



(10) **DE 10 2014 226 608 A1** 2015.07.09

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 226 608.4**

(22) Anmeldetag: **19.12.2014**

(43) Offenlegungstag: **09.07.2015**

(51) Int Cl.: **C01G 9/04 (2006.01)**

(66) Innere Priorität:

10 2014 200 007.6 03.01.2014

(71) Anmelder:

Rockwood Lithium GmbH, 65926 Frankfurt, DE

(74) Vertreter:

Dr. Uppena und Kollegen, 60487 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:

**Rittmeyer, Peter, Dr., 65843 Sulzbach, DE;
Willems, Johannes, Dr., 60489 Frankfurt, DE;
Hauk, Dieter, 61169 Friedberg, DE; Lischka, Uwe,
60437 Frankfurt, DE; Kiefer, Florian, Dr., 38640
Goslar, DE; Dawidowski, Dirk, 61169 Friedberg,
DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Zinkbromid und Lithiumbromid enthaltenden aprotischen Lösungen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Zinkbromid und Lithiumbromid enthaltender aprotischer Lösungen, bei dem die Umsetzung der Edukte zu dem Produkt als Eintopfreaktion durchgeführt wird.

Beschreibung

[0001] Zink-organische Verbindungen spielen in der organischen Synthese eine zunehmend wichtige Rolle bei der Herstellung von Pharmazeutika, Agrochemikalien und anderen Feinchemikalien. Sie sind, vor allem wegen ihrer guten Kompatibilität mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen, wichtige Intermediate in der organischen Chemie. Neben der direkten Insertion von Zn-Metall in organische Halogenide können sie durch Ummetallierung von Li- oder Mg-organischen Verbindungen hergestellt werden. In speziellen Fällen erlaubt eine Ummetallierung einer Li-organischen Verbindung mit einer Lösung von $ZnBr_2$ und LiBr in z.B. Dibutylether spezielle Transformationen wie z.B. die stereoselektive C-Glykosylierung von Arylzink Reagentien (S. Lemaire, I. N. Houpis, T. Xiao, J. Li, E. Digard, C. Gozlan, R. Liu, A. Gavryushin, C. Diene, Y. Wang, V. Farina and P. Knochel, Org. Lett, 2012, 14, 1480–1483).

[0002] Zinkbromid und Lithiumbromid werden durch Umsetzung von günstigen Rohstoffen wie Zinkoxid, Zinkcarbonat, Zn-Metall, Lithiumhydroxid oder Lithiumcarbonat mit Bromwasserstoffsäure im wässrigen Medium hergestellt. Die festen Salze erhält man durch Kristallisation oder Eindampfen der Reaktionslösungen. Die so hergestellten Feststoffe werden dann in Dibutylether gelöst.

[0003] Für die genannten Ummetallierungsreaktionen wird eine möglichst trockene Lösung von Zinkbromid und Lithiumbromid in Dibutylether benötigt. Um die Feststoffe entsprechend wasserfrei herzustellen werden lange Trocknungszeiten und/oder hohe Trocknungstemperaturen benötigt. Nach der Trocknung müssen die Feststoffe unter Feuchtigkeitsausschluss verpackt und ebenfalls unter Feuchtigkeitsausschluss in Dibutylether verflüssigt werden.

[0004] Es wäre daher wünschenswert Zinkbromid und Lithiumbromid aus günstigen Rohstoffen direkt im gewünschten Lösungsmittel Dibutylether herzustellen. Dabei sollte direkt eine wasserfreie Lösung entstehen, oder ggf. gebildetes Reaktionswasser sollte sich einfach aus dem System entfernen lassen.

[0005] Ziel der Erfindung ist es, eine wirtschaftliche Synthese einer Lösung von $ZnBr_2$ und LiBr in aprotischen Lösemitteln zur Verfügung zu stellen. Da die bei der Anwendung eingesetzten und gebildeten metallorganischen Verbindungen schnell und vollständig mit Wasser reagieren und somit die Ausbeute der Umsetzung verringern, sollte die eingesetzte Lösung von $ZnBr_2$ /LiBr in Dibutylether einen möglichst geringen Wassergehalt aufweisen.

