

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

-5 DIC. 1978

ES

11

21

22

NUMERO

469.874

A1

FECHA DE PRESENTACION

16-5-1978



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria.

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 22 221.5	17-5-1977	R.F.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C 49/24, 151/00, 153/043 // B01J 31/26	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS COMPLEJOS DE METALES ALCALINOS"		
71 SOLICITANTE (ES)		
STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH		(File 368 AvK/IM)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, Mülheim/Ruhr, R.F.A.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Borislav Bogdanovic		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.-68.901)

MGA

POOR  
QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de hidruros y nitruros de metales alcalinos con ayuda de nuevos compuestos complejos de metales alcalinos, fácilmente asequibles.

5

Como es sabido, los hidruros de metales alcalinos, tales como por ejemplo hidruro de litio o hidruro de sodio, se forman a partir de los elementos litio e hidrógeno sólo por encima de 300°C, en especial a aproximadamente 700°C (Kirk-Othmer 1967, vol. 12, página 544; Ullmann, tomo 8, 1957, página 723). A temperatura ambiente el hidrógeno no reacciona con el litio y tampoco es absorbido por metal todavía tan finamente dividido (E. Wiberg y E. Amberger, Hydrides of the Elements of Main Groups I-IV, Elsevier Publishing Co., 1971, página 19).

10

15

En presencia de catalizadores, tales como sulfuro de wolframio tetravalente o de molibdeno tetravalente la temperatura para la preparación, por ejemplo, de hidruro de litio puede ser reducida a 310 - 345°C, y en presencia de estearato de litio como catalizador, a 240 - 330°C. Para la preparación de hidruro sódico se emplean en este caso catalizadores a base de estearato sódico. Hasta ahora no podía ser preparado hidruro de litio a una temperatura inferior a 200°C. La temperatura más baja indicada hasta ahora para el hidruro potásico es de 140°C (Methodicum Chim., tomo 7, páginas 10 - 12).

20

25

La preparación de nitruro de litio a temperaturas inferiores a 350°C, incluso bajo la influencia de catalizadores, no está descrita. Son preferidas temperaturas entre 500 y 800°C (idem. página 60).

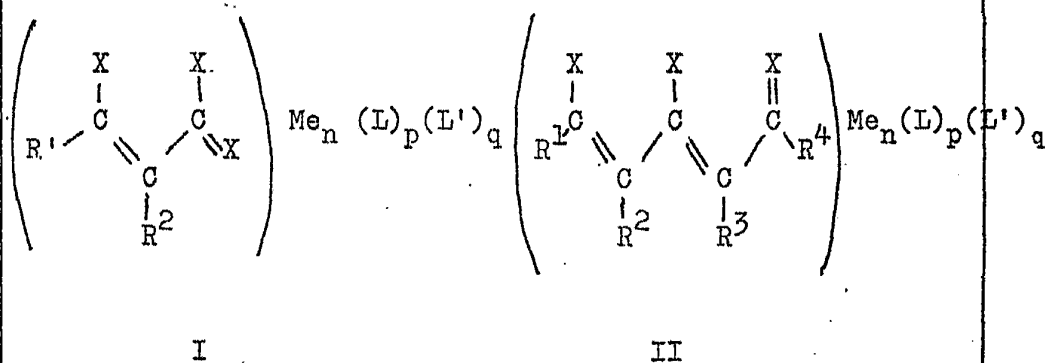
30

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que

5 La hidrogenación de metales alcalinos es fácilmente realizable si la reacción se lleva a cabo en presencia de adecuados compuestos complejos de metales alcalinos como catalizador. La formación de los hidruros y nitruros se realiza entonces a temperatura ambiente o inferior (+ 25 hasta - 100°C). La absorción de hidrógeno o de nitrógeno se produce ya a presión normal o con ligera depresión, de modo que el empleo de una sobrepresión de hidrógeno o de nitrógeno es ciertamente posible, pero la mayoría de las veces  
10 no es necesaria.

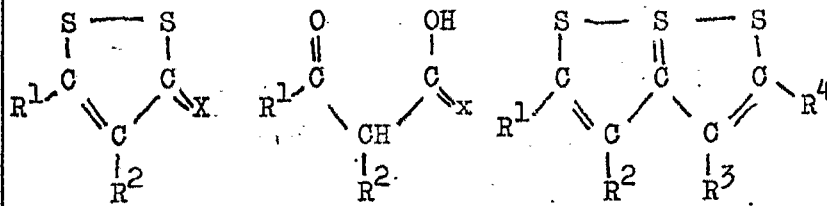
Convenientemente la hidrogenación o nitruración se lleva a cabo mezclando el catalizador en forma disuelta y el metal alcalino en forma de una arena fina, para separar por filtración al término de la reacción los productos  
15 de reacción insolubles, tales como por ejemplo hidruro de litio o hidruro de sodio.

Los compuestos complejos de metales alcalinos utilizados como catalizadores contienen por molécula varios átomos de metal, y pueden ser descritos por las fórmulas  
20 generales I ó II



en que Me significa un metal alcalino, X significa azufre u oxígeno, n significa un número entero de 3 hasta 20, L y L' significan éteres o aminas monofuncionales o polifuncionales, p y q significan números de 0 a 4, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> significan radicales hidrógeno, alcoholo, cicloalcoholo, aralcoholo o arilo y/o dos o varios de tales radicales, que están cerrados para formar un sistema anular alifático o aromático mono o policíclico (preferentemente R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> no son todos hidrógeno). Compuestos de este tipo se obtienen por reacción de los compuestos representados por las fórmulas III a VII con metales alcalinos en presencia de los éteres o aminas antes mencionados, teniendo R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> y X el significado arriba mencionado.

15

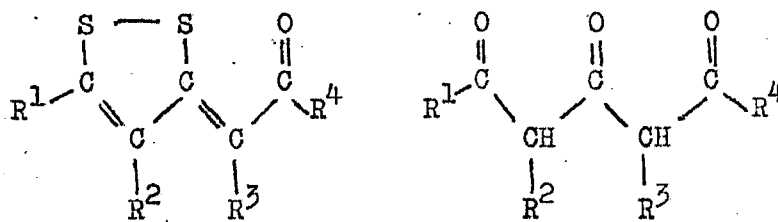


III

IV

V

20



VI

VII

20058

Se formen compuestos complejos solubles de metales alcalinos, que contienen más de 2 átomos de metal alcalino por molécula.

