



(10) **DE 10 2017 102 850 A1** 2018.08.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2017 102 850.1**

(22) Anmeldetag: **13.02.2017**

(43) Offenlegungstag: **16.08.2018**

(51) Int Cl.: **B01J 31/02 (2006.01)**
C07D 317/36 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der
Universität Rostock, 18059 Rostock, DE**

(74) Vertreter:

**Gulde & Partner Patent- und
Rechtsanwaltskanzlei mbB, 10179 Berlin, DE**

(72) Erfinder:

**Steinbauer, Johannes, 18057 Rostock, DE;
Werner, Thomas, Dr., 18057 Rostock, DE; Li,
Wu, 18059 Rostock, DE; Büttner, Hendrik, 18057
Rostock, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	2005 / 0 085 656	A1
US	6 114 564	A
US	2 667 497	A

**BLATTMANN, H. et al.: Isocyanate- and
Phosgene-Free Routes to Polyfunctional Cyclic
Carbonates and Green Polyurethanes by Fixation
of Carbon Dioxide. In: Macromolecular Rapid
Communications, Vol. 35, 2014, S. 1238 – 1254**

**JP S63115893 A (Abstract) und DWPI-Abstract/
-Daten zu JP S63115893 A**

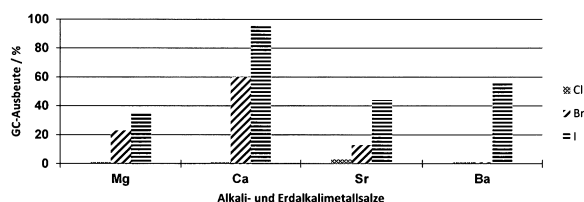
**ROKICKI, G. et al.: Cyclic Carbonates from
Carbon Dioxide and Oxiranes. In: Monatshefte für
Chemie, Vol. 115, 1984, S. 205 – 214**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Katalysatorsystem sowie Verfahren zur Herstellung von zyklischen Carbonaten unter milden Reaktionsbedingungen**

(57) Zusammenfassung: Um ein Katalysatorsystem zur Herstellung von zyklischen Carbonaten durch Umsetzung von Epoxiden und Kohlenstoffdioxid bereitzustellen, das es ermöglicht, zyklische Carbonate unter im Vergleich zum Stand der Technik milden Reaktionsbedingungen herzustellen, wird vorgeschlagen, dass das Katalysatorsystem aus mindestens einem Erdalkalihalogenid und mindestens einem geschlossenen und/oder offenen Polyether besteht. Zudem werden ein Verfahren zur Herstellung zyklischer Carbonate, zyklische Carbonate sowie deren Verwendungen offenbart.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem zur Herstellung von zyklischen Carbonaten, ein Verfahren zur Herstellung zyklischer Carbonate durch Umsetzung von Epoxiden und Kohlenstoffdioxid (CO₂), verfahrensgemäß hergestellte zyklische Carbonate, sowie deren Verwendung.

[0002] Für die Synthese zyklischer Carbonate aus Epoxiden sind Katalysatoren und Katalysatorsysteme bekannt. So wird beispielsweise in der US 2,773,070 die Verwendung von Tetraalkylammoniumhalogeniden als Katalysatoren offenbart. Diese kommen unter harschen Reaktionsbedingungen, d. h. erhöhtem Druck von mehr als 20 Bar und erhöhter Temperatur von mehr als 100°C zum Einsatz, was energetisch ungünstig ist und die Umsetzung empfindlicher Substrate limitiert.

[0003] US 2,667,497 beschreibt die Nutzung von MgCl₂, MgBr₂, MgI₂, CaCl₂, CaBr₂ und CaI₂ als Katalysatoren für die Umsetzung von Epoxiden mit CO₂. Dabei wurden die Epoxide bei 200°C, mit 1 bis 2 Äquivalenten CO₂ und einer Katalysatorbeladung von 1-2 wt% in 0,5-2 h umgesetzt.

[0004] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, für die Umsetzung von Epoxiden mit CO₂ zu zyklischen Carbonaten Katalysatoren bzw. Katalysatorsysteme bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik zumindest teilweise vermeiden.

[0005] Diese Aufgabe wird durch ein Katalysatorsystem nach Anspruch 1 und das Verfahren nach Anspruch 12 gelöst.

[0006] Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem besteht aus mindestens einem Erdalkalihalogenid und mindestens einem geschlossenen und/oder offenen Polyether.

[0007] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von zyklischen Carbonaten aus einem Epoxid und Kohlenstoffdioxid unter Verwendung des entsprechenden Katalysatorsystems.

[0008] Das Katalysatorsystem und das Verfahren werden nachstehend gemeinsam eingehend beschrieben.

[0009] Durch die Realisierung besonders milder Reaktionsbedingungen können unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens Epoxid-Substrate umgesetzt werden, die unter harscheren Reaktionsbedingungen instabil sind. Auf diese Weise können vorteilhafterweise nunmehr zyklische Carbonate generiert werden, die so auf konventionellem Wege (d.h. mit den im Stand der Technik bekannten Katalysatoren und Katalysatorsystemen) nicht oder bestenfalls nur in geringen Ausbeuten zugänglich waren.

[0010] Die Erfindung betrifft daher ferner auch zyklische Carbonate, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, sowie deren Verwendung als Ausgangsmaterialien für die Synthese von isocyanatfreien Polyurethanen, Weichmachern, Schmierstoffen, Lösungsmitteln, Elektrolyten, Feinchemikalien oder Polymeren.

[0011] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen niedergelegt und in den Ausführungsbeispielen beschrieben. Sie betreffen die Auswahl des Erdalkalimetalls, des Halogenids und des verwendeten Polyethers (Co-Katalysators).

[0012] Für das erfindungsgemäße Katalysatorsystem können erfindungsgemäß auch Mischungen verschiedener Erdalkalihalogenide und/oder Mischungen verschiedener Polyether eingesetzt werden, um den verschiedensten verfahrenstechnischen oder auch ökonomischen Anforderungen gerecht zu werden, wie nachstehend ausgeführt.

[0013] Bevorzugt sind die Halogenide der Erdalkalimetalle ausgewählt aus der Gruppe Magnesiumhalogenid, Calciumhalogenid, Strontiumhalogenid, Bariumhalogenid, wobei Calciumhalogenid besonders bevorzugt wird.

[0014] Vorzugsweise ist das Erdalkalimetallhalogenid ein Erdkaliiodid, Erdkalibromid oder Erdkalichlorid, bevorzugt ein Erdkaliiodid oder ein Erdkalibromid und am bevorzugtesten ein Erdkaliiodid, da mit den Iodiden auch bei milden Reaktionstemperaturen von unter 50°C eine hohe Aktivität beobachtet werden kann.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Erdalkalihalogenid Calciumiodid oder Calciumbromid und besonders bevorzugt Calciumiodid.

[0016] Alle Iodid-basierten erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen unter relativ milden Bedingungen eine relativ hohe Aktivität auf. Insbesondere CaI_2 weist eine deutlich höhere Aktivität als alle anderen erfindungsgemäßen Katalysatoren auf. Des Weiteren weist auch CaBr_2 als einziges bromidbasiertes Katalysatorsystem eine hohe Aktivität auf.

[0017] Aus ökonomischen Gründen können jedoch auch Katalysatorsystemvarianten mit offenen Polyethern, welche geringere Aktivität aufweisen, bevorzugt werden, da die offenen Polyether kostengünstiger sind. Aus diesem Aspekt können auch Mischungen aus geschlossenen und offenen Polyethern bevorzugt werden.

[0018] Die beiden Komponenten des Katalysatorsystems (Erdalkalihalogenuid und Polyether) können hierbei getrennt oder im Falle des geschlossenen Polyethers als Komplex vorliegen.

[0019] Vorteilhaft sind die gegenüber dem Stand der Technik deutlich milderen Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur, CO_2 -Druck), welche durch dieses Katalysatorsystem insbesondere in Form eines Komplexes ermöglicht werden.

[0020] Bevorzugte Reaktionsparameter für die Umsetzung von terminalen und internen Epoxiden mit Katalysatorvarianten die offene und/oder geschlossene Polyether Co-Katalysatoren beinhalten sind wie folgt.

[0021] Vorzugsweise wird das Katalysatorsystem gegenüber dem Epoxid in einem Verhältnis von 0,00001 mol% bis 50 mol%, bevorzugt 0,01 mol% bis 10 mol% eingesetzt.

[0022] Vorzugsweise liegt der Partialdruck des Kohlendioxids $p(\text{CO}_2)$ im Bereich von 0,0001 bar bis 100 bar, bevorzugt im Bereich 1 bar bis 50 bar.

[0023] Vorzugsweise liegt die Reaktionstemperatur im Bereich von 0°C bis 150°C , bevorzugt zwischen 0°C bis 100°C , besonders bevorzugt zwischen 0°C bis 50°C .

[0024] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte (milde) Reaktionsbedingungen sind in Bezug auf die Umsetzung von terminalen Epoxiden Temperaturen zwischen 0°C bis 50°C und CO_2 -Drücke im Bereich 1 bar bis 10 bar.

[0025] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte (milde) Reaktionsbedingungen sind in Bezug auf die Umsetzung von internen Epoxiden Temperaturen zwischen 0°C bis 100°C und CO_2 -Drücke im Bereich 1 bar bis 25 bar.

[0026] Besonders bevorzugte Reaktionsbedingungen sind noch nachstehend in der Beschreibung angegeben, die innerhalb der hier gegebenen Grenzen liegen.

[0027] In einer Variante des Verfahrens erfolgt die Umsetzung des Epoxids in Gegenwart eines Lösungsmittels, wobei das verwendete Lösungsmittel besonders bevorzugt Dichlormethan, Chloroform, Acetonitril, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OMe}$ oder 2-Butanon ist.

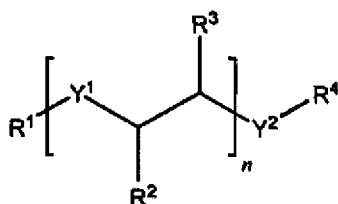
[0028] Darüber hinaus zeichnet sich das Katalysatorsystem durch eine breite Anwendbarkeit auf verschiedenste Substratklassen (einfach-, zweifach- und dreifach substituierte Epoxide) und eine hohe Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen in der oder den Seitenketten der umgesetzten Epoxide aus, wie nachstehend anhand der Beispiele ersichtlich.