[0006] Erfindungsgemäß wird das Verfahren zur Herstellung Zinkbromid und Lithiumbromid enthaltender aprotischer Lösungen in der Weise durchgeführt,

dass die Umsetzung der Edukte zu dem Produkt als Eintopfreaktion erfolgt, wobei das entstehende Wasser azeotrop entfernt und die Produktlösung mit einem Restwassergehalt > 2500 ppm erhalten wird. Alternativ wird das Verfahren zur Herstellung Zinkbromid und Lithiumbromid enthaltender aprotischer Lösungen in der Weise durchgeführt, dass wässrige Lösungen von Zinkbromid und Lithiumbromid im stöchiometrischen Verhältnis gemischt und mit einer solchen Menge eines aprotischen Lösemittels versetzt werden, dass das vorhandene Wasser azeotrop entfernt und eine Produktlösung mit einem Restwassergehalt > 2500 ppm erhalten wird. Das erste Verfahren kann erfindungsgemäß durchgeführt werden, indem als Edukte Zinkoxid oder Zinkcarbonat und Lithiumcarbonat oder Lithiumhydroxid in einem aprotischen Lösemittel dispergiert und mit wässriger Bromwasserstoffsäure (HBr) in einem aprotischen Lösemittel umgesetzt, das entstehende Wasser azeotrop entfernt und die Produktlösung von den nicht umgesetzten Edukten abgetrennt wird. Überraschender Weise reagiert eine Suspension der Edukte (ZnO , Li_2CO_3) in einem organischen "Nichtlösungsmittel" mit wässriger HBr zu den gewünschten Produkten. Dabei kann schon bei einer Temperatur von maximal $145^\circ C$ bei Normaldruck das Wasser bis zu Restgehalten von 1200 bis 100 ppm aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Durch Erniedrigung des Druckes bei der azeotropen Destillation kann die erforderliche Temperatur noch weiter gesenkt werden. Erfahrungsgemäß werden für die Trocknung einer wässrigen LiBr-Lösung z.B. mindestens $180^\circ C$ und ein gutes Vakuum benötigt. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet den Einsatz günstiger Edukte wie Zinkoxid, Zinkcarbonat, Zinkmetall, sowie Lithiumcarbonat oder Lithiumhydroxid. Diese werden in Dibutylether suspendiert und durch Zugabe von wässriger Bromwasserstoffsäure in ihre Bromide überführt. Dibutylether und Wasser bilden ein bei $95^\circ C$ siedendes Azeotrop, sodass das mit der Bromwasserstoffsäure eingetragene, sowie das bei der Reaktion entstandene Wasser anschließend per azeotroper Destillation entfernt werden kann. Die gewünschte Produktlösung wird in einem Eintopfverfahren aus günstigen Rohstoffen hergestellt, ohne dass die hygroskopischen und korrosiven Feststoffe zunächst isoliert, verpackt, transportiert und in Dibutylether verflüssigt werden müssen.

[0007] Alternativ kann das Verfahren erfindungsgemäß durchgeführt werden, indem als Edukte ein Gemisch von metallischem Zink und metallischem Lithium in einem aprotischen Lösemittel dispergiert und mit elementarem Brom umgesetzt und die Produktlösung von den nicht umgesetzten Edukten abgetrennt wird oder in dem als Edukte ein Gemisch von metallischem Zink und metallischem Lithium in einem aprotischen Lösemittel dispergiert und mit Bromwasserstoff umgesetzt und die Produktlösung von den nicht umgesetzten Edukten abgetrennt wird. LiBr ist in Di-

butylether nahezu unlöslich. Überraschender Weise lagert sich dieses unlösliche LiBr nicht auf der Metalloberfläche ab und verhindert somit nicht eine weitere Reaktion. Es wurde gefunden, dass sogar Li-Metall-Abformungen mit einer kleineren Oberfläche wie z.B. Li-Granulat quantitativ abreagieren.

