



(10) **DE 10 2010 024 272 A1** 2011.06.30

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 024 272.1**

(22) Anmeldetag: **18.06.2010**

(43) Offenlegungstag: **30.06.2011**

(51) Int Cl.: **C07F 15/00** (2006.01)

C07F 3/06 (2006.01)

C07F 3/08 (2006.01)

C07F 1/00 (2006.01)

C07F 3/00 (2006.01)

C07F 11/00 (2006.01)

C07F 5/00 (2006.01)

C07F 13/00 (2006.01)

C07C 303/16 (2006.01)

C07C 309/25 (2006.01)

C07C 309/29 (2006.01)

C07C 309/39 (2006.01)

(66) Innere Priorität:

10 2009 030 267.0 24.06.2009

(71) Anmelder:

Universität Oldenburg, 26129, Oldenburg, DE

(74) Vertreter:

BOEHMERT & BOEHMERT, 28209, Bremen, DE

(72) Erfinder:

Christoffers, Jens, 26131, Oldenburg, DE;

Wickleder, Mathias, 26121, Oldenburg, DE;

Muesmann, Thomas, 26133, Oldenburg, DE;

Zitzer, Christina, 27777, Ganderkesee, DE;

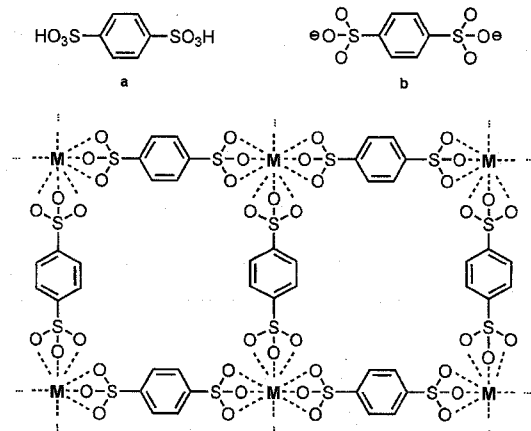
Mietrach, Andrea, 26135, Oldenburg, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Polysulfonsäure und Verwendung derselben**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polysulfonsäure durch Umsetzung einer entsprechenden Polyhalogenverbindung oder Polyhydroxyverbindung zum Polythiol und anschließende Umsetzung des Polythiols zur Polysulfonsäure sowie deren Verwendung in der Herstellung von metall-organischen Gerüstverbindungen.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polysulfonsäure, die Verwendung von Polysulfonsäuren zur Herstellung insbesondere homoleptischer metall-organischer Gerüstverbindungen (MOFs) sowie die homoleptischen metall-organischen Gerüstverbindungen als solche.

[0002] Metall-Organische Gerüstverbindungen, genannt MOFs (Metal-Organic Frameworks), sind poröse Materialien mit wohlgeordneter kristalliner Struktur. Sie sind aufgebaut aus sogenannten Knoten (Metallionen, Metallclustern oder -oxoclustern), die durch organische Linker zu hochporösen Materialien verknüpft werden. Als Linker können neutrale organische Moleküle oder entsprechende Anionen verwendet werden. Die Form des Linkers bestimmt schließlich die Geometrie der Poren. Eine wesentliche Voraussetzung für die Stabilität dieser Poren ist, dass die eingesetzten Linker im wesentlichen starre Moleküle sind.

[0003] Diese porösen Materialien können in unterschiedlichen Bereichen eingesetzt werden, wie zum Beispiel in der Katalyse, als „Nanoreaktoren“, und in jüngster Zeit vor allem als potentielle Gasspeichermedien, hier insbesondere als Wasserstoffspeicher.

[0004] Die bisher bekannten MOFs weisen eine sehr hohe innere Oberfläche auf, eine Voraussetzung für eine effektive Gasspeicherung. Sie sind damit den typischen anorganischen Gerüststrukturen (natürliche und künstliche Zeolithe) deutlich überlegen.