[0029] Als Polyether, welcher als Co-Katalysator fungiert, können gleichermaßen offene und geschlossene (zyklische) Polyether oder Mischungen aus geschlossenen und/oder offenen Polyethern verwendet werden.

[0030] Dabei weisen unter identischen Reaktionsbedingungen Katalysatorsystemvarianten mit geschlossenen Polyethern eine höhere Aktivität auf als Varianten mit offenen Polyethern.

[0031] In einer Ausführungsform des Verfahrens ist der Co-Katalysator ein offener Polyether, der gegenüber den geschlossenen Polyethern kostengünstiger ist.

[0032] Vorzugsweise weist der offene Polyether die allgemeine Struktur I auf.



wobei

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 sind unabhängig voneinander

-H, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkenyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkynyl, -Cycloalkyl, -Aryl, verzweigtes oder unverzweigtes -Arylalkyl, -Heteroaryl, und verzweigtes oder unverzweigtes -Heteroarylalkyl.

[0033] Benachbarte Reste R^1 bis R^4 können zudem unabhängig von anderen benachbarten Resten R^1 bis R^4 durch einen aromatischen oder nicht-aromatischen Ring miteinander verbrückt sein.

[0034] Y^1 und Y^2 sind unabhängig voneinander O, S, N-R, wobei R ausgewählt ist aus: verzweigtes oder unverzweigtes -Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkenyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkynyl, -Cycloalkyl, -Aryl, verzweigtes oder unverzweigtes -Arylalkyl, -Heteroaryl, und substituiertes oder nicht-substituiertes -Heteroarylalkyl.

[0035] Nachstehende bevorzugte Varianten betreffen R, R^1 bis R^4 , Y^1 und Y^2 gleichermaßen.

[0036] Alkyl steht bevorzugt für einen unverzweigten aliphatischen Rest mit 1 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt 1 C-Atom.

[0037] Alkenyl steht bevorzugt für einen unverzweigten Alkenyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen.

[0038] Alkynyl steht bevorzugt für einen unverzweigten Alkynyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen.

[0039] Cycloalkyl steht bevorzugt für einen zyklischen aliphatischen Rest mit 3 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt 6 C-Atome.

[0040] Aryl steht bevorzugt für einen aromatischen Rest, mit 4 bis 10 C-Atomen, besonders bevorzugt 6 C-Atome.

[0041] Arylalkyl steht bevorzugt für einen unverzweigt alkyl-substituierten aromatischen Rest, mit 6 bis 11 C-Atomen.

[0042] Heteroaryl steht bevorzugt für einen heteroaromatischen Rest, mit 4 bis 10 C-Atomen.

[0043] Heteroarylalkyl steht bevorzugt für einen unverzweigt alkyl-substituierten heteroaromatischen Rest, mit 5 bis 10 C-Atomen.

[0044] Besonders bevorzugt stehen R^1 und R^4 für eine Methylgruppe und R^2 und R^3 für -H.

[0045] Y^1 , Y^2 stehen bevorzugt für O.

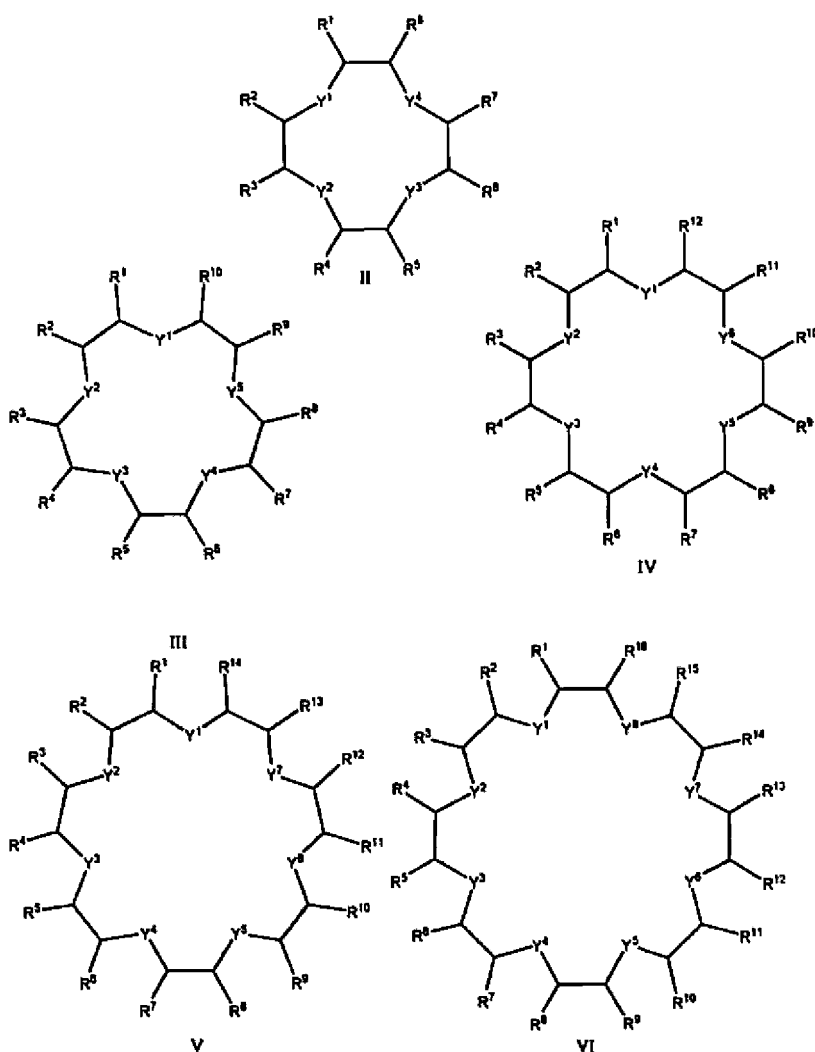
[0046] n ist ausgewählt aus: 1 bis 200, bevorzugt 10 bis 40.

[0047] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Katalysatorsystems ist der offene Polyether ein (Poly-)Ethylenglykol, ein (Poly-)ethylenglykoldialkylether, ein (Poly-)ethylenglykoldiarylether, ein (Poly-)Propylenglykol, ein (Poly-)propylenglykoldialkylether oder ein (Poly-)Propylenglykoldiarylether, am bevorzugtesten (Poly-)ethylenglykoldimethylether.

[0048] Terminale Epoxide können mit Hilfe von Katalysatorsystemvarianten mit offenen Polyether Co-Katalysatoren in Temperaturbereichen unterhalb von 100°C, bevorzugt unterhalb von 50°C und besonders bevorzugt bei 25°C umgesetzt werden. Dabei können die terminalen Epoxide bei CO₂-Drücken unterhalb von 25 bar, bevorzugt unterhalb von 10 bar umgesetzt werden.

[0049] Interne Epoxide können mit Hilfe von Katalysatorsystemvarianten mit offenen Polyether Co-Katalysatoren in Temperaturbereichen unterhalb von 150°C, bevorzugt unterhalb von 100°C umgesetzt werden. Dabei können die internen Epoxide bei CO₂-Drücken unterhalb von 50 bar, bevorzugt unterhalb von 25 bar umgesetzt werden.

[0050] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Katalysatorsystems ist der Polyether ein geschlossener Polyether, der besonders milde Reaktionsbedingungen ermöglicht bevorzugt die allgemeine Struktur II, III, IV, V, oder VI aufweist.



wobei

R¹, R², R³, R⁴ bis R¹⁶ sind unabhängig voneinander

-H, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkenyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkynyl, -Cycloalkyl, -Aryl, verzweigtes oder unverzweigtes -Arylalkyl, -Heteroaryl, und verzweigtes oder unverzweigtes -Heteroarylalkyl.

[0051] Benachbarte Reste R¹ bis R¹⁶ können zudem unabhängig von anderen benachbarten Resten R¹ bis R¹⁶ durch einen aromatischen oder nicht-aromatischen Ring miteinander verbrückt sein.

[0052] Y^1 bis Y^8 sind unabhängig voneinander O, S, N-R, wobei R ausgewählt ist aus: verzweigtes oder unverzweigtes -Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkenyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkynyl, -Cycloalkyl, -Aryl, verzweigtes oder unverzweigtes -Arylalkyl, -Heteroaryl, und substituiertes oder nicht-substituiertes -Heteroarylalkyl.

[0053] Nachstehende bevorzugte Varianten betreffen R, R^1 bis R^{16} , Y^1 bis Y^8 gleichermaßen.

[0054] Alkyl steht bevorzugt für einen unverzweigten aliphatischen Rest mit 1 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt 1 C-Atom.

[0055] Alkenyl steht bevorzugt für einen unverzweigten Alkenyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen.

[0056] Alkynyl steht bevorzugt für einen unverzweigten Alkynyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen.

[0057] Cycloalkyl steht bevorzugt für einen zyklischen aliphatischen Rest mit 3 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt 6 C-Atome.

[0058] Aryl steht bevorzugt für einen aromatischen Rest, mit 4 bis 10 C-Atomen, besonders bevorzugt 6 C-Atome.

[0059] Arylalkyl steht bevorzugt für einen unverzweigt alkyl-substituierten aromatischen Rest, mit 6 bis 11 C-Atomen.

[0060] Heteroaryl steht bevorzugt für einen heteroaromatischen Rest, mit 4 bis 10 C-Atomen.

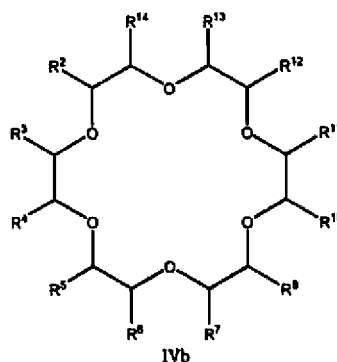
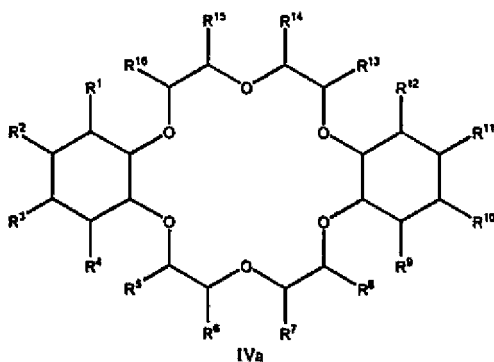
[0061] Heteroarylalkyl steht bevorzugt für einen unverzweigt-alkyl substituierten heteroaromatischen Rest, mit 5 bis 10 C-Atomen.

[0062] Y^1 bis Y^8 stehen bevorzugt für O.