[0008] Eine mögliche wissenschaftliche Erklärung könnte darin bestehen, dass im gewählten Reaktionsmedium Li und Zn mit ähnlichen Reaktionsgeschwindigkeiten mit Br₂ bzw. HBr reagieren und sich ein in Dibutylether löslicher 1:X-Komplex von LiBr: ZnBr₂ bilden kann, bevor die Oberfläche des Metalls durch unlösliches LiBr blockiert wird, wobei X eine Zahl > 1 ist.

[0009] Überraschender Weise löst sich gasförmiges, trockenes HBr soweit im Reaktionsmedium Dibutylether, dass es für eine Reaktion mit den Metallen in hinreichender Konzentration zur Verfügung steht.

[0010] Vorteilhafter Weise werden im erfindungsgemäßen Verfahren als aprotisches Lösemittel Ether eingesetzt. Besonders bevorzugt werden als Ether ein aliphatischer Ether der allgemeinen Formel R¹-O-R² mit R¹ und R² gleich einem Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird Dibutylether eingesetzt.

[0011] Vorteilhafter Weise werden das Zink pulverförmig mit einer mittleren Partikelgröße von 20 bis 600 µm und das Lithium als Granulat mit einer mittleren Partikelgröße von 1 bis 3 mm eingesetzt. Die Metalle Zink und Lithium können sowohl als größere Stücke, als auch als feines Pulver eingesetzt werden.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Temperaturbereich von -20 bis 100°C besonders bevorzugt im Temperaturbereich von 0 bis 40°C durchgeführt.

[0013] Die Erfindung wird nachfolgend an Hand von drei Beispielen genauer erläutert ohne das dadurch die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt ist.

Beispiel 1

[0014] In einem 0,5 l Doppelmantelreaktor werden 220 g Dibutylether vorgelegt. In diesem Lösungsmittel werden bei Raumtemperatur 30,7 g (377 mmol) Zinkoxid und 13,7 g (185,4 mmol) Lithiumkarbonat suspendiert. Über einen Tropftrichter werden 187 g wässrige Bromwasserstoffsäure (48,5 %-ig = 1121 mmol HBr) über einen Zeitraum von 30 Minuten zudosiert. In einer exothermen Reaktion entsteht (unter CO₂-Entwicklung) Zinkbromid und Lithiumbromid. Am Ende der Reaktion liegen im Reaktionskolben zwei klare, farblose flüssige Phasen vor. Das in der Reaktionsmischung vorhandene Wasser wird durch azeotrope Destillation entfernt. Dabei wird die Man-

teltemperatur des Doppelmantelreaktors schrittweise von 130°C auf 180°C erhöht. Zunächst wird Wasser schnell entfernt. Mit zunehmender Menge an abgetrenntem Wasser nimmt jedoch die Geschwindigkeit deutlich ab. Nach ca. 8 Stunden ist die Wasserabscheidung beendet, die Reaktionslösung weist einen Siedepunkt von 144–145°C auf.

Analyse der Reaktionslösung:

Zn	1,2 mmol/g
Li	1,2 mmol/g
Br	3,6 mmol/g
H ₂ O	500 ppm

Beispiel 2

[0015] In einem 0,5 l Doppelmantelreaktor werden 220 g Dibutylether, 2,62 g (375,7 mmol) Lithium-Granulat und 25,15 g (384 mmol) Zn-Pulver vorgelegt. Über einen Tropftrichter werden 89,95 g (563,6 mmol) elementares Brom innerhalb von 80 Minuten zudosiert. Die Reaktionstemperatur der exothermen Reaktion wird durch Kühlen auf ca. 25°C begrenzt. Man läßt noch 2 Stunden bei 25°C nachreagieren. Die beiden Metalle lösen sich nahezu vollständig auf. Die braun/rote Produktlösung wird durch Abdekantieren vom überschüssigen Metall isoliert.