[0005] Als organische Linker-Verbindungen werden bislang hauptsächlich Carboxylate eingesetzt, beispielsweise Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure oder Terephthalsäure. Die Verwendung von Carboxylaten als Linker in den Gerüststrukturen führt aufgrund der Reichhaltigkeit dieser Substanzklasse und ihrer elaborierten chemischen Derivatisierbarkeit zu einer sehr großen Zahl von Verbindungen und ermöglicht ein gezieltes Einstellen ihrer Eigenschaften.

[0006] Jedoch bringt der Einsatz von Carboxylaten zum Aufbau von MOFs auch einige Nachteile mit sich. Viele aktuelle und zukünftige Einsatzgebiete von MOFs, insbesondere ihre Funktion als potentielle Wasserstoffspeicher, setzen eine thermische Beständigkeit der Verbindungen voraus. So dürfen etwa die bei der Beladung der Materialien auftretenden Sorptionswärmen nicht zur Schädigung des Gerüsts führen, und thermische Prozessierungen der Verbindungen müssen möglich sein. Hier haben die bisher bekannten MOFs erhebliche Nachteile. Ihre geringe thermische Beständigkeit liegt darin begründet, dass in ihnen als Linker die Anionen von Carbonsäuren (Carboxylate) zum Einsatz kommen, die thermisch sehr leicht abbaubar sind und in der Regel bereits bei relativ niedrigen Temperaturen unter Abgabe von Kohlendioxid zerfallen.

[0007] Ein weiterer Nachteil des Einsatzes von Carboxylaten als Linker in MOFs ist ihr begrenztes Koordinationsvermögen gegenüber den Knoten der Gerüststruktur, die sich aus der Präsenz von nur zwei Donatoratomen pro Carboxylgruppe ergibt. Dies ist insbesondere dann ein gravierender Nachteil, wenn Metallionen mit hohem Koordinationsbedarf in das Gerüst eingebaut werden sollen, wie etwa Lanthanidionen. Letztere sind derzeit als Bestandteile von MOFs von großem Interesse, da so die einzigartigen Eigenschaften dieser Elemente (Lumineszenz, Magnetismus) in die Gerüststrukturen implementiert werden können.

[0008] Eine nachteilige Restriktion von Carboxylaten in struktureller Hinsicht ist der planare Aufbau der funktionellen Gruppe, die eine Verknüpfung des Linkers nur in einer bzw. zwei Dimensionen erlaubt und damit die Vernetzungsmöglichkeiten deutlich einschränkt.

[0009] Ferner sind die zur Synthese von MOFs üblicherweise eingesetzten Carbonsäuren schwache Säuren. Hieraus ergeben sich zwei gravierende Nachteile, wonach zum Einen die präparativen Möglichkeiten eingeschränkt werden, da bei der Synthese der MOFs auf hinreichend basische bzw. hinreichend reaktive Reaktionspartner geachtet werden muss. Zum anderen haben die sauren Eigenschaften der nicht-deprotonierten funktionellen Gruppen in den MOFs entscheidenden Einfluss auf das katalytische Potential der Verbindungen. So können stark Brönstedtsaure Katalysatoren bisher nur mit rein anorganischen Gerüststrukturen (Zeolithen) realisiert werden, jedoch nicht mit den bisher bekannten MOFs.

[0010] Aus dem Stand der Technik ist auch der Einsatz von Polysulfonsäuren bzw. deren Anionen zur Herstellung von heteroleptischen metall-organischen Gerüstverbindungen bekannt. So beschreiben beispielsweise R.-G. Xiong et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001, 780–782, entsprechende Gerüststrukturen unter Einsatz von in situ erzeugter Benzol-1,4-disulfonsäure. Allgemeine Informationen der Verwendung von Polysulfonsäuren zur Herstellung von metallorganischen Gerüstverbindungen ergeben sich auch aus G. K. H. Shimizu et al.,

Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 1430–1449. Es besteht die Annahme, dass bei Einsatz von Polysulfonsäuren bzw. deren Derivaten in der Herstellung von metall-organischen Gerüstverbindungen eine verbesserte thermische Stabilität gegenüber bisher bekannten MOFs unter Verwendung von Carboxylat-Linkern erreicht werden kann. Schließlich sollte bei Einsatz der Polysulfonsäuren als Linker die Möglichkeit der CO₂-Abspaltung bei thermischer Belastung entfallen. Schließlich könnten entsprechend hergestellte MOFs an den Knotenpunkten eine definierte Geometrie zeigen und eine Steigerung des Koordinationsvermögens bzw. der Vernetzungsmöglichkeit der Linker ermöglichen.