[0063] Terminale Epoxide können mit Hilfe von Katalysatorsystemvarianten mit geschlossenen Polyether Co-Katalysatoren in Temperaturbereichen unterhalb von 100°C, bevorzugt unterhalb von 50°C und besonders bevorzugt bei 23°C umgesetzt werden. Dabei können die terminalen Epoxide bei CO_2 -Drücken unterhalb von 25 bar, bevorzugt unterhalb von 10 bar und besonders bevorzugt bei 1 bar umgesetzt werden.

[0064] Interne Epoxide können mit Hilfe von Katalysatorsystemvarianten mit geschlossenen Polyether Co-Katalysatoren in Temperaturbereichen unterhalb von 150°C, bevorzugt unterhalb von 100°C und besonders bevorzugt unterhalb von 50°C umgesetzt werden. Dabei können die internen Epoxide bei CO_2 -Drücken unterhalb von 50 bar, bevorzugt unterhalb von 25 bar und besonders bevorzugt unterhalb von 10 bar umgesetzt werden.

[0065] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Katalysatorsystems ist der geschlossene Polyether ein Kronenether, der die allgemeine Struktur IVa oder IVb aufweist.



R^1 , R^2 , R^3 , R^4 bis R^{16} sind unabhängig voneinander

-H, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkenyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkynyl, -Cycloalkyl, -Aryl, verzweigtes oder unverzweigtes -Arylalkyl, -Heteroaryl, und verzweigtes oder unverzweigtes -Heteroarylalkyl.

[0066] Benachbarte Reste R^1 bis R^{16} können zudem unabhängig von anderen benachbarten Resten R^1 bis R^{16} durch einen aromatischen oder nicht-aromatischen Ring miteinander verbrückt sein.

[0067] Nachstehende bevorzugte Varianten betreffen R, R^1 bis R^{16} gleichermaßen.

[0068] Alkyl steht bevorzugt für einen unverzweigten aliphatischen Rest mit 1 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt 1 C-Atom.

[0069] Alkenyl steht bevorzugt für einen unverzweigten Alkenyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen.

[0070] Alkynyl steht bevorzugt für einen unverzweigten Alkynyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen.

[0071] Cycloalkyl steht bevorzugt für einen zyklischen aliphatischen Rest mit 3 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt 6 C-Atome.

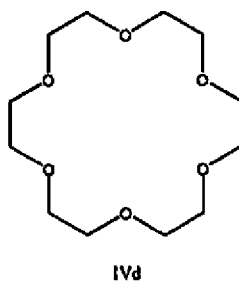
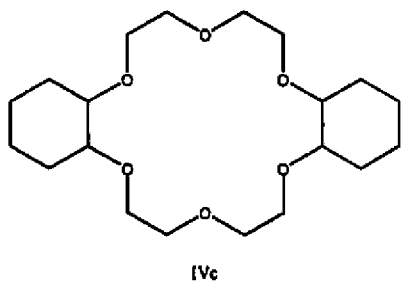
[0072] Aryl steht bevorzugt für einen aromatischen Rest, mit 4 bis 10 C-Atomen, besonders bevorzugt 6 C-Atome.

[0073] Arylalkyl steht bevorzugt für einen unverzweigt alkyl-substituierten aromatischen Rest, mit 6 bis 11 C-Atomen.

[0074] Heteroaryl steht bevorzugt für einen heteroaromatischen Rest, mit 4 bis 10 C-Atomen.

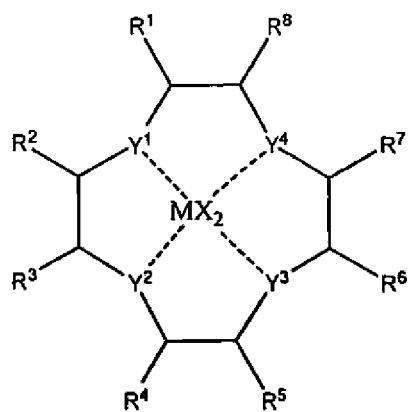
[0075] Heteroarylalkyl steht bevorzugt für einen unverzweigt alkyl-substituierten heteroaromatischen Rest, mit 5 bis 10 C-Atomen.

[0076] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Katalysatorsystems ist der geschlossene Polyether ein Kronenether, bevorzugt ein dicyclohexyl-18-Kronenether-6 (Cyhex)₂-18-C-6 (allgemeine Struktur IVa) und ein 18-Kronenether-6 (allgemeine Struktur IVb), besonders bevorzugt ein 18-Kronenether-6 (18-C-6) (allgemeine Struktur IVb).

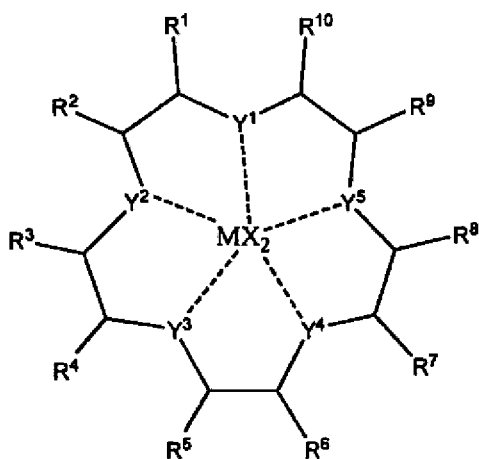


[0077] Nach einer bevorzugten Ausführungsform bilden Erdalkalihalogenid und geschlossener Polyether einen Komplex aus.

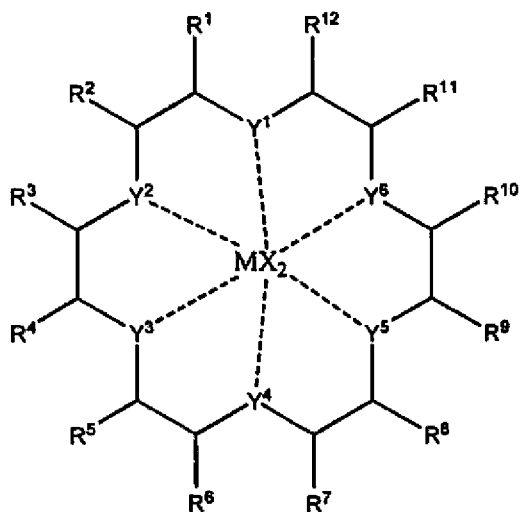
[0078] In einer Variante des Katalysatorsystems weist der Erdalkalihalogenid/Polyether-Komplex die allgemeine Struktur VII, VIII, IX, X oder XI auf.



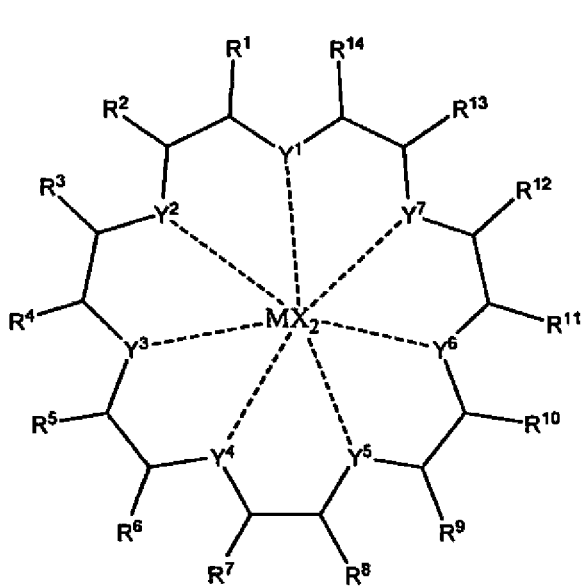
VII



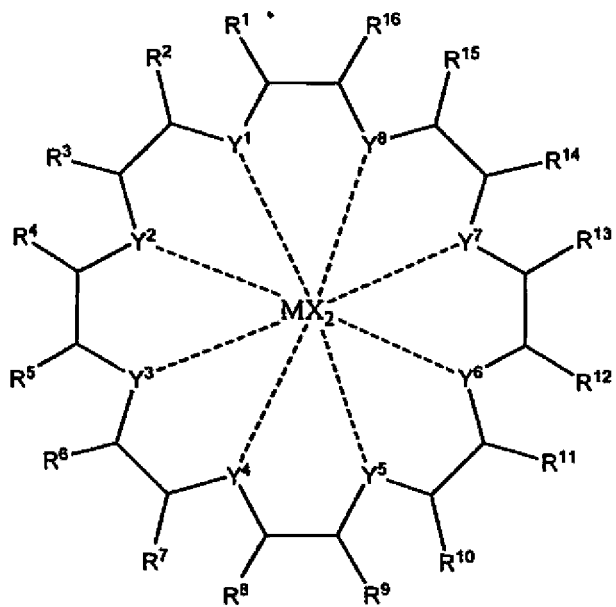
VIII



IX



X



XI

[0079] M ist ausgewählt aus der Gruppe der Erdalkalimetalle, vorzugsweise Mg, Ca, Sr, Ba und besonders bevorzugt Ca.

[0080] X ist ausgewählt aus der Gruppe: I, Br, Cl, vorzugsweise I, und Br und besonders bevorzugt I.

[0081] R^1, R^2, R^3, R^4 bis R^{16} sind unabhängig voneinander

-H, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkenyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkynyl, -Cycloalkyl, -Aryl, verzweigtes oder unverzweigtes -Arylalkyl, -Heteroaryl, und verzweigtes oder unverzweigtes -Heteroarylalkyl.

[0082] Benachbarte Reste R^1 bis R^{16} können zudem unabhängig von anderen benachbarten Resten R^1 bis R^{16} durch einen aromatischen oder nicht-aromatischen Ring miteinander verbrückt sein.

[0083] Y^1 bis Y^8 sind unabhängig voneinander O, S, N-R, wobei R ausgewählt ist aus: verzweigtes oder unverzweigtes -Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkenyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkynyl, -Cycloalkyl, -Aryl, verzweigtes oder unverzweigtes -Arylalkyl, -Heteroaryl, und substituiertes oder nicht-substituiertes -Heteroarylalkyl.

[0084] Nachstehende bevorzugte Varianten betreffen R, R^1 bis R^{16} , Y^1 bis Y^8 gleichermaßen.

[0085] Alkyl steht bevorzugt für einen unverzweigten aliphatischen Rest mit 1 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt 1 C-Atom.

[0086] Alkenyl steht bevorzugt für einen unverzweigten Alkenyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen.

[0087] Alkynyl steht bevorzugt für einen unverzweigten Alkynyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen.

[0088] Cycloalkyl steht bevorzugt für einen zyklischen aliphatischen Rest mit 3 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt 6 C-Atome.

