. (Erf. A. Kimura, J. Harada, Y. Takeshita, K. Watanabe und H. Sugahara), Japan. Pat. 7703064 (11. Jan. 1977) [Chem. Abstr. **87**, 38864u (1977)].
- ⁹⁾ ^{9a)} Nippon Shokubai Kagaku, Kogyo Co., Japan. Pat. 81128778 (8. Okt. 1981) [Chem. Abstr. **96**, 68968j (1982)]. — ^{9b)} G. Rokicki, W. Kuran und B. Pgorzelska-Marciniak, Monatsh. Chem. **115**, 205 (1984).
- ¹⁰⁾ Mitsubishi Petrochemical Co., Japan. Pat. 8249614 (23. März 1982) [Chem. Abstr. **97**, 144848k (1982)].
- ¹¹⁾ Nisso Petrochemical Industries Co. (Erf. F. Ota, T. Tobita und K. Ishikawa), Japan. Pat. 7613720 (3. Febr. 1976) [Chem. Abstr. **85**, 5208p (1976)]; Mitsui Petrochemical Ind. (Erf. Y. Fujica, T. Morimoto und T. Nakano), Japan. Pat. 7226786 (19. Juli 1972) [Chem. Abstr. **77**, 139451f (1972)].
- ¹²⁾ M. Ratzenhofer und H. Kisch, Angew. Chem. **92**, 303 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 317 (1980).
- ¹³⁾ T. Aida und Sh. Inoue, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1304 (1983).
- ¹⁴⁾ Siehe z. B. H. G. O. Becker, Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen, 3. Aufl., S. 159, Verlag H. Deutsch, Zürich 1975.
- ¹⁵⁾ J. Buddrus, Angew. Chem. **84**, 1173 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 1041 (1972), und dort zit. Literatur.
- ¹⁶⁾ J. K. Addy und R. E. Parker, J. Chem. Soc. **1965**, 645.
- ¹⁷⁾ J. J. Baldwin, A. W. Raab, K. Mensler, B. H. Arison und D. E. McClure, J. Org. Chem. **43**, 4876 (1978).
- ¹⁸⁾ Physikal. Eigenschaften von **2a–d** siehe Lit. ^{9b)}.
- ¹⁹⁾ W. A. König, I. Benecke und S. Sievers, J. Chromatogr. **217**, 71 (1981); W. A. König und K. Ernst, ebenda **280**, 135 (1983); W. A. König, E. Steinbach und K. Ernst, Angew. Chem. **96**, 516 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 527 (1984).
- ²⁰⁾ V. Usieli, A. Pilersdorf, S. Shor, J. Katzhendler und S. Sarel, J. Org. Chem. **39**, 2073 (1974).

[189/85]