Analyse der Produktlösung:

H ₂ O	700 ppm
------------------	---------

Beispiel 3

[0016] In einem 0,5 l Doppelmantelreaktor werden 175 g Dibutylether, 2,1 g (330,5 mmol) Lithium-Granulat und 20,6 g (315 mmol) Zn-Pulver vorgelegt. Aus einer Druckgasflasche werden 73,5 g (908 mmol) gasförmiges HBr in die Reaktionslösung eingeleitet. Der Reaktionsbeginn lässt sich am Temperaturabstieg sowie an der einsetzenden Gasentwicklung (Wasserstoff) erkennen. Die Einleitzeit von HBr beträgt ca. 90 Minuten, die Reaktionstemperatur wird durch Kühlen des Doppelmantels auf ca. 25°C begrenzt. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird nach beendeter Zugabe noch kurz auf 45°C erwärmt. Überschüssiges Metall kann leicht durch Filtration über eine Schlenk-Fritte entfernt werden. Als Reaktionsprodukt erhält man eine wasserklare, farblose Lösung.

Zn	1,12 mmol/g
Li	0,98 mmol/g
Br	3,12 mmol/g
H ₂ O	2200 ppm

Beispiel 4

[0017] In einem 0,5l Doppelmantelreaktor mit Wasserabscheider werden 186 g Dibutylether vorgelegt und bei 350 mbar zum Sieden erhitzt (Siedetemperatur ca. 105°C). Über einen Zeitraum von ca. 5 Stunden werden kontinuierlich 238g einer wässrigen Lösung von ZnBr_2 und LiBr (12,2% LiBr, 34,2% ZnBr_2) zudosiert. Das Wasser wird dabei kontinuierlich durch azeotrope Destillation aus dem System entfernt. Nach Beendigung der Dosierung wird weiter am Rückfluß gekocht, bis sich kein Wasser mehr abscheidet.

Zn 1,2 mmol/g

Li 1,1 mmol/g

H_2O 700 ppm

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- S. Lemaire, I. N. Houpis, T. Xiao, J. Li, E. Digard, C. Gozlan, R. Liu, A. Gavryushin, C. Diene, Y. Wang, V. Farina and P. Knochel, Org. Lett, 2012, 14, 1480–1483 [0001]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung Zinkbromid und Lithiumbromid enthaltender aprotischer Lösungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung der Edukte zu dem Produkt als Eintopfreaktion durchgeführt wird, wobei das entstehende Wasser azeotrop entfernt und die Produktlösung mit einem Restwassergehalt > 2500 ppm erhalten wird.

2. Verfahren zur Herstellung Zinkbromid und Lithiumbromid enthaltender aprotischer Lösungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass wässrige Lösungen von Zinkbromid und Lithiumbromid im stöchiometrischen Verhältnis gemischt und mit einer solchen Menge eines aprotischen Lösemittels versetzt werden, dass das vorhandene Wasser azeotrop entfernt und eine Produktlösung mit einem Restwassergehalt > 2500 ppm erhalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Edukte Zinkoxid oder Zinkkarbonat und Lithiumkarbonat oder Lithiumhydroxid in einem aprotischen Lösemittel dispergiert und mit wässriger Bromwasserstoffsäure in einem aprotischen Lösemittel umgesetzt, das entstehende Wasser azeotrop entfernt und die Produktlösung von den nicht umgesetzten Edukten abgetrennt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Edukte ein Gemisch von metallischem Zink und metallischem Lithium in einem aprotischen Lösemittel dispergiert und mit elementarem Brom umgesetzt und die Produktlösung von den nicht umgesetzten Edukten abgetrennt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Edukte ein Gemisch von metallischem Zink und metallischem Lithium in einem aprotischen Lösemittel dispergiert und mit Bromwasserstoff umgesetzt und die Produktlösung von den nicht umgesetzten Edukten abgetrennt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass als aprotisches Lösemittel Ether eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Ether ein aliphatischer Ether der allgemeinen Formel R^1-O-R^2 mit R^1 und R^2 gleich einem Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass Dibutylether eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Metalle Zink und Lithium sowohl als Pulver als auch als gröbere Stücke eingesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung im Temperaturbereich von -20 bis 100°C durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung im Temperaturbereich von 0 bis 40°C durchgeführt wird.

Es folgen keine Zeichnungen