[0089] Aryl steht bevorzugt für einen aromatischen Rest, mit 4 bis 10 C-Atomen, besonders bevorzugt 6 C-Atome.

[0090] Arylalkyl steht bevorzugt für einen unverzweigt alkyl-substituierten aromatischen Rest, mit 6 bis 11 C-Atomen.

[0091] Heteroaryl steht bevorzugt für einen heteroaromatischen Rest, mit 4 bis 10 C-Atomen.

[0092] Heteroarylalkyl steht bevorzugt für einen unverzweigt-alkyl substituierten heteroaromatischen Rest, mit 5 bis 10 C-Atomen.

[0093] Y^1 bis Y^8 stehen bevorzugt für O.

[0094] Zusammenfassend ist festzustellen, dass die gewählten Reaktionsbedingungen für das Verfahren von der Wahl der Katalysatorvariante und der Wahl des Substrates abhängen. Wie in Reaktionsschema 2 dargestellt ist, weisen unter milden Reaktionsbedingungen insbesondere Katalysatorvarianten mit Iodsalzen hohe Aktivitäten auf. Für die meisten Bromid- und Chloridvarianten werden Temperaturen über 45°C benötigt. Des Weiteren wurde in den Anwendungsbeispielen gezeigt, dass verschiedenste offene Polyether, (Cyhex)₂-18-C-6 und 18-C-6 als Co-Katalysatoren unter milden Bedingungen anwendbar sind. Generell werden sowohl für die Varianten mit offenen und geschlossenen Polyether Co-Katalysatoren für interne Epoxide harschere Reaktionsbedingungen benötigt als für terminale Epoxide. Jedoch sind diese harscheren Bedingungen für die Umsetzung interner Epoxide deutlich milder als die benötigten Reaktionsbedingungen zur Umsetzung interner Epoxide im Stand der Technik.

[0095] Durch das erfindungsgemäße Katalysatorsystem und das erfindungsgemäße Verfahren können vorteilhafterweise zyklische Carbonate bereitgestellt werden, deren Herstellung auf konventionellem Wege, aufgrund der Labilität der Epoxid-Substrate nicht möglich ist.

[0096] Die unter Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten zyklischen Carbonate eignen sich zum Beispiel als Ausgangsmaterialien für die Synthese von isocyanatfreien Polyurethanen, Weichmachern, Schmierstoffen, Lösungsmitteln, Elektrolyten, Feinchemikalien oder Polymeren. Beispielsweise können perfluorierte, zyklische Carbonate hergestellt werden, die als Elektrolyte in Batterien eingesetzt werden können.

[0097] Die Verwendung von Calciumkatalysatoren ermöglicht es, auf teure Übergangsmetalle oder auch Aluminiumverbindungen zu verzichten. Dies ist von Vorteil, da aufgrund toxikologischer Wirkungen für viele Me-

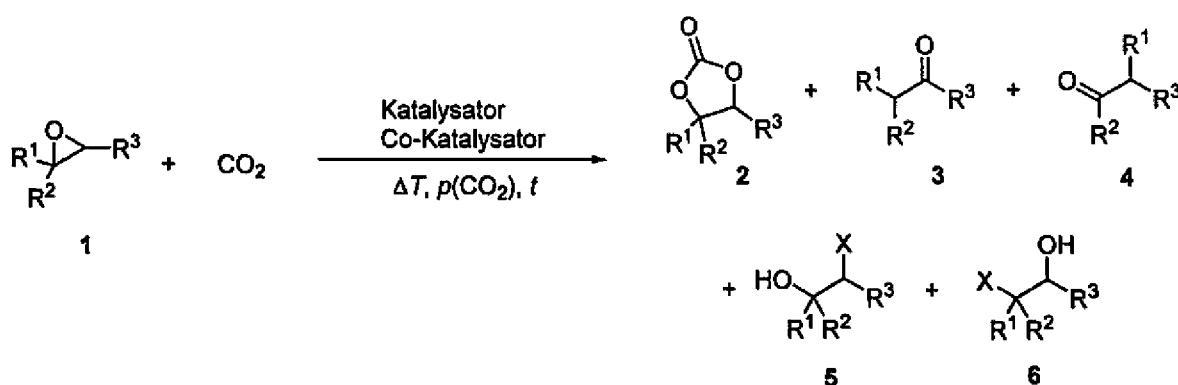
talle strenge Grenzwerte in Produkten gelten und es daher abhängig vom gewählten Metall zu erheblichen Mehrkosten bei der Abtrennung des Katalysators kommen kann.

[0098] Vorteilhafterweise kann durch das erfindungsgemäße Katalysatorsystem die Ausbeute der angestrebten Carbonate gegenüber dem Stand der Technik erhöht werden. Des Weiteren können vorteilhafterweise die Umsetzungen ohne den Zusatz von Lösungsmitteln und bei geringen Reaktionstemperaturen $<100^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden.

[0099] Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und einer Abbildung 1 näher erläutert:

[0100] Wie das Reaktionsschema 1 zeigt, kann es bei der Umsetzung von Epoxiden mit CO_2 auch zur Bildung von Nebenprodukten kommen. Die Bildung der Nebenprodukte 3-6 ist hierbei stark abhängig von dem verwendeten Epoxid.

Reaktionsschema 1

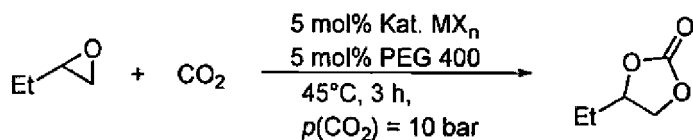


[0101] Die Nebenprodukte (3) und (4) können durch eine Isomerisierungsreaktion des Epoxids entstehen. Die Nebenprodukte (5) und (6) können aus den entsprechenden Alkoholaten entstehen, welche als Intermediate im Verlaufe des Reaktionsmechanismus auftreten können.

[0102] Erfindungsgemäß kann die Ausbeute der gewünschten zyklischen Carbonate (2) über die geeignete Wahl des Metallkatalysators in Kombination mit einem geeigneten Co-Katalysator zu steigern.

[0103] Im Folgenden wurde die Umsetzung von 1,2-Butylenoxid als Modells substrat, mit der erfindungsgemäßen Kombination aus Erdalkalimetallsalzen und PEG 400 ($M_n = 400$; (zahlenmittlere molare Masse) getestet.

Reaktionsschema 2:



$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

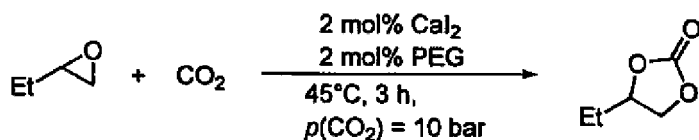
$n = 1, 2$

[0104] Die Ergebnisse sind in **Abb. 1** dargestellt. Wie der **Abb. 1** entnommen werden kann, weisen alle Iodid-basierten erfindungsgemäßen Katalysatoren unter relativ milden Bedingungen eine relativ hohe Aktivität auf. Insbesondere CaI_2 weist eine deutlich höhere Aktivität als alle anderen Katalysatoren auf. Des Weiteren weist auch CaBr_2 als einziges bromidbasiertes Katalysatorsystem eine hohe Aktivität auf.

[0105] In weiteren Versuchsreihen wurde der Einfluss des Co-Katalysators, in Kombination mit dem CaI_2 , auf die Aktivität des Katalysatorsystems untersucht. Die Ergebnisse sind in den Reaktionsschemata 3 bis 8 dargestellt.

[0106] In Reaktionsschema 3 sind die Ergebnisse für die Untersuchung von PEGs als Co-Katalysatoren dargestellt.

Reaktionsschema 3:



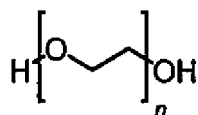
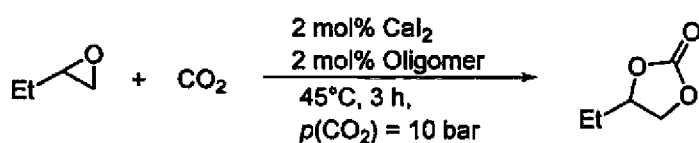
	Co-Katalysator	Ausbeute / %
Beispiel 1	-	23
Beispiel 2	PEG 200	24
Beispiel 3	PEG 300	46
Beispiel 4	PEG 400	42
Beispiel 5	PEG 600	35
Beispiel 6	PEG 1000	77
Beispiel 7	GlyPEG 1000	52
Beispiel 8	PErYPEG 797	40

[0107] Wie dem Reaktionsschema 3 entnommen werden kann, konnte mit den meisten PEGs die Ausbeute der Reaktion von 1,2-Epoxybutan mit CO_2 (Beispiel 1) gesteigert werden.

[0108] Des Weiteren führt der Einsatz von Glycerol- (GlyPEG) und Pentaerythritol (PErYPEG) basierten Zwei- und Dreiar-PEGs zu weniger aktiven Katalysatorsystemen, im Vergleich zu einfach linearen PEGs mit identischen M_n (zahlenmittlere molare Masse).

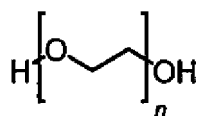
[0109] In Reaktionsschema 4 sind die Ergebnisse für die Untersuchung von definierten Ethylenglykololigomeren als Co-Katalysatoren dargestellt.

Reaktionsschema 4:



Ausbeute / %

Beispiel 9	$n = 2$	22
Beispiel 10	$n = 3$	28
Beispiel 11	$n = 4$	30



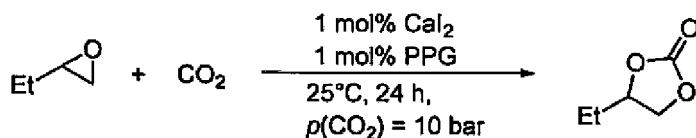
Ausbeute / %

Beispiel 12	n = 6	67
Beispiel 13	n = 8	19
Beispiel 14	n = 12	14

[0110] Wie dem Reaktionsschema 4 entnommen werden kann, konnte mit den Oligomeren aus den Beispielen 10, 11 und 12 die Ausbeute der Reaktion von 1,2-Epoxybutan mit CO₂ gesteigert werden.

[0111] In Reaktionsschema 5 sind die Ergebnisse für die Untersuchung von Polypropylenglykolen als Co-Katalysatoren dargestellt.