5 En las definiciones anteriores para  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  los radicales alcohilo contienen, preferentemente, de 1 a 12, especialmente de 1 a 6 átomos de carbono; los radicales cicloalcohilo, preferentemente, 3 a 8, especialmente 5 ó 6 miembros anulares; los radicales aralcohilo, preferentemente, 1 a 12, especialmente 1 a 6, y muy  
10 especialmente 1 ó 2 átomos de carbono en el grupo alcohilo y el grupo arilo es, preferentemente, mono- o bicíclico carbocíclico, por ejemplo fenilo, naftilo y bifenilo, y los radicales arilo tienen el significado dado en los radicales aralcohilo para los grupos arilo. En el caso de  
15 que los radicales estén cerrados para formar un sistema anular alifático o aromático mono o policíclico, los anillos están cerrados preferentemente entre  $R^1$  y  $R^2$  ó  $R^2$  y  $R^3$  ó  $R^3$  y  $R^4$  y son preferentemente anillos aromáticos. Sistemas anulares policíclicos preferidos contienen anillos entre  $R^1$  y  $R^2$ , así como, adicionalmente, entre  $R^3$  y  
20  $R^4$ .

Acerca de los compuestos de las fórmulas I ó II con  $n = 3$  y mayor, preparables por el presente procedimiento, no se conoce nada en la bibliografía. En dos casos se citan compuestos del tipo II con  $n = 2$  como productos intermedios, tal como una sal disódica de pentan-  
25 1,3,5-tritona (II,  $X = S$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4 = H$ ,  $Me = Na$ ,  $n = 2$ ) en la síntesis de 1,6,6a-tritioentaleno (V,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4 = H$ ) (I.G. Dingwall, D.H. Reid, I.D. Symon, Chem. Comm., 466 (1969)), así como sales disódicas de  
30

1,3,5-tricetonas (II, X = O, Me = Na, n = 2) en la preparación de las correspondientes 1,3,5-tricetonas (VII) (M.L.Miles y otros. J. Org. Chem., 30, 1007, (1965) ).

5 El número de átomos de metal alcalino en los complejos de metal alcalino preparables según el presente procedimiento depende en cierta medida de la estructura del compuesto III -VII empleado en cada caso o del tipo de sus sustituyentes, del metal alcalino, del éter o de la amina utilizados, y de las condiciones de reacción.

10 Así, por ejemplo, la 1,2-ditiol-3-tiona (III, X = S, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H) reacciona con litio en tetrahidrofurano a 0°C para formar un derivado dilítico, mientras que en la reacción de 4-fenil-1,2-ditiol-3-tiona (III, X = S, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) con litio en las mismas condiciones de reacción se obtiene un complejo de litio con siete átomos de litio por molécula. La benzo-1,2-ditiol-3-ona (III, X = O, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = -(CH = CH)<sub>2</sub>-) reacciona con litio a 0°C en tetrahidrofurano para formar un derivado dilítico; si en lugar de benzo-1,2-ditiol-3-ona se emplea el correspondiente tiocompuesto (III, X = S, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = -(CH = CH)<sub>2</sub>-), se obtiene en las mismas condiciones de reacción con litio un complejo con seis átomos de litio, y con sodio un complejo con cuatro átomos de sodio.

25 El número de átomos de metal alcalino en los complejos de metal alcalino I o II es por lo general mucho mayor de dos en el caso de empleo de los compuestos III a VII con grupos fenilo como sustituyentes. Así por ejemplo, el 2,4-difenil-1,6,6a-tritriapentaleno (V, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> = H) reacciona a 0°C en tetrahidrofurano con litio o con sodio para formar complejos con diez átomos

de metal alcalino; un complejo que asimismo contiene diez átomos de litio por molécula se obtiene en las mismas condiciones a partir de 1,5-difenil-pentan-1,3,5-triona (VII,  $R^1, R^4 = C_6H_5$ ,  $R^2, R^3 = H$ ) y litio en monoglina.

5

Los complejos de metal alcalino preparables por el presente procedimiento, con más de dos átomos de metal alcalino, son compuestos organometálicos altamente reactivos, sensibles al aire y a la humedad, por lo que su preparación tiene que ser realizada en una atmósfera de gas protector. Los complejos de metal alcalino preparables según el procedimiento pueden ser tanto obtenidos en solución y empleados posteriormente en forma disuelta, como también ser empleados en la catálisis en forma sólida finamente dividida.

10

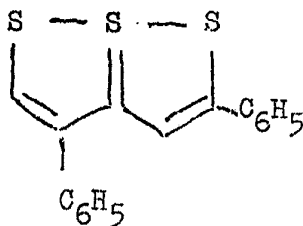
15

Los complejos de metal alcalino reivindicados, con varios átomos de metal alcalino por molécula pueden ser empleados tanto como tales como también en combinación con, por ejemplo, compuestos de metales de transición, para la preparación de hidruros de metales alcalinos, para la fijación de nitrógeno molecular, así como en calidad de catalizadores de hidrogenación.

20

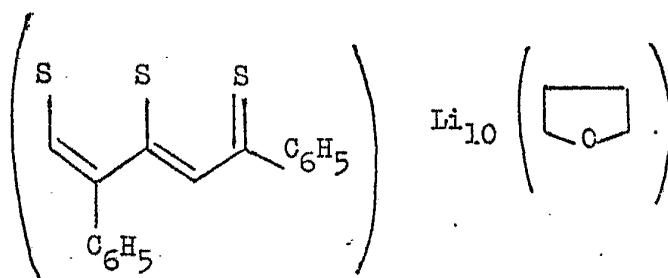
#### Ejemplo 1

25



(1)

5 A una solución de 3,75 g (12,0 milimoles) de 2,4-difenil-  
 1,6,6a-tritiazentaleno (1) en 200 mililitros de tetrahidro-  
 furano (THF) absoluto se añadieron 1,49 g (214 miliátomos-  
 gramo) de arena de litio, y la mezcla se agitó durante  
 10 18 horas a 0°C. Después de ello, la solución coloreada de  
 violeta intenso a negro se separó por filtración a 0°C  
 de la arena de litio no reaccionada. Por descomposición  
 de una parte alícuota de esta solución (2,0 ml) con agua  
 y determinación acidimétrica del litio se comprobó que ha-  
 15 bían reaccionado 9,81 átomos-gramo de litio con un mol  
 de (1), correspondiendo a una conversión del compuesto de  
 partida (1) en el complejo de litio mencionado más adelan-  
 te, de 98%. Para el aislamiento del complejo de litio en  
 forma sólida, la solución en THF se mezcló a 0°C y con  
 20 agitación con 500 ml de pentano y se dejó en reposo duran-  
 te dos horas. Después de ello la suspensión negra se fil-  
 tró a 0°C, el precipitado se lavó posteriormente con pen-  
 tano, y se secó en vacío ( $10^{-4}$  torr) a 20°C hasta peso  
 constante. Se obtuvieron 4,96 g (91,4%) del complejo, al-  
 tamente sensible al aire,



$C_{21}H_{20}S_3OLi_{10}$  (Peso molecular = 453,4); Calculado:

C 55,63, H 4,45

S 21,19, Li 15,32%

Encontrado:

C 55,22, H 4,65

S 21,13, Li 15,10%.