[0011] Die Herstellung von, insbesondere, aromatischen organischen Sulfonsäuren erfolgt im Stand der Technik nach bekannten Verfahren durch Sulfonierung des Aromaten oder dessen Chlorsulfonierung mit anschließender Hydrolyse des zunächst entstehenden Sulfonsäurechlorids. Nachteile dieser beiden Verfahren liegen unter anderem darin, dass bei einer Zwei- oder Mehrfach-sulfonierung die schon im Edukt befindlichen Sulfogruppen einen meta-dirigierenden Einfluss auf die Zweitsubstitution haben. Daher ist die Konstitution der nach den bekannten Verfahren herstellbaren Di- und Oligosulfonsäuren beschränkt auf solche Verbindungen, in denen die Sulfogruppen in relativer meta-Position zueinander stehen. Beliebige Substitutionsmuster, beispielsweise ortho- oder para-Anordnung der Sulfo-Gruppen, sind nicht möglich. Des weiteren liegt ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren darin, dass eine im Aromaten befindliche Sulfogruppe die Reaktivität des Edukts im Sinne einer elektrophilen Substitutionsreaktion so stark herabsetzen kann, dass die Zweitsulfonierung stark erschwert, Mehrfach-sulfonierungen sogar unmöglich sein können.

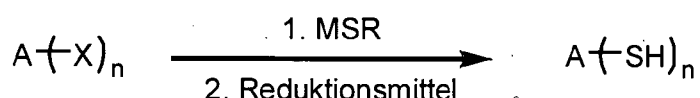
[0012] Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Polysulfonsäuren bereitzustellen, mit dem die Nachteile aus dem Stand der Technik überwunden werden können, insbesondere Mehrfach-Substitutionen möglich und beliebige Sulfo-Substitutionsmuster darstellbar sind.

[0013] Eine weitere Aufgabe der Erfindung liegt darin, die Verwendung solcher Polysulfonsäuren in der Herstellung von metall-organischen Gerüstverbindungen zu ermöglichen.

[0014] Schließlich sollen metall-organische Gerüstverbindungen bereitgestellt werden, die die Nachteile des Stands der Technik überwinden, insbesondere die thermische Stabilität der MOFs verbessern und das Koordinationsvermögen und die Vernetzungsmöglichkeiten der Linker erhöhen, unter Ermöglichung der Verwendung von Linkerverbindungen erhöhter Acidität. Solche MOFs sollen eine erhöhte Aktivität bei Verwendung als Katalysator, insbesondere als saurer Katalysator, ermöglichen und als Gasspeicher eingesetzt werden können.

[0015] Die erste Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polysulfonsäure der allgemeinen Formel A-(SO₃H)_n, wobei A ausgewählt ist aus Aryl, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Alkaryl, Alkenyl und Alkynyl und n 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 4, ist, welches die folgenden Schritte umfasst:

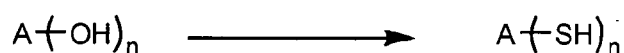
A1) Umsetzung einer Polyhalogenverbindung zu einem Polythiol gemäß der folgenden Gleichung:



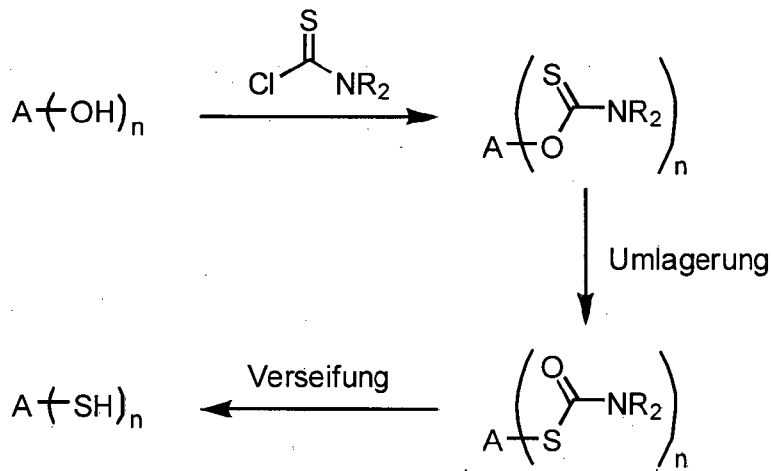
wobei X ausgewählt ist aus Fluor, Chlor, Brom und Iod, M ein Alkalimetall ist, und R ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest ist, in einem Lösungsmittel;

oder

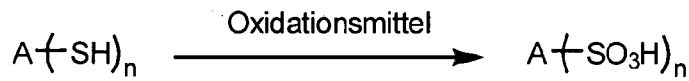
A2) Umsetzung einer Polyhydroxyverbindung zu einem Polythiol gemäß der folgenden Gleichung:



durch entweder Umsetzung der Polyhydroxyverbindung mit einem Phosphor-Schwefel-Reagens; oder Umsetzung der Polyhydroxyverbindung mit Thioharnstoff oder Thioessigsäure oder einem Salz derselben; oder A3) Umsetzung einer Polyhydroxyverbindung mit N,N-Dialkylthiocarbamoylchlorid, Umlagerung des erhaltenen Thiocarbamidsäure-O-Esters zu einem Thiocarbamidsäure-S-Ester und optional dessen anschließende Verseifung mit einem alkalischen Reagens;

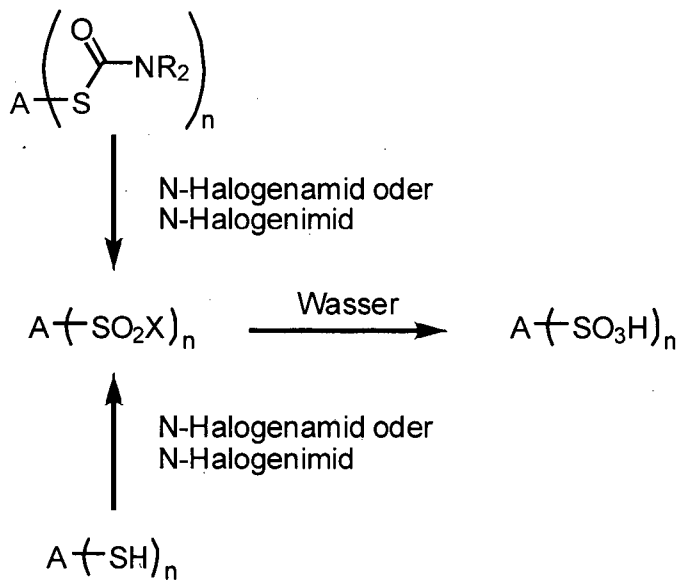


B1) direkte Umsetzung des in Schritt A1) oder A2) oder A3) erhaltenen Polythiols zur entsprechenden Polysulfonsäure gemäß der folgenden Gleichung



mit einem Oxidationsmittel in einem polar-protischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, das ein polar-protisches Lösungsmittel enthält; oder

B2) Umsetzung des in Schritt A1) oder A2) oder A3) erhaltenen Polythiols oder in Schritt A3) erhaltenen Thiocarbaminsäure-S-Esters mit einem N-Halogenamid oder N-Halogenimid zum Polysulfonsäurehalogenid und anschließende Umsetzung, vorzugsweise Hydrolyse, des Polysulfonsäurehalogenids zur entsprechenden Polysulfonsäure



mit X = Cl, Br oder I.