Reaktionsschema 5:



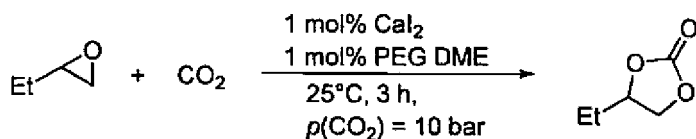
	Co-Katalysator	Ausbeute / %
Beispiel 15	PPG 400	61
Beispiel 16	PPG 725	60
Beispiel 17	PPG 1000	64
Beispiel 18	PPG 2000	61
Beispiel 19	Gly PPG 1500	58
Beispiel 20	PEry PPG 426	18
Beispiel 21	PEry PPG 629	27

[0112] Auf Propylenglykol basierende Co-Katalysatoren führen zu einer höheren Katalysatoraktivität, weshalb diese Co-Katalysatoren unter noch milderen Bedingungen und mit einer geringeren Katalysatorbeladung untersucht wurden. Die Reaktionsbedingungen können Reaktionsschema 5 entnommen werden.

[0113] Wie in Reaktionsschema 5 gezeigt, weisen alle Katalysatorsysteme unter den sehr milden Reaktionsbedingungen Aktivität auf, wobei auch hier eine höhere Aktivität der linearen PPGs im Vergleich zu den Zwei- und Dreiarm-PPGs (GlyPPG und PEryPPG) festgestellt werden konnte.

[0114] In Reaktionsschema 6 sind die Ergebnisse für die Untersuchung von Polyethylenglykol dimethylethern (PEG DMEs) als Co-Katalysatoren dargestellt.

Reaktionsschema 6:



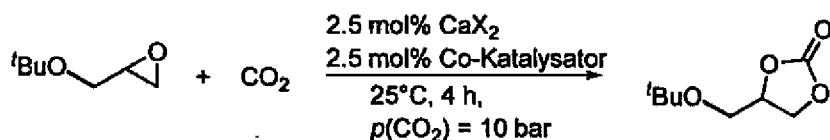
	Co-Katalysator	Ausbeute / %
Beispiel 22	Monoglyme	3
Beispiel 23	Diglyme	3
Beispiel 24	Triglyme	7
Beispiel 25	PEG DME 250	13
Beispiel 26	PEG DME 500	32
Beispiel 27	PEG DME 1000	33
Beispiel 28	PEG DME 2000	7
Beispiel 29	PEG MME 500	11

[0115] Auf Grund der sehr hohen Aktivität, der Katalysatorsysteme, auch unter sehr milden Bedingungen, wurde die Reaktionszeit auf 3 h gekürzt, damit die Co-Katalysatoren besser verglichen werden können. Die Reaktionsbedingungen können Reaktionsschema 6 entnommen werden.

[0116] Die Co-Katalysatoren aus den Beispielen 26 und 27 weisen hier eine nahezu identische, im Vergleich mit den anderen Co-Katalysatoren deutlich höhere Aktivität auf.

[0117] In Reaktionsschema 7 sind die Ergebnisse für die Untersuchung von 18-C-6 als Co-Katalysator im Vergleich mit PEG DME 500 dargestellt.

Reaktionsschema 7:



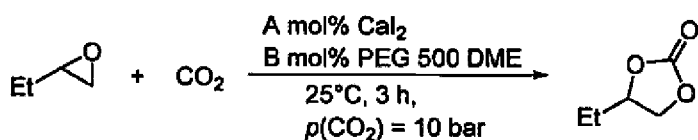
	Kat.	Co-Katalysator	Ausbeute / %
Beispiel 30	CaBr ₂	PEG DME 500	11
Beispiel 31	CaBr ₂	18-C-6	16
Beispiel 32	CaI ₂	PEG DME 500	46
Beispiel 33	CaI ₂	18-C-6	64

[0118] Die Aktivität der Co-Katalysatoren wurde an Hand der Umsetzung von tert-Butylglycidylether mit CO₂ unter der Verwendung von CaBr₂ und CaI₂ als Katalysatoren verglichen. Die Reaktionsbedingungen können Reaktionsschema 7 entnommen werden.

[0119] Die CaI₂-basierten Katalysatorsysteme (Beispiele 32 und 33) weisen unter diesen Reaktionsbedingungen eine höhere Aktivität auf als die entsprechenden CaBr₂-basierte Katalysatorsysteme (Beispiele 30 und 31). Des Weiteren sind die Katalysatorsysteme mit 18-C-6 aktiver als die entsprechenden PEG DME 500 Katalysatorsysteme.

[0120] In Reaktionsschema 8 sind die Ergebnisse für die Untersuchung des Verhältnisses des PEG DME 500 Co-Katalysators zum Erdalkalimetallkatalysator dargestellt.

Reaktionsschema 8:



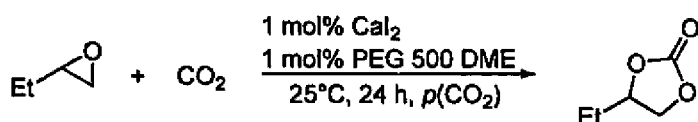
	A / B	Ausbeute / %
Beispiel 34	1/0,5	17
Beispiel 35	1/1	32
Beispiel 36	1/1,5	18
Beispiel 37	1/2	16
Beispiel 38	1/5	12
Beispiel 39	2/2	64
Beispiel 40	2/4	60

[0121] Die Reaktionsbedingungen können Reaktionsschema 8 entnommen werden.

[0122] Wie dem Reaktionsschema 8 entnommen werden kann, konnte bei einem Verhältnis 1/1 von Erdalkalimetallkatalysator zum Co-Katalysator, sowohl bei einer Katalysatorbeladung von 1 mol% als auch bei 2 mol%, die höchste Aktivität erreicht werden.

[0123] In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss des CO₂-Drucks auf die Ausbeute untersucht. Die Ergebnisse und die Reaktionsbedingungen sind in Reaktionsschema 9 dargestellt.

Reaktionsschema 9:

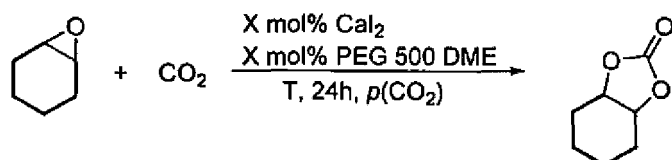


	p(CO ₂) / bar	Ausbeute / %
Beispiel 41	1	11
Beispiel 42	5	86
Beispiel 43	10	99

[0124] Wie dem Reaktionsschema 9 entnommen werden kann, konnte mit einem CO₂-Druck von 10 bar, eine sehr gute Ausbeute von 99% erreicht werden. Die Reduktion des CO₂-Drucks auf 5 bar führt zu einer guten Ausbeute von 86%, wohin gegen die Reduktion des CO₂-Drucks auf 1 bar zu einer moderaten Ausbeute von 11% führt.

[0125] In einer weiteren Versuchsreihe wurde an Hand des CaI₂ / PEG DME 500 Katalysatorsystems, der Einfluss von Katalysatorbeladung, Temperatur und CO₂-Druck auf die Umsetzung von Cyclohexenoxid (CHO), als Vertreter der Substanzklasse der internen Epoxide, untersucht. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Reaktionsschema 10 dargestellt.

Reaktionsschema 10:



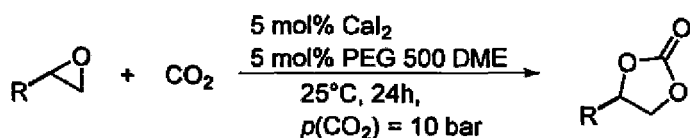
	x / mol%	T / °C	p(CO ₂) / bar	Ausbeute / %
Beispiel 44	5	25	10	10
Beispiel 45	5	45	10	30
Beispiel 46	5	90	10	74

	x / mol%	T / °C	p(CO ₂) / bar	Ausbeute / %
Beispiel 47	5	90	20	90
Beispiel 48	5	80	20	91
Beispiel 49	5	70	20	93
Beispiel 50	5	65	20	71
Beispiel 51	5	60	20	70
Beispiel 52	5	55	20	35

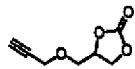
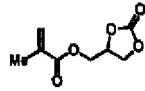
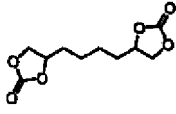
[0126] Wie dem Reaktionsschema 10 entnommen werden kann, konnte unter den, für die Synthese von zyklischen Carbonaten aus internen Epoxiden, relativ milden Bedingungen aus den Beispielen 47, 48 und 49 sehr gute Ausbeuten von 90-93% erzielt werden. Im Allgemeinen führt ein höherer CO₂-Druck von 20 bar zu besseren Ergebnissen, als vergleichbare Reaktionen mit einem niedrigeren CO₂-Druck von 10 bar.

[0127] In einer weiteren Versuchsreihe, wurde die breite Anwendbarkeit des CaI₂/ PEG DME 500 Katalysatorsystems auf verschiedenste terminale Epoxide getestet. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Reaktionsschema 11 gezeigt.

Reaktionsschema 11:



Produkt	Ausbeute / %
Beispiel 53	98 ^[a]
Beispiel 54	94, 94 ^[b]
Beispiel 55	95
Beispiel 56	99
Beispiel 57	75
Beispiel 58	99

Produkt	Ausbeute / %
Beispiel 59	98
	
Beispiel 60	99
	
Beispiel 61	99
	
Beispiel 62	93
	
Beispiel 63	92
	
Beispiel 64	96
	

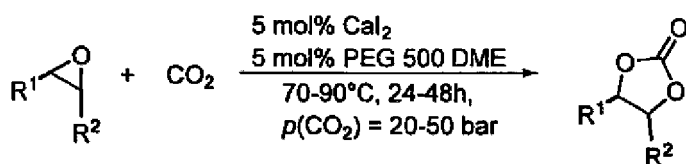
[a] die Reaktion wurde mit einer Katalysator- und Co-Katalysatorbeladung von 1 mol% durchgeführt; [b] in der Reaktion wurde enantiomerenreines (R)-Propylenoxid (PO) eingesetzt, und das (R)-Propylencarbonat mit einem Enantiomerenüberschuss (ee) von >99% erhalten.

[0128] Wie dem Reaktionsschema 11 entnommen werden kann, konnten beispielhaft 11 Carbonate in sehr guten Ausbeuten von >90% unter sehr milden Reaktionsbedingungen hergestellt werden. Glycerolcarbonat (Beispiel 57) konnte mit einer guten Ausbeute von 75% isoliert werden.

[0129] Bei den Versuchen konnte gezeigt werden, dass verschiedenste funktionelle Gruppen in den Seitengruppen der Epoxid-Substrate toleriert werden.