5

10

El complejo aislado en forma sólida es soluble en tetrahidrofurano, y se puede precipitar de nuevo con igual composición por adición de pentano a la solución en THF.

### Ejemplo 2

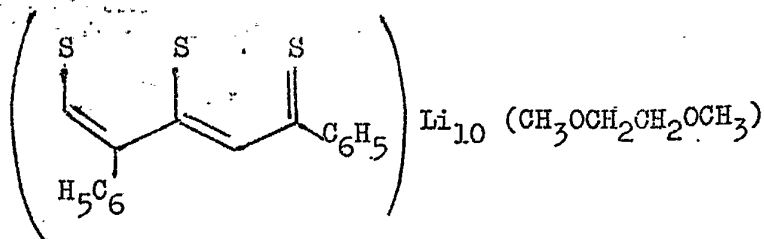
15

20

25

30

Análogamente al ejemplo 1 se hicieron reaccionar a 0°C 1,06 g (3,36 milimoles) de 2,4-difenil-1,6,6a-tritriapentaleno (1) con 0,57 g (82,2 miliátomos-gramo) de arena de litio en 50 ml de THF. Después de un tiempo de reacción de 5 horas la solución se separó de la arena de litio no reaccionada y se comprobó por hidrólisis del litio en exceso que 9,7 átomos-gramo de litio habían reaccionado con un mol de (1), correspondiendo a una conversión de (1) en el complejo decalítico de (1) de 97%. Para el aislamiento del complejo decalítico como aducto con 1,2-dimetoxietano la solución se concentró a 25 ml en vacío (0,2 - 0,3 torr) y se mezcló a 0°C con 20 ml de 1,2-dimetoxietano, separándose un precipitado negro. La suspensión se dejó en reposo durante 3 horas a 0°C, el precipitado se separó por filtración de la solución intensamente coloreada, y el precipitado se secó en vacío (20°C/10<sup>-4</sup> torr) hasta peso constante. Se obtuvieron 0,82 g (51,5%) del complejo altamente sensible al aire,



5

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{S}_3\text{O}_2\text{Li}_{10}$  ; (peso molecular = 471,5);

10

Calculado C 53,4, H 4,70, Li 14,70% ;

Encontrado C 53,0, H 4,80, Li 14,67% ;

15

Por adición de 40 ml de 1,2-dimetoxietano a las aguas madres se pudieron aislar otros 0,27 g (17% de la teoría) del mismo complejo (calculado 14,70% de Li, encontrado 14,50% de Li), de modo que el rendimiento total del complejo aislado es de 1,09 g ó 68,5% de la teoría.

20

### Ejemplo 3

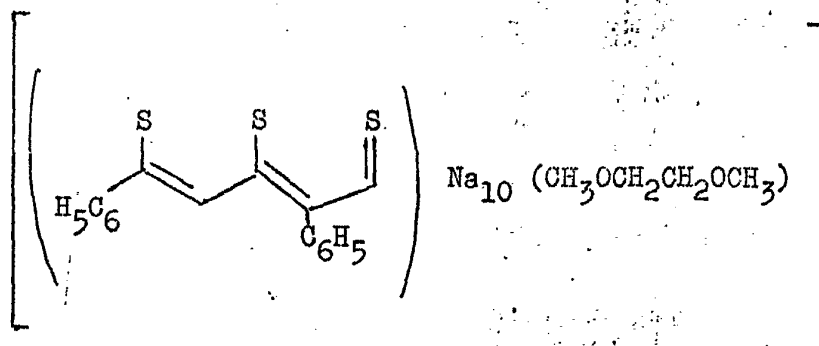
25

Análogamente al ejemplo 1 se hicieron reaccionar a 0°C 1,98 g (6,33 milimoles) de 2,4-difenil-1,6,6a-tritiapentaleno (1) con 3,59 g (156 miliátomos-gramo) de arena de sodio en 60 ml de THF. Después de un tiempo de reacción de 21 horas la solución de color violeta intenso del complejo sódico se separó por filtración a 0°C de la arena de sodio no reaccionada. Por descomposición de una parte alícuota de esta solución con agua y determinación acidimétrica del sodio se comprobó que 9,98 átomos-gramo de sodio habían reaccionado con un mol de 2,4-difenil-1,6,6a-

30

-tritiapentaleno (1), correspondiendo a una conversión prácticamente cuantitativa del compuesto de partida (1) en, un complejo decasódico de (1). Por adición de 120 ml de 1,2-dimetoxietano a la solución en THF, de modo análogo al del ejemplo 2, se pudo aislar en forma sólida el complejo decaesódico, en forma de un aducto 1:1 con 1,2-dimetoxietano

10



15

con un rendimiento de 2,30 g (57,5% de la teoría).

$C_{21}H_{22}S_3O_2Na_{10}$  ; (peso molecular = 632,4);

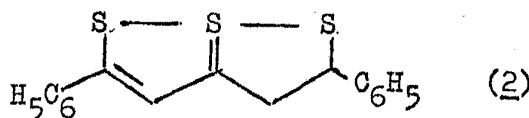
calculado 36,4% de sodio;

encontrado 36,25% de sodio.

20

#### Ejemplo 4

25

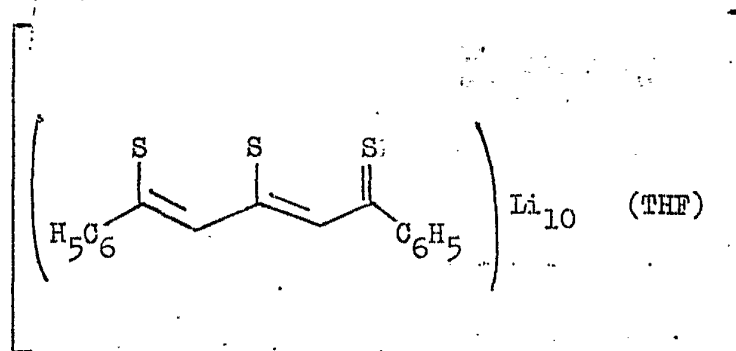


30

Análogamente al ejemplo 1 se hicieron reaccionar a 0°C 2,15 g (6,90 milimoles) de 2,5-difenil-1,6,6a-tritiapentaleno (2) con 1,25 g (179 milistomos-gramo) de arena de

litio en 50 ml de THF. Después de 16 horas de agitación de la mezcla de reacción a 0°C, la solución de color violeta intenso se separó por filtración de la arena de litio no reaccionada. Por hidrólisis de una parte alícuota de la solución y determinación acidimétrica del litio se comprobó una conversión prácticamente cuantitativa del compuesto (2) en el complejo decalítico de (2) (habían reaccionado 10,2 átomos-gramo de litio por mol de (2)). Por adición de 200 ml de pentano a la solución en THF, de modo análogo al del ejemplo 1, se pudo aislar en forma sólida el complejo decalítico, en forma de su aducto 1:1 con THF

