



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 292 463 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 F 15/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 F / 338 529 8 (22) 09.03.90 (44) 01.08.91

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 90, D - 6900 Jena, DE  
(72) Döring, Manfred, Dr.; Jung, Beate; Uhlig, Egon, Prof. Dr.; Böttcher, Axel, DE  
(73) Friedrich-Schiller-Universität Jena, O - 6900 Jena; Carl Zeiss Jena GmbH, O - 6900 Jena, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Übergangsnutralkomplexen mit zusätzlich koordinierten Liganden

(55) Neutralkomplex; Darstellung; Übergangsmetallsalz; organisches Lösungsmittel; Ligand; Hilfsbase; Chelat; Katalyse; organische Reaktionen; Koordination

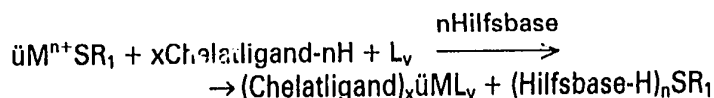
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur einfachen, effektiven und kostengünstigen Herstellung von bekannten und neuartigen Übergangsmetallneutralkomplexen mit zusätzlich koordinierten Liganden. Die Darstellung dieser Neutralkomplexe mit zusätzlich koordinierten Liganden der Typen

(Chelatligand)<sub>x</sub>üML<sub>y</sub>  
Chelatligand = koordinierter geladener Chelatligand  
üM = Übergangsmetall  
x = notwendige Anzahl der Chelatliganden  
L<sub>y</sub> = zusätzlich koordinierter Ligand

gelingt durch Umsetzung von Übergangsmetallsalzen mit Chelatliganden, den zusätzlich zu koordinierenden Liganden und einer Hilfsbase in polaren organischen Lösungsmitteln. Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung liegen auf dem Gebiet der Katalyse von organischen Reaktionen.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von Übergangsmetallneutralkomplexen mit zusätzlich koordinierten Liganden, **gekennzeichnet dadurch**, daß Übergangsmetallsalze mit den Chelatliganden und den zusätzlich zu koordinierenden Liganden in einem polaren organischen Lösungsmittel oder einem polaren Gemisch organischer Lösungsmittel unter Verwendung einer Hilfsbase, die mit dem Säurerestion ein in der Reaktionsmischung lösliches Salz bildet, in stöchiometrischen Mengen gemäß der Reaktion



Chelatligand-H = unkoordinierter ungeladener Ausgangsligand  
 Chelatligand = koordinierter geladener Chelatligand  
 Hilfsbase = Hilfsbase für die Aufnahme der entstehenden Protonen  
 Hilfsbase-H = Kation der Hilfsbase mit aufgenommenen Proton  
 ÜM = Übergangsmetall  
 n = Wertigkeit Übergangsmetallion  
 SR<sub>1</sub> = Säurerestion  
 x = notwendige Anzahl der Chelatliganden  
 L<sub>y</sub> = zusätzlich zu koordinierende bzw. koordinierte Liganden  
 umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Umsetzungen bei Temperaturen von 0°C bis 150°C vorzugsweise bei 20°C bis 80°C erfolgen.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Umsetzungen bis zur vollständigen Auflösung der eingesetzten Ausgangssubstanzen in polaren organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2 und 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Aufarbeitung nach an sich bekannten Verfahren der Isolierung von Koordinationsverbindungen erfolgt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft eine einfache, effektive und kostengünstige Darstellung neuartiger und bekannter Übergangsmetallneutralkomplexe mit zusätzlich koordinierten Liganden. Diese können als Katalysatoren, Beschleuniger oder Initiatoren u. a. zur technologischen Effektivierung von organischen Reaktionen eingesetzt werden. Des weiteren können diese Typen von Koordinationsverbindungen Ausgangsstoffe für die Synthese von anderen Koordinations- und elementorganischen Verbindungen darstellen.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Es wurde die Herstellung von einfachen Neutralkomplexen aus Diketonen oder Dithiocarbamidsäurederivaten und Übergangsmetallsalzen zur Anwendung als Katalysatoren in organischen Reaktionen beschrieben (US 4.337.210, US 4.338.254, US 4.008.260, US 4.279.829). Übergangsmetallneutralkomplexe mit zusätzlich koordinierten Liganden, zum Beispiel Pyridin, Butylamin, wurden erhalten durch Umsetzung von aufwendig herzustellenden lösungsmittelfreien Übergangsmetallneutralkomplexen mit den zusätzlich zu koordinierenden Liganden (Oleszewski, E. J.; Martin, D. F.: J. Inorg. Nucl. Chem. **27** [1965] 1043). Neuerdings wurden Eintopfverfahren zur Herstellung von Übergangsmetallneutralkomplexen mit zusätzlich koordinierten Liganden bekannt, diese gehen aber von teuren Übergangsmetallacetaten aus und weisen sehr divergierende Ausbeuten im Bereich 20–88% auf (Bereman, R. D., und Mitarbeiter; Inorg. Chim. Acta **130** [1987] 195). In den genannten Patenten und Publikationen wurden jedoch keine Verfahren bekannt, welche es erlauben, aus billigen Übergangsmetallsalzen in einem Schritt die aufgeführten Übergangsmetallneutralkomplexe mit zusätzlich koordinierten Liganden in konstant hohen Ausbeuten und hoher Reinheit zu erhalten.