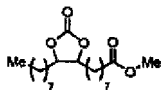
[0130] In einer weiteren Versuchsreihe, wurde die breite Anwendbarkeit des CaI_2 / PEG DME 500 Katalysatorsystems auf verschiedenste interne Epoxide getestet. Es hat sich gezeigt, dass für bestimmte, schwieriger umsetzbare Epoxide etwas drastischere Reaktionsbedingungen gewählt werden müssen. Die beiden verschiedenen Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse sind in Reaktionsschema 12 gezeigt.

Reaktionsschema 12:



Produkt		T= 70 °C, p(CO ₂)= 20 bar,	T= 90 °C, p(CO ₂)= 50 bar,
		24 h, Ausbeute / %	48 h, Ausbeute / %
Bei- spiel 65		87	-
Bei- spiel 66		70	88
Bei- spiel 67		90	-
Bei- spiel 68		-	78
Bei- spiel 69		51	84
Bei- spiel 70		77	93 ^[a]
Bei- spiel 71		52	93
Bei- spiel 72		70 ^[b, c]	98 ^[b]
Bei- spiel 73		33]	67
Bei- spiel 74		84 ^[c]	-

Produkt	T= 70 °C, p(CO ₂)= 20 bar, 24 h, Ausbeute / %	T= 90 °C, p(CO ₂)= 50 bar, 48 h, Ausbeute / %
Beispiel 75	24	91

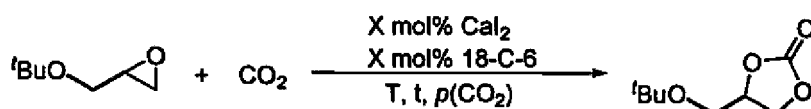


[a] Reaktionszeit 24 h; [b] 10 mol% Katalysator und Co-Katalysator wurden verwendet; [c] Reaktionszeit 48 h.

[0131] Wie dem Reaktionsschema 12 entnommen werden kann, konnten beispielhaft 11 verschiedene interne Carbonate unter relativ milden Reaktionsbedingungen in guten bis sehr guten Ausbeuten zwischen 67% und 98% synthetisiert werden. Dabei wurden verschiedene funktionelle Gruppen toleriert.

[0132] In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss von Katalysatorbeladung, Temperatur und CO₂-Druck auf die Umsetzung von tert-Butylglycidylether als Vertreter der Substanzklasse der terminalen Epoxide mit Hilfe des Cal₂ / 18-C-6 Katalysatorsystems untersucht. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Reaktionsschema 13 dargestellt.

Reaktionsschema 13:



	X / mol%	T / °C	p(CO ₂) / bar	t / h	Ausbeute / %
Beispiel 76	2.5	25	10	4	64
Beispiel 77	2.5	25	10	24	99
Beispiel 78	2.5	25	5	24	99
Beispiel 79	2.5	25	1	24	99
Beispiel 80	2.5	23	1 atm	24	64
Beispiel 81 [a]	2.5	23	1 atm	24	88
Beispiel 82	5	23	1 atm	24	99

[a] Der Cal₂-Kronenetherkomplex wurde vor der Reaktion hergestellt und als Komplexkatalysator direkt eingesetzt.

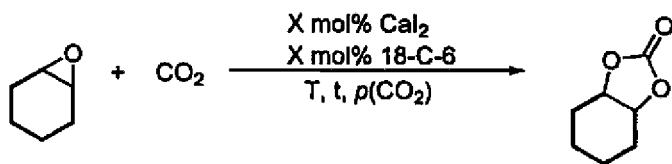
[0133] Wie dem Reaktionsschema 13 entnommen werden kann, ist das Katalysatorsystem in der Lage die Reaktion bei sehr niedrigen CO₂-Drücken zwischen 1 atm und 10 bar zu vermitteln.

[0134] Sowohl das Katalysatorsystem bei dem der Katalysator und das Co-Katalysator getrennt zugegeben werden, als auch der vorher hergestellte Cal₂-Kronenetherkomplex katalysieren die Reaktion mit hoher Aktivität.

[0135] Des Weiteren arbeitet das Katalysatorsystem effizient bei Raumtemperatur.

[0136] In einer weiteren Versuchsreihe, wurde an Hand des Cal₂ / 18-C-6 Katalysatorsystems, der Einfluss von Katalysatorbeladung, Temperatur und CO₂-Druck auf die Umsetzung von CHO, als Vertreter der Substanzklasse der Internen Epoxide, untersucht. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Reaktionsschema 14 dargestellt.

Reaktionsschema 14:

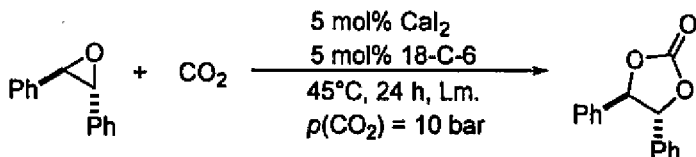


	X	T/°C	$p(\text{CO}_2)$ / bar	t/h	Ausbeute / %
Beispiel 83	5	23	1 atm.	24	5
Beispiel 84	5	23	10	24	22
Beispiel 85	10	23	10	24	24
Beispiel 86	5	23	10	48	33
Beispiel 87	10	23	10	48	46
Beispiel 88	5	45	10	48	90
Beispiel 89	10	45	10	48	91

[0137] Dem Reaktionsschema 14 kann entnommen werden, dass das Katalysatorsystem dazu in der Lage ist, CHO unter sehr milden Bedingungen mit CO_2 zum entsprechenden Carbonat umzusetzen.

[0138] Im Folgenden wurde der Einfluss von Lösungsmitteln an Hand der Umsetzung von trans-Stilbenoxid mit Hilfe des Cal_2 / 18-C-6 Katalysatorsystems getestet. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Reaktionsschema 15 dargestellt.

Reaktionsschema 15:

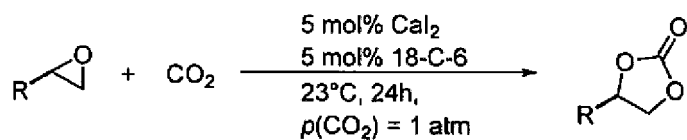


	Lösungsmittel	Ausbeute / %
Beispiel 90	Dichlormethan	96
Beispiel 91	Chloroform	91
Beispiel 92	Essigsäureethylester	3
Beispiel 93	THF	5
Beispiel 94	Methyl-tert.-butylether	2
Beispiel 95	1,4-Dioxan	<1
Beispiel 96	Acetonitril	97
Beispiel 97	Toluol	<1
Beispiel 98	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OMe}$	93
Beispiel 99	2-Butanon	62

[0139] Wie dem Reaktionsschema 15 entnommen werden kann, sind Dichlormethan, Chloroform, Acetonitril, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OMe}$ und 2-Butanon als Lösungsmittel unter diesen Bedingungen geeignet.

[0140] In einer weiteren Versuchsreihe, wurde die breite Anwendbarkeit des Cal_2 / 18-C-6 Katalysatorsystems auf verschiedenste terminale Epoxide getestet. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Reaktionsschema 16 gezeigt.

Reaktionsschema 16:



	Produkt	Ausbeute / %
Beispiel 100		83 / 96 ^[a]
Beispiel 101		85 / 89 ^[a]
Beispiel 102		99
Beispiel 103		93
Beispiel 104		97
Beispiel 105		96
Beispiel 106		92
Beispiel 107		93
Beispiel 108		82
Beispiel 109		84

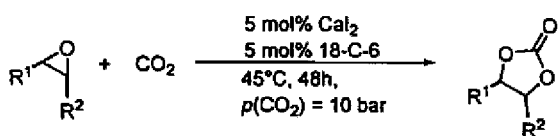
Produkt	Ausbeute / %
Beispiel 110	96
	

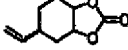
[a] Die Reaktion wurde in einem Autoklaven mit einem konstanten CO₂-Druck von 1 bar durchgeführt.

[0141] Wie dem Reaktionsschema 16 entnommen werden kann, konnten beispielhaft 11 zyklische Carbonate unter sehr milden Reaktionsbedingungen in guten bis sehr guten Ausbeuten zwischen 82% und 99% isoliert werden. Dabei wurden wie beim PEG DME 500 Katalysatorsystem verschiedenste funktionelle Gruppen toleriert.

[0142] In einer weiteren Versuchsreihe, wurde die breite Anwendbarkeit des Cal₂ / 18-C-6 Katalysatorsystems auf verschiedene interne Epoxide getestet. Die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse sind in Reaktionsschema 17 gezeigt.

Reaktionsschema 17:

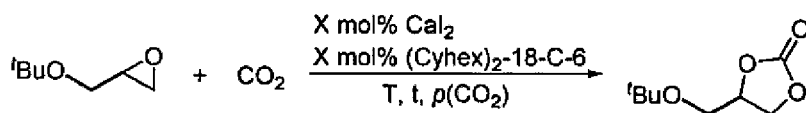


Produkt	Ausbeute / %
Beispiel 111	97
	
Beispiel 112	98
	
Beispiel 113	85
	
Beispiel 114	98
	
Beispiel 115	97
	
Beispiel 116	86
	

	Produkt	Ausbeute / %
Beispiel 117		87
Beispiel 118		90
Beispiel 119		82
Beispiel 120		71
Beispiel 121		98

[0143] Im Reaktionsschema 18 ist ein Anwendungsbeispiel mit (Cyhex)₂-18-C-6 als Co-Katalysator gezeigt.

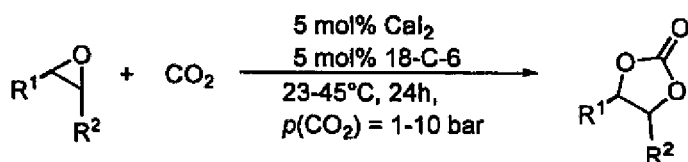
Reaktionsschema 18:

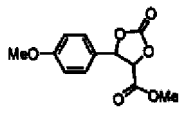
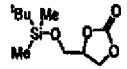
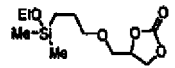
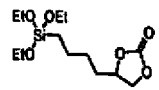
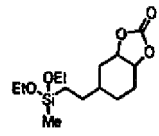
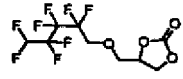


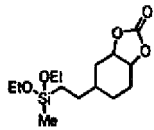
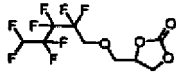
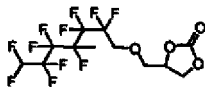
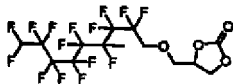
	X / mol%	T/°C	p(CO ₂) / bar	t/h	Ausbeute / %
Beispiel 122	2.5	25	1	24	98

[0144] Das Reaktionsschema 19 zeigt neuartige zyklische organische Carbonate, welche mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden konnten.