15



20

con un rendimiento de 2,84 g (90,8% de la teoría).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{S}_3\text{OLi}_{10}$ ; (peso molecular = 453,4); Calculado 15,30 % de litio,

Encontrado 15,56%

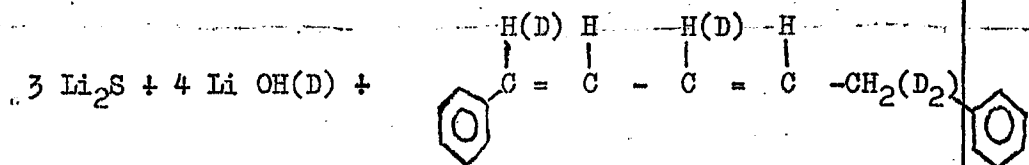
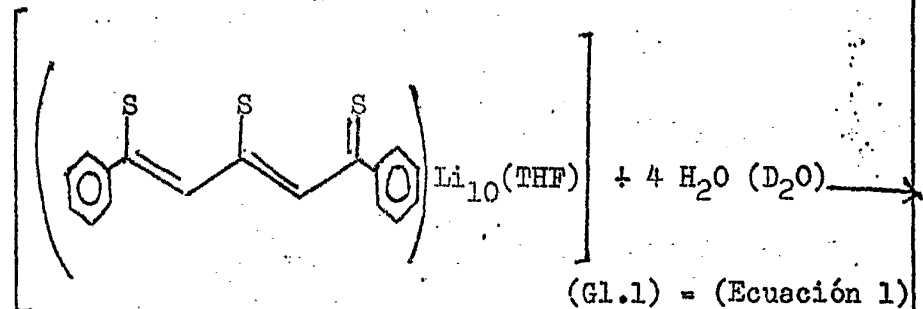
25

de litio.

Para la caracterización química de este complejo sirve, entre otras, su hidrólisis o deuterólisis (ecuación 1). La hidrólisis del complejo en forma sólida (como aducto con THF) o en solución en THF proporciona hidróxido de litio, sulfuro de litio (80% de rendimiento referido al azu-

30

fre combinado en el complejo, así como una mezcla de hidrocarburos con 17 átomos de carbono que consta de isómeros de 1,5-difenil-1,3-pentadieno y un poco de 1,5-difenilpenteno (rendimiento total de hidrocarburos con 17 átomos de carbono, aproximadamente 70% de la teoría). En la deuterolisis del complejo se obtiene correspondientemente tetradeutero-1,5-difenil-1,3-pentadieno y un poco de hexadeutero-1,5-difenilpenteno.

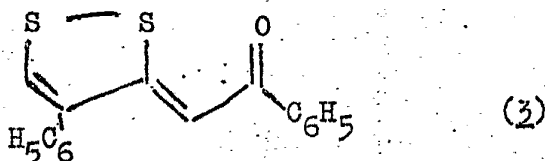


25

30

20058

La reacción de hidrólisis o de deuterolisis puede ser considerada como comprobación de la constitución del esqueleto hidrocarbonado en que se basa el complejo. El complejo decalítico-2,5-difenil-1,6,6a-tritriapentaleno se caracteriza además por su banda de absorción en el espectro ultravioleta (UV) a 580 nm,  $\epsilon = 11000$  (como solución  $5 \cdot 10^{-4}$  molar en THF).

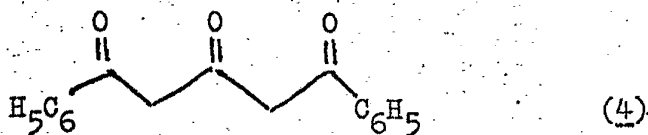
Ejemplo 5

5

Análogamente al ejemplo 1 se hicieron reaccionar a 0°C 0,84 g (2,84 milimoles) de  $\Delta$ -(4-fenil-1,2-ditio1-3-ili-den)-acetofenona (3) con 0,51 g (73 miliátomos-gramo) de arena de litio en 60 ml de THF. Después de un tiempo de reacción de 18 horas, a 0°C, la solución de color violeta intenso del complejo de litio se separó por filtración a 0°C del exceso de litio. Según la determinación acidimétrica del litio en la solución, 10,1 átomos-gramo de litio habian reaccionado con un mol de (3) para formar un complejo decalítico de (3).

10

15

Ejemplo 6

20

A una solución de 9,46 g (35,6 milimoles) de 1,5-difenil-pentan-1,3,5-triona (4) en 450 ml de THF absoluto se añadieron 14,3 g (2,06 átomos-gramo) de arena de litio, y la mezcla se agitó a 0°C, adquiriendo la solución al cabo de aproximadamente 24 horas una coloración azul-violeta intensa. Después de un tiempo de reacción de 40 horas la

25

30

20058



Ejemplo 7

5. A una solución de 3,61 g (13,6 milimoles) de 1,5-difenilpentan-1,3,5-triona (4) en 115 ml de 1,2-dimetoxietano ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) absoluto se añadieron 6,41 g (0,92 átomos-gramo) de arena de litio, y la mezcla se agitó a 0°C. El curso cronológico de la reacción se vigiló tomando a

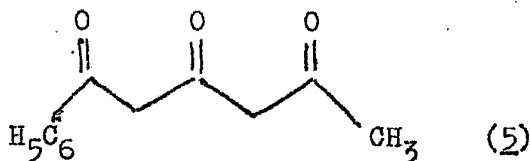
10 diferentes intervalos de tiempo muestras de 5,0 ml de la suspensión, filtrando las muestras respecto de la arena de litio en exceso, descomponiendo el filtrado con agua y valorando con HCl 0,1 N. Al cabo de 2, 27 o 48 horas de tiempo de reacción se encontró en la solución una concentración de litio correspondiente a 7,9, 9,8 o 10,3 átomos-gramo de litio respectivamente por mol de (4). Esto

15 corresponde a una conversión cuantitativa de la tricetona (4) en el complejo decalítico de (4) descrito en el ejemplo 6, habiéndose empleado en este ejemplo 1,2-dimetoxietano en lugar de THF como medio de reacción.