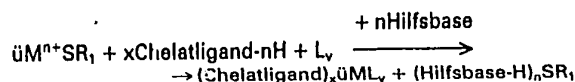
**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines effektiven und ökonomischen Verfahrens zur Herstellung von Übergangsmetallneutralkomplexen mit zusätzlich koordinierten Liganden.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu finden, welches es erlaubt, bisher sowohl bekannte als auch neuartige Übergangsmetallneutralkomplexe mit zusätzlich koordinierten Liganden einfach, billig und in konstant hohen Ausbeuten und Reinheiten herzustellen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß man Übergangsmetallsalze mit Chelatliganden, den zusätzlich zu koordinierenden Liganden und einer Hilfsbase in polaren organischen Lösungsmitteln oder polaren Gemischen organischer Lösungsmittel in stöchiometrischen Mengen gemäß der Reaktion



|                 |                                                           |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|
| Chelatligand-nH | = unkoordinierter ungeladener Ausgangsligand              |
| Chelatligand    | = koordinierter geladener Chelatligand                    |
| Hilfsbase       | = Hilfsbase für die Aufnahme der entstehenden Protonen    |
| Hilfsbase-H     | = Kation der Hilfsbase mit aufgenommenen Protonen         |
| ÜM              | = Übergangsmetall                                         |
| n               | = Wertigkeit Übergangsmetallion                           |
| SR <sub>1</sub> | = Säurerestion zum Übergangsmetall                        |
| x               | = notwendige Anzahl der Chelatliganden                    |
| L <sub>v</sub>  | = zusätzlich zu koordinierende bzw. koordinierte Liganden |

umsetzt.

Der Einsatz von Hilfsbasen ist vor allem in der organischen Chemie weit verbreitet, zum Beispiel zur Synthese von Säureamiden und Estern, wobei die Hilfsbase oft auch als Lösungsmittel bzw. Reaktionsmedium selbst eingesetzt wird. Die Ergebnisse sind aufgrund der verschiedenen elektronischen und sterischen Einflüsse recht unterschiedlich, was sich in zum Teil geringen Ausbeuten und/oder mangelnder Reinheit der Produkte widerspiegelt.

Überraschenderweise konnten jedoch durch den Einsatz einer Hilfsbase, die erfindungsgemäß mit dem Säurerestion ein in der Reaktionsmischung lösliches Salz bildet, während der entstandene Übergangsmetallneutralkomplex mit zusätzlich koordinierten Liganden als Niederschlag ausfällt, Übergangsmetallneutralkomplexe mit zusätzlich koordinierten Liganden in hoher Ausbeute und Reinheit konstant reproduzierbar erhalten werden. Weiterhin wird teurer zusätzlich zu koordinierender Ligand eingespart. Die Umsetzungen erfolgen erfindungsgemäß bei Temperaturen von 0–150°C, vorzugsweise bei 20–80°C, dergestalt, daß das Übergangsmetallsalz, der Chelatligand und der zusätzlich zu koordinierende Ligand in einem polaren organischen Lösungsmitteln oder einem polaren Gemisch organischer Lösungsmittel aufgelöst werden. Vor der Zugabe der Hilfsbase kann ein Reinigungsprozeß in Form einer Filtration durchgeführt werden. Die Aufarbeitung erfolgt nach an sich bekannten Verfahren der Isolierung von Koordinationsverbindungen und führt in nahezu quantitativen Ausbeuten zu den kristallinen reinen Endprodukten.

### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1

2,9 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  werden mit 5,3 g 2-Picolyl-p-toluensulfonamid und 1,4 g Imidazol in 50 ml Methanol bis zur Auflösung auf 50°C erhitzt. Danach wird filtriert und 3,7 g Tributylamin zugegeben. Nach dem Abkühlen fielen 6,9 g türkisfarbene Kristalle (96,7%)  $\text{Ni}(\text{PT})_2\text{I}_2$  an.

#### Beispiel 2

2,4 g  $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  werden mit 4,5 g Dibenzoylmethan und 2,7 g Benzthiazol in 50 ml Ethanol bis zur Auflösung auf 80°C erhitzt. Danach wird filtriert und mit 2,3 g N-Ethylpiperidin versetzt. Es werden 7,7 g  $\text{Co}(\text{dbm})_2\text{BT}_2$  (99,1%) als orangefarbene Kristalle erhalten.

#### Beispiel 3

2,6 g  $\text{NiSO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  werden mit 2,7 g Pissalicylaldehydethylendiimin und 2,4 g Bezimidazol in 50 ml Methanol bis zur Auflösung erhitzt. Danach filtriert man und versetzt mit 2,0 g Triethylamin. Es werden 5,5 g  $\text{Ni}(\text{salen})\text{BI}_2$  (98%) als rotorange Kristalle isoliert.

#### Beispiel 4

2,9 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  werden mit 2,5 g Salicylaldehyd und 2,4 g Benzoxazol in 50 ml iso-Propanol erhitzt. Nach Auflösung und Filtration gibt man 2,0 g Triethylamin hinzu und erhält 5,3 g  $\text{Co}(\text{sal})_2\text{BO}_2$  (98,3%) in Form weinroter Kristalle.

#### Beispiel 5

2,4 g  $\text{NiCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  werden mit 2,0 g Acetylaceton und 0,9 g Ethylamin in 50 ml Methanol bis zur Auflösung erhitzt. Nach Filtration und Zugabe von 2,5 g Dimethylaniilin werden 3,4 g (98%)  $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{EtNH}_2)_2$  isoliert.

#### Beispiel 6

2,9 g  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  werden mit 3,3 g Benzoylaceton und 1,6 g Pyridin in 50 ml Methanol/Aceton aufgelöst. Nach Filtration und Zugabe von 2,0 g Triethylamin werden 5,1 g (95,3%)  $\text{Mn}(\text{ba})_2\text{py}_2$  erhalten.

**Beispiel 7**

2,8g  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  werden mit 5,8g 2-Acetylpyridin-p-toluensulfonylhydrazon und 2,6g Chinolin in 50ml Methanol umgesetzt. Nach Filtration und Zugabe von 2,9g Tripropylamin werden 8,3g  $\text{Fe}(\text{APSH})_2\text{ch}_2$  (93%) erhalten.

|       |   |                                            |
|-------|---|--------------------------------------------|
| acac  | = | Acetylacetonat                             |
| ba    | = | Benzoylacetat                              |
| sal   | = | Salicylaldehydat                           |
| dbm   | = | Dibenzoylmethanoid                         |
| PT    | = | 2-Picolyl-p-toluensulfonamidat             |
| salen | = | Bissalicylaldehydethylenendiiminat         |
| APSH  | = | 2-Acetylpyridin-p-toluensulfonylhydrazonat |
| l     | = | Imidazol                                   |
| py    | = | Pyridin                                    |
| BT    | = | Benzthiazol                                |
| BI    | = | Benzimidazol                               |
| BO    | = | Benzoxazol                                 |
| ch    | = | Chinolin                                   |