Reaktionsschema 19:



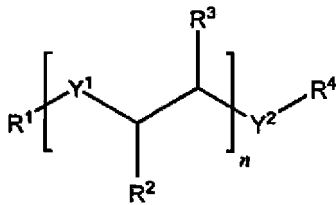
Produkt	T= 23 °C, p(CO ₂)= 1 bar, 24 h, Ausbeute / %	T= 45 °C, p(CO ₂)= 10 bar, 24 h, Ausbeute / %
Beispiel 123 	92	-
Beispiel 124 		58
Beispiel 125 	70	-
Beispiel 126 	84	-
Beispiel 127 	97	-
Beispiel 128 	99	-
Beispiel 129 	-	95
Beispiel 130 	97	-
Beispiel 128 	99	-

Produkt	T= 23 °C, p(CO ₂)= 1 bar, 24 h, Ausbeute / %	T= 45 °C, p(CO ₂)= 10 bar, 24 h, Ausbeute / %
Beispiel 129	-	95
		
Beispiel 130	97	-
		
Beispiel 131	48	-
		
Beispiel 132	29	-
		

[0145] In den voranstehenden Beispielen finden sich auch Umsetzungen mit schlechten Ausbeuten. Diese schlechten Ausbeuten gelten lediglich bei den jeweiligen Reaktionsbedingungen. Bei Anpassung der Reaktionsbedingungen lassen sich die Ausbeuten optimieren.

Patentansprüche

1. Katalysatorsystem bestehend aus mindestens einem Erdalkalihalogenid und mindestens einem geschlossenen und/oder offenen Polyether zur Herstellung von zyklischen Carbonaten durch Umsetzung von Epoxiden und Kohlenstoffdioxid.
2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Erdalkalihalogenid ein Erdalkaliiodid, Erdalkalibromid oder Erdalkalichlorid, bevorzugt ein Erdalkaliiodid oder Erdalkalibromid, besonders bevorzugt ein Erdalkaliiodid ist.
3. Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Erdalkalihalogenid ein Magnesiumhalogenid, Calciumhalogenid, Strontiumhalogenid und Bariumhalogenid, vorzugsweise ein Calciumhalogenid ist.
4. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Calciumhalogenid ein Calciumiodid ist.
5. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der offene Polyether die allgemeine Struktur I aufweist



I

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 sind unabhängig voneinander

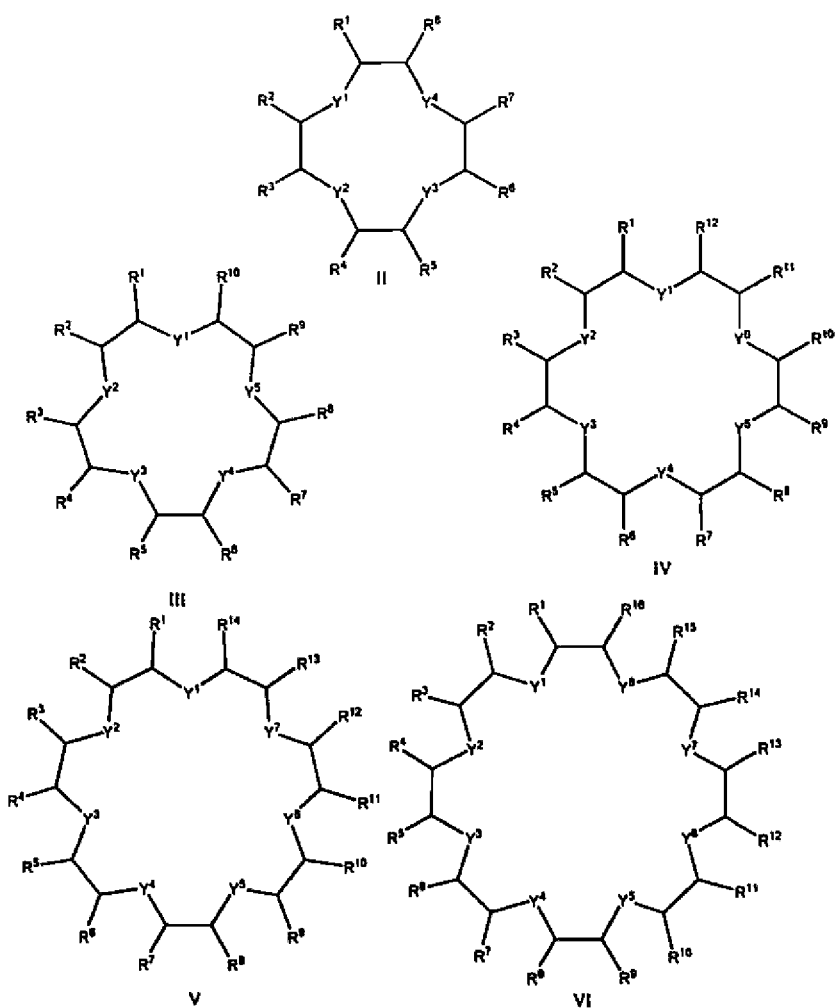
-H, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkenyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkynyl, -Cycloalkyl, -Aryl, verzweigtes oder unverzweigtes -Arylalkyl, -Heteroaryl, und verzweigtes oder unverzweigtes - Heteroarylalkyl;

benachbarte Reste R^1 bis R^4 können zudem unabhängig von anderen benachbarten Resten R^1 bis R^4 durch einen aromatischen oder nicht-aromatischen Ring miteinander verbrückt sein; Y^1 und Y^2 sind unabhängig voneinander O, S, N-R, wobei R ausgewählt ist aus: verzweigtes oder unverzweigtes -Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkenyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkynyl, -Cycloalkyl, -Aryl, verzweigtes oder unverzweigtes -Arylalkyl, -Heteroaryl, und substituiertes oder nicht-substituiertes - Heteroarylalkyl; und

n ist ausgewählt aus: 1 bis 200, bevorzugt 10 bis 40.

6. Katalysatorsystem nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der offene Polyether ein (Poly-)Ethylenglykol, ein (Poly-)Ethylenglykoldialkylether, ein (Poly-)Ethylenglykoldiarylether, ein (Poly-)Propylenglykol, ein (Poly-)Propylenglykoldialkylether oder ein (Poly-)Propylenglykoldiarylether, bevorzugt (Poly-)ethylenglykol dimethylether ist

7. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der geschlossene Polyether die allgemeine Struktur II, III, IV, V oder VI aufweist.



7

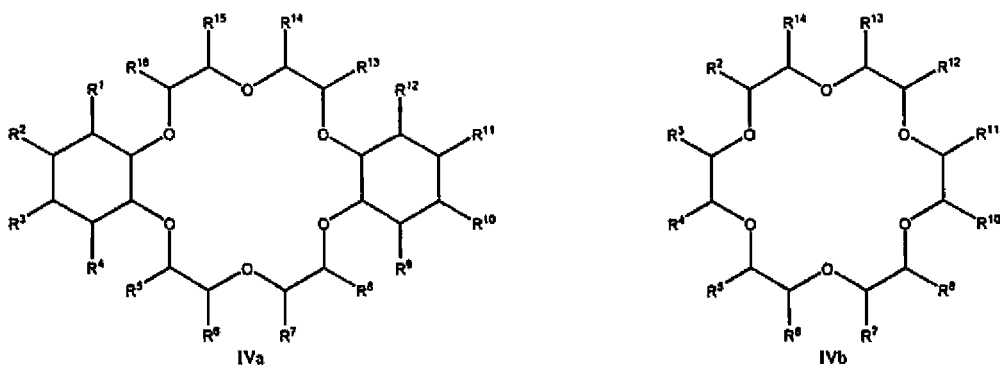
wobei R^1, R^2, R^3, R^4 bis R^{16} sind unabhängig voneinander

-H, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkenyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkynyl, -Cycloalkyl, -Aryl, verzweigtes oder unverzweigtes -Arylalkyl, -Heteroaryl, und verzweigtes oder unverzweigtes -Heteroarylalkyl;

benachbarte Reste R^1 bis R^{16} können zudem unabhängig von anderen benachbarten Resten R^1 bis R^{16} durch einen aromatischen oder nicht-aromatischen Ring miteinander verbrückt sein;

Y^1 bis Y^8 sind unabhängig voneinander O, S, N-R, wobei R ausgewählt ist aus: verzweigtes oder unverzweigtes -Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkenyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkynyl, -Cycloalkyl, -Aryl, verzweigtes oder unverzweigtes -Arylalkyl, -Heteroaryl, und substituiertes oder nicht-substituiertes -Heteroarylalkyl.

8. Katalysatorsystem nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass der geschlossene Polyether ein Kronenether ist, der die allgemeine Struktur IVa oder IVb aufweist.