20

Ejemplo 8

25



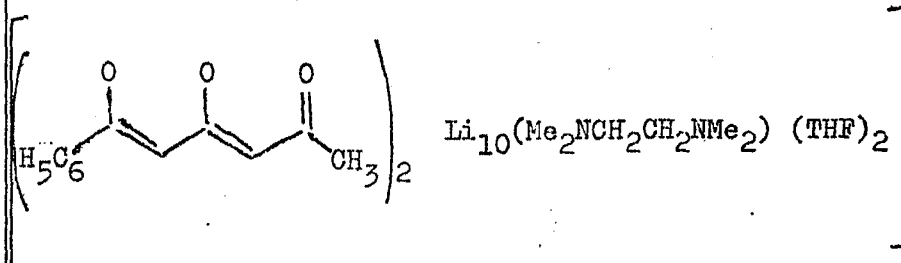
30

Análogamente al ejemplo 1, 2,02 g (9,9 milimoles) de 6-fenilhexan-2,4,6-triona (5) se hicieron reaccionar a 0°C con 2,85 g (0,41 átomos-gramo) de arena de litio en 75 ml

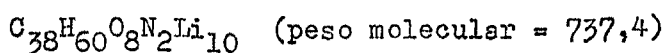
20058

de THF. Después de un tiempo de reacción de 50 horas la solución se filtró de la arena de litio en exceso, y se comprobó, como se ha descrito en el ejemplo 1, que 5,1 átomos-gramo de litio habían reaccionado con un mol de la tricetona (5), correspondiendo a una conversión cuantitativa de la tricetona (5) en un complejo pentalítico. Para el aislamiento del complejo la solución se concentró a 15 ml en vacío y se mezcló a 0°C con 35 ml de tetrametil-  
 5 etilendiamina, y después la solución se concentró a 30 ml en vacío. La suspensión obtenida en tal caso se agitó a 0°C durante 2 horas, se filtró y el precipitado se secó en alto vacío. Se obtienen 2,05 g (56% de la teoría) de un complejo de la composición

15



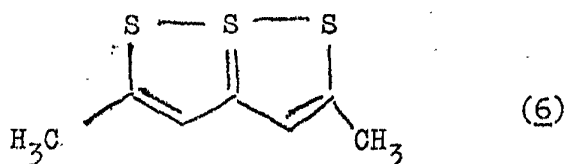
20



calculado 3,80% de nitrógeno, 9,41% de litio,  
 encontrado 3,81% de nitrógeno, 9,18% de litio.

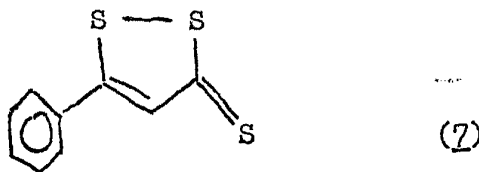
25

### Ejemplo 9



Análogamente al ejemplo 1 se hicieron reaccionar a 0°C 1,0 g (5,58 milimoles) de 2,5-dimetil-1,6,6a-tritriapentaleno (6) con 0,72 g (103 miliátomos-gramo) de arena de litio en 30 ml de THF. Después de un tiempo de reacción de 3 horas se comprobó, como se ha descrito en el ejemplo 1, que 4,0 átomos-gramo de litio habían reaccionado con un mol de (6), y que después de otras 5 horas de agitación de la mezcla de reacción a 0°C permanecía prácticamente constante la concentración de litio en la solución. Por consiguiente, en solución en THF a 0°C se llega a la formación de un complejo tetralítico de (6).

#### Ejemplo 10



20

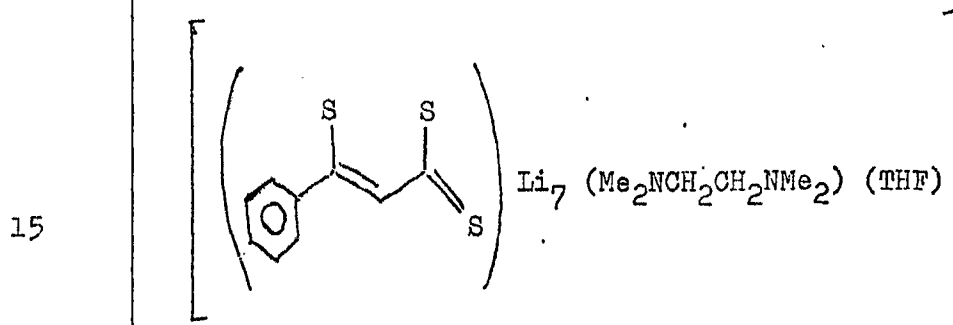
Análogamente al ejemplo 1 se hicieron reaccionar a 0°C 0,27 g (1,3 milimoles) de 5-fenil-1,2-ditiol-3-tiona (7) con 0,27 g (38 miliátomos-gramo) de arena de litio en 50 ml de THF. A diferentes intervalos de tiempo se tomaron de la suspensión muestras de 5,0 ml, se filtraron, el filtrado se mezcló con agua y con un exceso de HCl 0,1 N y se valoró por retroceso con NaOH 0,1 N. Después de un tiempo de reacción de 3 horas se comprobó que 7,04 átomos-gramo de litio habían reaccionado con cada mol de (7), y que en las horas siguientes la concentración de litio en

30

20058

la solución permanecía prácticamente constante. Por consiguiente, a partir de (7) y litio en THF a 0°C se forma un complejo heptalítico de (7).

5 Para el aislamiento del complejo en forma sólida, la solución se separó por filtración del litio en exceso, se mezcló con 33 ml de tetrametiletilendiamina y se concentró en vacío a 40 ml. Por filtración y secado en alto vacío del precipitado separado se obtuvieron 0,38 g (66% de la teoría) del complejo heptalítico de (7) en forma de su  
10 aducto 1:1 con tetrametiletilendiamina y THF.

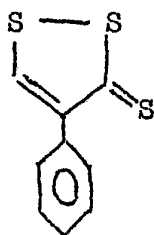


$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{S}_3\text{N}_2\text{OLi}_7$  (peso molecular = 448,2)

20 calculado 6,27% de nitrógeno, 10,9% de litio,  
encontrado 5,96% de nitrógeno, 11,4% de litio.

Ejemplo 11

25



(8)

30

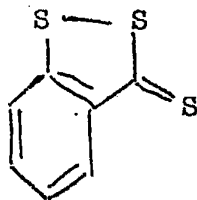
5. Análogamente al ejemplo 1 se hicieron reaccionar a 0°C 0,57 g (2,73 milimoles) de 4-fenil-1,2-ditioal-3-tiona (8) con 2,34 g (102 miliátomos-gramo) de arena de sodio en 100 ml de THF. Como en el ejemplo 10, el curso de la reacción se vigiló por toma de muestras (15,0 ml) y determinación acidimétrica del sodio en las muestras. El curso cronológico de la reacción se reproduce en la tabla siguiente:

10	Duración de la reacción en horas.	Atomos-gramo de sodio /mol (8)	Color de la solución
	24	0,81	pardo
	28	1,77	pardo intenso
15	52	5,75	azul intenso
	90	6,78	violeta intenso
	180	7,27	violeta intenso

20. Por consiguiente, a partir de (8) y sodio en THF a 0°C se forma un complejo heptasódico de (8).

Ejemplo 12

25

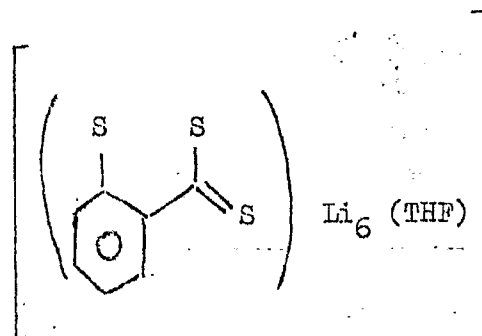


(9)

30

Análogamente al ejemplo 1 se hicieron reaccionar a 0°C  
 1,50 g (8,2 milimoles) de benzo-1,2-ditio-3-tiona (9)  
 con 0,82 g (117 miliátomos-gramo) de arena de litio en  
 180 ml de THF. Después de un tiempo de reacción de 2 horas  
 se encontró en la solución una concentración de litio co-  
 rrespondiente a 6,2 átomos-gramo de litio/mol de benzo-  
 1,2-ditio-3-tiona, y después de un tiempo de reacción de  
 24 horas más, 6,1 átomos-gramo de litio/mol de benzo-1,2-  
 ditio-3-tiona. Por adición de 250 ml de pentano a la so-  
 lución en THF se pudo aislar en forma sólida el complejo  
 hexalítico-benzo-1,2-ditio-3-tiona como aducto con mono-  
 tetrahidrofurano

15



20

con un rendimiento de 1,22 g (50% de la teoría).

$C_{11}H_{12}S_3OLi_6$  (peso molecular = 298);

calculado 14,1% de litio,

25

encontrado 13,9% de litio

### Ejemplo 13

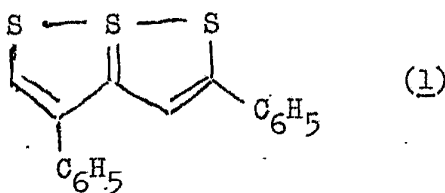
30

Análogamente al ejemplo 1 se hicieron reaccionar a 0°C  
 0,74 g (4,0 milimoles) de benzo-1,2-ditio-3-tiona (9)  
 con 0,85 g (37 miliátomos-gramo) de arena de sodio en

70 ml de THF. Después de un tiempo de reacción de 48 horas a 0°C se encontró en la solución una concentración de sodio correspondiente a 4,0 átomos-gramo de sodio/mol de benzo-1,2-ditio1-3-tiona. Por consiguiente, a partir de (9) y sodio en THF a 0°C se forma un complejo tetrasódico de (9).

#### Ejemplo 14

10



15

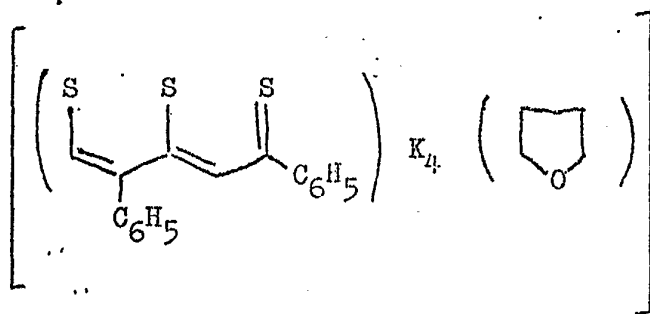
A una solución de 1,04 g (3,33 milimoles) de 2,4-difenil-1,6,6a-tritriapentaleno (1) en 50 ml de THF absoluto se añade a 0°C y en trozos 2,70 g (69,0 miliátomos-gramo) de potasio metálico. La carga se agita durante 48 horas a 0°C. Después de este tiempo el potasio metálico se separa de la solución y se vuelve a pesar. La pérdida de peso de potasio de 0,43 g corresponde a una reacción de 3,3 átomos-gramo de potasio con un mol de (1). La solución se mezcló de nuevo con potasio (2,27 g) y se agitó durante 17 horas a temperatura ambiente. La descomposición de una cantidad alícuota de la solución con agua y la determinación acidimétrica del potasio dió una proporción molar K:(1) de 3,9 : 1,0. La solución se agitó durante otras 93 horas más en presencia de potasio, precipitando el complejo de potasio en forma de un precipitado negro. Por filtración y secado del precipitado en alto vacío hasta peso

25

30

constante se obtuvieron 1,59 g del complejo (rendimiento 88%).

5



10

$C_{21}H_{20}S_3OK_4$  (peso molecular = 540,5);

calculado 28,9% de potasio,

encontrado 29,8% de potasio.

15

#### Ejemplo 15

(Empleo del complejo benzo-1,2-ditio-3-tiona-hexalítico, ejemplo 12, como catalizador para la hidrogenación de litio para formar hidruro de litio)

20

Una solución de 2,24 milimoles de benzo-1,2-ditio-3-tiona-hexalítico en 90 ml de THF (preparada como se ha descrito en el ejemplo 12) se mezcló a 0°C en atmósfera de hidrógeno (presión normal) y con agitación con 1,0 g (143 miliátomos-gramo) de arena de litio, comenzando una absorción de hidrógeno lenta y regular. La agitación de la mezcla de reacción a 0°C en atmósfera de hidrógeno se continuó hasta el término de la absorción de hidrógeno después de 92 horas, comprobándose una absorción total de 730 ml de hidrógeno a 20°C. El hidruro de litio precipitado después de este tiempo se separó de la solución de

25

30

5 catalizador y se identificó por espectroscopía infrarroja. La cantidad de hidrógeno absorbido corresponde a una conversión de 43% del litio empleado en hidruro de litio, o significa que por mol de catalizador se han formado 28 moles de hidruro de litio.

#### Ejemplo 16

10 (Empleo del complejo benzo-1,2-ditio-3-tiona-hexalicio, ejemplo 12, en combinación con cloruro férrico (proporción molar complejo de Li:  $FeCl_3 = 6 : 1$ ) como catalizador para la hidrogenación de litio para formar hidruro de litio).