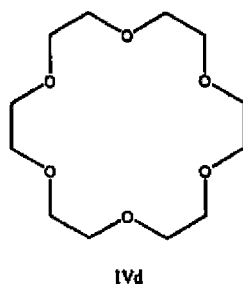
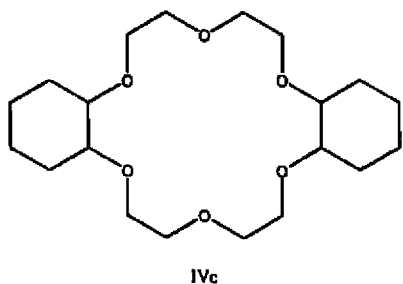


wobei R^1, R^2, R^3, R^4 bis R^{16} sind unabhängig voneinander

-H, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkenyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkynyl, -Cycloalkyl, -Aryl, verzweigtes oder unverzweigtes -Arylalkyl, -Heteroaryl, und verzweigtes oder unverzweigtes -Heteroarylalkyl;

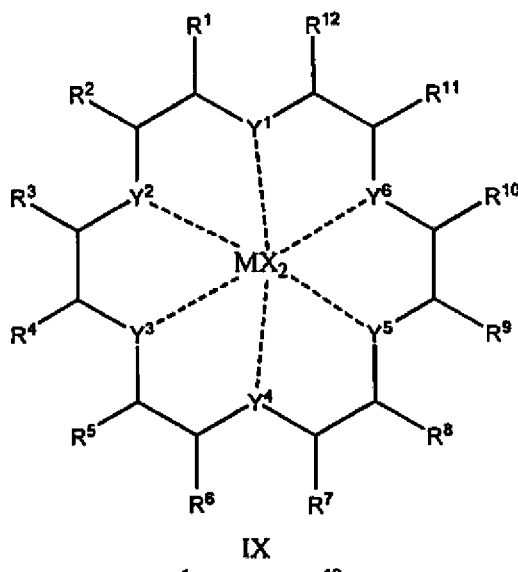
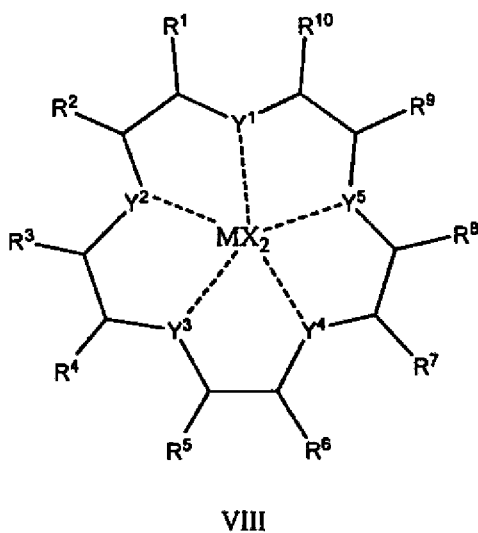
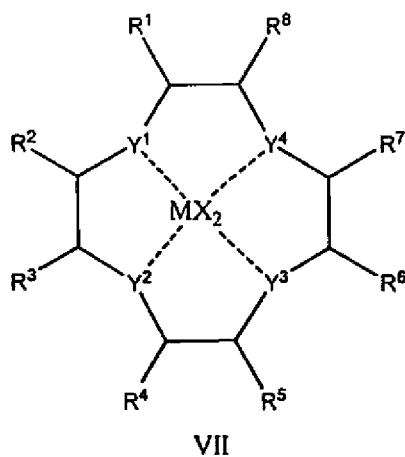
benachbarte Reste R^1 bis R^{16} können zudem unabhängig von anderen benachbarten Resten R^1 bis R^{16} durch einen aromatischen oder nicht-aromatischen Ring miteinander verbrückt sein.

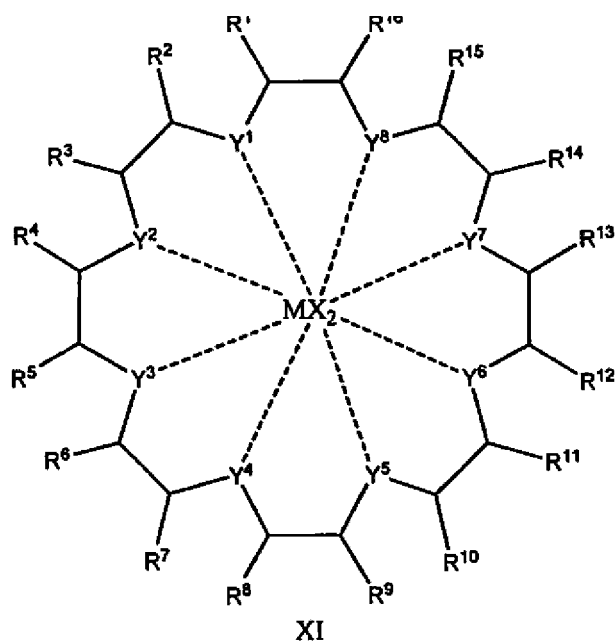
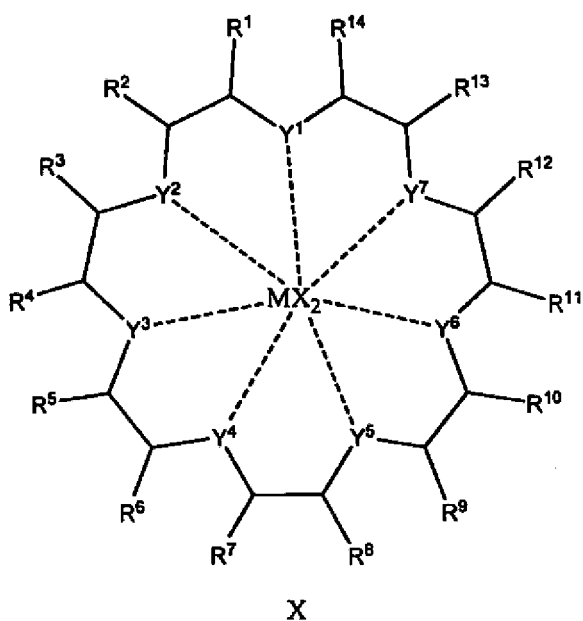
9. Katalysatorsystem nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der geschlossene Polyether 18-Kronenether-6 (18-C-6) mit der allgemeinen Struktur IVd oder dicyclohexyl-18-Kronenether-6 (Cyhex)₂-18-C-6 mit der allgemeinen Struktur IVc ist



10. Katalysatorsystem nach einem der der Ansprüche 1 bis 9 **dadurch gekennzeichnet**, dass das mindestens eine Erdalkalihalogenid und der mindestens eine Polyether einen Komplex bilden.

11. Katalysatorsystem nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Erdalkalihalogenid/Polyether-Komplex die allgemeine Struktur VII, VIII, IX, X oder XI aufweist





wobei

M ist ausgewählt aus der Gruppe der Erdalkalimetalle, vorzugsweise Mg, Ca, Sr, Ba ;

X ist ausgewählt aus der Gruppe: I, Br, Cl;

R¹, R², R³, R⁴ bis R¹⁶ sind unabhängig voneinander

-H, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkenyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkynyl, -Cycloalkyl, -Aryl, verzweigtes oder unverzweigtes

-Arylalkyl, -Heteroaryl, und verzweigtes oder unverzweigtes -Heteroarylalkyl;

benachbarte Reste R¹ bis R¹⁶ können zudem unabhängig von anderen benachbarten Resten R¹ bis R¹⁶ durch einen aromatischen oder nicht-aromatischen Ring miteinander verbrückt sein;

Y¹ bis Y⁸ sind unabhängig voneinander O, S, N-R, wobei R ausgewählt ist aus:

verzweigtes oder unverzweigtes -Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes -Alkenyl,

verzweigtes oder unverzweigtes -Alkynyl, -Cycloalkyl, -Aryl, verzweigtes oder unverzweigtes -Arylalkyl,

-Heteroaryl, und substituiertes oder nicht-substituiertes -Heteroarylalkyl.

12. Verfahren zur Herstellung zyklischer Carbonate durch Umsetzung eines Epoxids und Kohlendioxid unter Verwendung eines Katalysatorsystems nach einem der Ansprüche 1-11.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Katalysatorsystem gegenüber dem Epoxid in einem Verhältnis von 0,00001 mol% bis 50 mol%, bevorzugt 0,01 mol% bis 10 mol% eingesetzt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Partialdruck des Kohlendioxids p(CO₂) im Bereich von 0.0001 bar bis 100 bar, bevorzugt im Bereich 1 bar bis 50 bar liegt.

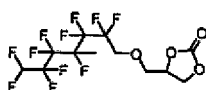
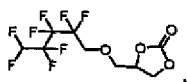
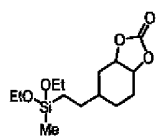
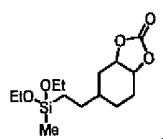
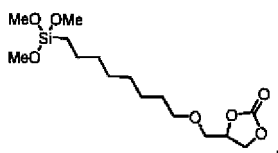
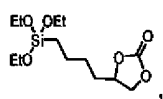
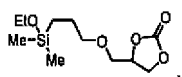
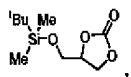
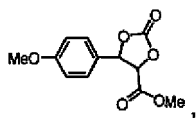
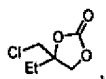
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktionstemperatur im Bereich von 0°C bis 150°C, bevorzugt zwischen 0°C bis 100°C, besonders bevorzugt zwischen 0°C bis 50°C liegt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei Umsetzung von terminalen Epoxiden Temperaturen zwischen 0°C bis 50°C und CO₂-Drücke im Bereich 1 bar bis 10 bar und bei der Umsetzung von internen Epoxiden Temperaturen 0°C bis 100°C und CO₂-Drücke im Bereich 1 bar bis 25 bar vorgesehen sind.

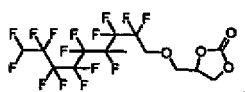
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung des Epoxids in Gegenwart eines Lösungsmittels erfolgt.

18. Carbonate, erhältlich aus einem Verfahren nach einem der Ansprüche 11-16.

19. Carbonate nach Anspruch 18, ausgewählt aus der Gruppe:



und



20. Verwendung der Carbonate nach Anspruch 18 oder 19, als Ausgangsmaterialien für die Synthese von isocyanatfreien Polyurethanen, Weichmachern, Schmierstoffen, Lösungsmitteln, Elektrolyten, Haftvermittlern, Feinchemikalien oder Polymeren.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

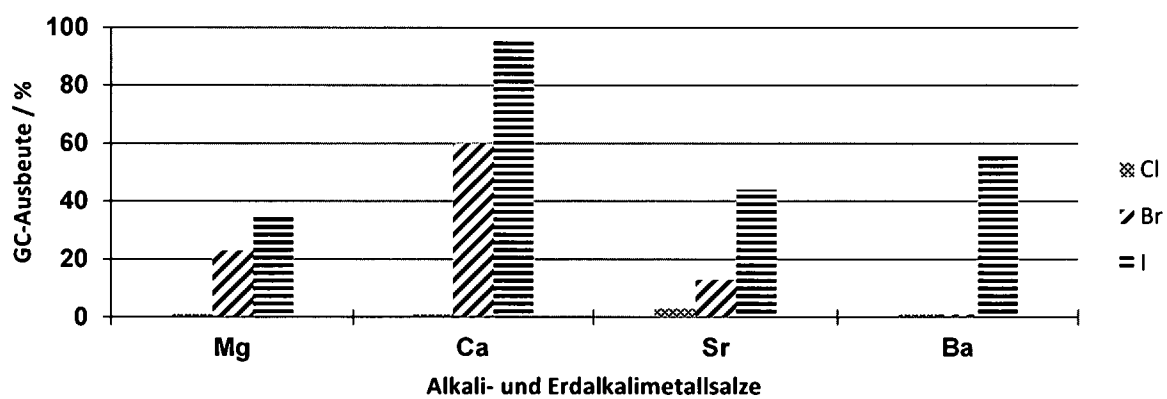


Abbildung 1