15 Una solución de 2,40 milimoles de benzo-1,2-ditio-3-tiona-hexalicio en 80 ml de THF (preparada como se ha descrito en el ejemplo 12) se mezcló a  $-30^{\circ}C$  y con agitación con 0,068 g (0,4 milimoles) de cloruro férrico (en forma sólida) y la mezcla se agitó durante 1/2 hora a  $-30^{\circ}C$ .

20 Después de este tiempo, a la solución de catalizador se le añadió, a  $0^{\circ}C$  en atmósfera de hidrógeno (presión normal) y con agitación, 1,0 g (143 milígramos) de arena de litio, empezando una absorción regular de hidrógeno.

25 Al cabo de 94 horas cesó prácticamente la absorción de hidrógeno y se presentaba un precipitado voluminoso de hidruro de litio. La cantidad de hidrógeno absorbido 1740 ml de hidrógeno a  $20^{\circ}C/760$  torr) corresponde a una conversión de 101% del litio empleado en hidruro de litio, o significa que se han formado 60 moles de hidruro de litio por un mol de catalizador.

30 En un ensayo de comparación se pudo demostrar que en igua-

1-  
las condiciones, pero en ausencia del complejo benzo-1,2-ditiol-3-tiona-hexalítico, la arena de litio no era prácticamente atacada por el hidrógeno, con o sin adición de cloruro férrico.

5

Ejemplo 17

(Empleo del complejo 2,4-difenil-1,6,6a-tritriapentaleno-sodio (ejemplo 3) en combinación con cloruro férrico (proporción molar complejo sódico:cloruro férrico = 6 :1) como catalizador para la hidrogenación de sodio para formar hidruro sódico).

10

1,30 g (4,15 milimoles) de 2,4-difenil-1,6,6a-tritriapentaleno (1) se disolvieron en 40 ml de THF, la solución se mezcló con 2,73 g (118,7 miliátomos-gramo) de arena de sodio, y se agitó durante 20 horas a 0°C. Después de este tiempo la solución se separó por filtración de la arena de sodio en exceso, una parte alícuota de la solución se mezcló con agua, y por determinación acidimétrica de sodio se calculó una proporción molar de sodio a (1) de 9,2 : 1,0.

15

20

A la solución restante con 3,46 milimoles de complejo tri-tiapentaleno-sodio se le añadieron, a 0°C en atmósfera de hidrógeno (presión normal) y con agitación, 1,34 g (58,1 miliátomos-gramo) de arena de sodio, empezando una absorción muy lenta de hidrógeno (en un intervalo de 76 horas se absorbieron 43 ml de hidrógeno). Después, a la suspensión se le añadieron 0,094 g (0,58 milimoles) de cloruro férrico en 10 ml de THF, y la carga se agitó de nuevo

25

30

a 20°C en atmósfera de hidrógeno, produciéndose una absorción regular de hidrógeno. Hasta el término de la absorción de hidrógeno después de 67 horas, se absorbieron en total 557 ml de hidrógeno a 20°C, correspondiendo a una conversión de aproximadamente 80% del sodio empleado en hidruro sódico (13-14 etapas catalíticas por mol de catalizador).

#### Ejemplo 18

(En este ejemplo el complejo 2,4-difenil-1,6,6a-tritriapentaleno-sodio se preparó in situ, en presencia de cloruro férrico. Como en el ejemplo 17, la combinación catalítica se empleó para la hidrogenación de sodio para formar hidruro de sodio).

Una solución de 0,57 g (1,79 milimoles) de 2,4-difenil-1,6,6a-tritriapentaleno (1) y 0,56 g (3,58 milimoles) de cloruro férrico en 50 ml de THF se mezcló, a 0°C en atmósfera de hidrógeno (presión normal) y con agitación, con 3,73 g (162 miliátomos-gramo) de arena de sodio, empezando una absorción regular de hidrógeno. Hasta el término de la absorción de hidrógeno, a una temperatura y una velocidad de agitación constantes, se absorbieron en el curso de 62 horas en total 1430 ml de hidrógeno a 20°C y 760 torr, correspondiendo a una conversión de 74% del sodio empleado en hidruro sódico, o una formación catalítica de 66 moles de hidruro sódico por mol de catalizador.

#### Ejemplo 19

(Complejo benzo-1,2-ditiol-3-tiona-hexalítico (ejemplo 12))

como catalizador de la fijación de nitrógeno molecular)

5 1,28 g (183 miliátomos-gramo) de arena de litio se suspen-  
dieron en 80 ml de THF y la suspensión se agitó magnéti-  
camente a 0°C y en atmósfera de nitrógeno (presión normal)  
con una velocidad de agitación de 400 revoluciones por mi-  
nuto; en este caso se comprobó en un espacio de 24 horas  
una absorción de nitrógeno de 18 ml de nitrógeno (a 20°C).  
10 Después, a la suspensión de arena de litio, con igual ve-  
locidad de agitación y temperatura, se le añadieron 0,30 g  
(1,63 milimoles) de benzo-1,2-ditio1-3-tiona en atmósfera  
de nitrógeno, acelerándose importantemente después de al-  
gunas horas (en este tiempo se formó el complejo benzo-  
1,2-ditio1-3-tiona-hexalicio, véase ejemplo 12) la absor-  
15 ción de nitrógeno. Desde el momento de la adición de la  
benzo-1,2-ditio1-3-tiona hasta el término de la absorción  
de nitrógeno, se absorbieron en un intervalo de unas 130  
horas en total 300 ml de nitrógeno a 20°C, correspondien-  
do a una conversión de 41% del litio empleado en nitruro  
20 de litio. Por mol de catalizador benzo-1,2-ditio1-3-tiona-  
hexalicio se habían formado en este tiempo 15 moles de  
Li<sub>3</sub>N. La hidrólisis del nitruro de litio proporcionó 95 -  
100% de la cantidad teórica de amoníaco.

#### 25 Ejemplo 20

(Complejo benzo-1,2-ditio1-3-tiona-hexalicio (ejemplo 12)  
en combinación con cloruro férrico (proporción molar com-  
plejo de litio:cloruro férrico = 6:1) como catalizador  
para la fijación de nitrógeno molecular).

30

A una solución recién preparada de 2,15 milimo-

les de complejo benzo-1,2-ditiol-3-tiona-hexalítico (véase ejemplo 12) en 50 ml de THF se añadieron, a  $-40^{\circ}\text{C}$  y con agitación, 0,058 g (0,36 milimoles) de cloruro férrico (en forma sólida) y la mezcla se agitó durante 1 hora a  $-40^{\circ}\text{C}$ . A continuación, a esta solución se añadieron, a  $0^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de nitrógeno (presión normal) y con agitación, 1,3 g (185 miliátomos-gramo) de arena de litio, empezando la absorción de nitrógeno. Hasta el término de la absorción de nitrógeno, a temperatura y velocidad de agitación constantes, se absorbieron en un intervalo de 115 horas 426 ml de nitrógeno a  $20^{\circ}\text{C}$ ; esto corresponde a una conversión de 58% del litio empleado en nitruro de litio, o a una formación catalítica de 16,5 moles de nitruro de litio por mol de catalizador o de 98 moles de nitruro de litio por átomo-gramo de hierro. La hidrólisis proporcionó 88% de la cantidad esperada de amoníaco.

#### Ejemplo 21

A una solución de 0,40 g (1,28 milimoles) de 2,4-difenil-1,6,6a-tritriapentaleno (1) en 40 ml de THF se le añadieron 0,89 g de una aleación potasio-sodio, consistente en 80% en peso de potasio y 20% en peso de sodio. La carga se agitó durante 67 horas a  $20^{\circ}\text{C}$ , cambiando el color de la solución de rojo intenso a negro-violeta. Por hidrólisis de una parte alícuota de la solución y determinación acidimétrica de los metales alcalinos se comprobó que en total habían reaccionado 9 átomos-gramo de metales alcalinos con un mol de (1); con ayuda de la espectroscopía de absorción atómica se determinó la proporción atómica sodio: potasio en el complejo de 1:2,8.

20058

**POOR  
QUALITY**

1

REIVINDICACIONES

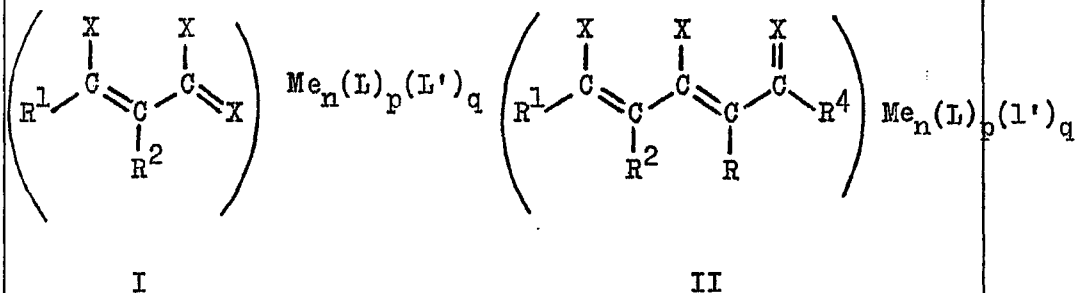
5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para la preparación de compuestos complejos de metales alcalinos de la fórmula general I o II

15



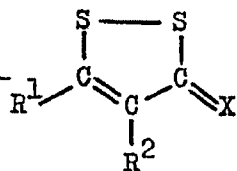
20

en que Me significa un metal alcalino, X significa azufre u oxígeno, n significa un número entero desde 3 hasta 20, L y L' significan éteres o aminas monofuncionales o polifuncionales, p y q significan números enteros de 0 a 4, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> significan radicales hidrógeno, alcoholilo, cicloalcoholilo, aralcoholilo o arilo, y/o dos o varios de tales radicales que estén cerrados para formar un sistema anular alifático o aromático, caracterizado porque compuestos de las fórmulas III y IV o V, VI y VII

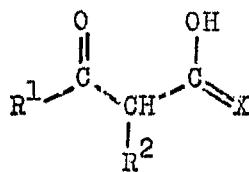
25

30

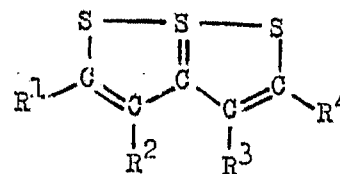
300678



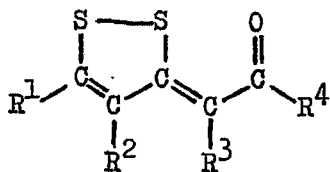
III



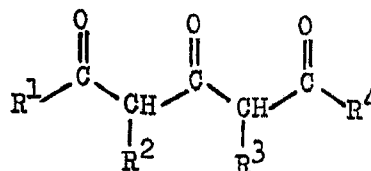
IV



V



VI



VII

se hacen reaccionar con metales alcalinos, entre los éteres y/o aminas antes citados, a temperaturas entre  $-100^{\circ}$  y  $+100^{\circ}\text{C}$  y con exclusión del aire; eventualmente un componente éter o un componente amina puede ser añadido posteriormente, es decir después de terminada la reacción del metal alcalino, a la mezcla de reacción.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como metales alcalinos se emplean litio o sodio en forma finamente dividida.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque como éteres se emplean éteres cíclicos, tales como tetrahydrofurano o dioxano, y éteres glicólicos, tales como monoglicima y diglicima, y como aminas se emplea tetrametiletilendiamina.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a  $-50^{\circ}\text{C}$  hasta  $+25^{\circ}\text{C}$ .

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª

30

300678

1 a 4ª, caracterizado porque al menos uno de los sustituyentes  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es un grupo fenilo.

5 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª  
a 4ª, caracterizado porque en el caso de la reacción del  
compuesto III con sustituyentes R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = (CH=CH<sub>2</sub>) y X = S,  
con litio en tetrahidrofurano a 0°C, se obtiene un compues-  
to de litio I con n = 6.

10 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª  
a 4ª, caracterizado porque en el caso de la reacción del  
compuesto III con sustituyentes R<sup>1</sup> = H y R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y X = S,  
con litio o sodio en tetrahidrofurano a 0°C, se obtiene un  
compuesto de litio o sodio con n = 7.

15 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª  
a 4ª caracterizado porque en el caso de la reacción del com-  
puesto V o VII con sustituyentes R<sup>1</sup> = R<sup>4</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> =  
H, con litio en tetrahidrofurano a 0°C, se obtienen los co-  
rrespondientes compuestos de litio II con n = 10.

20 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a  
4ª, caracterizado porque en el caso de la reacción de los  
compuestos V ó VI con sustituyentes R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y R<sup>1</sup> =  
R<sup>3</sup> = H, con litio o sodio en tetrahidrofurano a 0°C, se ob-  
tienen los correspondientes compuestos de litio o sodio II  
con n = 10.

25 10ª.- Procedimiento para la preparación de compues-  
tos complejos de metales alcalinos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede y para los fines que se han especificado.

1

Esta Memoria consta de TREINTA Y UNA hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 JUL 1978

P.A.

5

~~Alberto de Elzabere  
Por Poder, [Signature]~~

10

15

20

25

30

300678

VAL