[0016] Dabei ist bevorzugt, dass das Oxidationsmittel in Schritt B1) ausgewählt wird aus organischer Percarbonsäure, anorganischer Persäure oder einem Salz derselben, Halogen, Halogensäure oder einem Salz derselben, Wasserstoffperoxid, organischen Derivaten von Wasserstoffperoxid und Dioxirane und Derivaten derselben, vorzugsweise Peressigsäure, Perbenzoesäure, Perborat, Percarbonat, Peroxosulfat, Peroxodisulfat, Chlor, Brom, hypochlorige Säure, Chlorit, Chlorat, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Acetonperoxid, Butanonperoxid und Dimethyldioxiran.

- [0017]** In Schritt B2 ist das N-Halogenamid oder N-Halogenimid bevorzugt ein N-Halogensuccinimid oder N-Halogenphthalimid, besonders bevorzugt ist N-Chlorsuccinimid.
- [0018]** Besonders bevorzugt wird das polar-protische Lösungsmittel in Schritt B1) ausgewählt aus Wasser, Alkohol, Ethylenglykol oder Derivaten desselben, Ketonen oder Mischungen derselben.
- [0019]** Am bevorzugtesten wird in Schritt A1) das Alkalimetall M ausgewählt aus Lithium, Natrium und Kalium, und/oder R ausgewählt aus Benzyl, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und tert-Butyl.
- [0020]** Auch wird vorgeschlagen, dass das Reduktionsmittel in Schritt A1) ausgewählt wird aus Alkalimetall, vorzugsweise Lithium, Natrium oder Kalium, und Erdalkalimetall, vorzugsweise Magnesium oder Calcium.
- [0021]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Lösungsmittel in Schritt A1) ein polar-aprotisches Lösungsmittel; besonders bevorzugt sind N,N-Dialkylformamid, N,N-Dialkylacetamid, wie N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Dimethylpropylenharnstoff.
- [0022]** Erfindungsgemäß bevorzugt ist ferner, dass das alkalische Reagenz in Schritt A2) ausgewählt wird aus Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden.
- [0023]** Ferner wird das Phosphor-Schwefel-Reagens in Schritt A2) bevorzugt ausgewählt aus Phosphorpentasulfid oder Reagentien, die wie Phosphorpentasulfid reagieren, beispielsweise das Lawessons-Reagenz [2,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-disulfid].
- [0024]** Auch kann bevorzugt vorgesehen sein, dass A Aryl ist und eines oder mehrere der an den Aromaten gebundenen Wasserstoffatome durch ein bzw. mehrere Halogenatome ersetzt ist bzw. sind.
- [0025]** Eine zweite Aufgabe wird gelöst durch Verwendung einer, insbesondere nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, Polysulfonsäure zur Herstellung von, vorzugsweise homoleptischen, metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs), in denen metallische Knotenpunkte durch organische Linker zu einem porösen Gerüst verknüpft sind, wobei die Linker Polyanionen organische Polysulfonsäuren der in Anspruch 1 gezeigten allgemeinen Formel $A-(SO_3H)_n$ sind.
- [0026]** Dabei ist bevorzugt vorgesehen, dass der metallische Knoten ausgewählt ist aus Metallionen, Metallclustern und Metalloxoclustern.
- [0027]** Schließlich kann vorgesehen sein, dass das Metall ausgewählt wird aus Übergangsmetallen der dritten, vierten und fünften Periode des Periodensystems, vorzugsweise Metallen der Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems, noch bevorzugter Cu(II), Zn(II), Ni(II) und Cd(II). Lanthanidmetalle sowie Silber sollen ausgeschlossen sein.
- [0028]** Homoleptische metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs), in denen metallische Knotenpunkte durch organische Linker zu einem porösen Gerüst verknüpft sind, wobei die Linker Polyanionen organischer Polysulfonsäuren der allgemeinen Formel $A-(SO_3H)_n$ sind, sind ebenfalls erfindungsgemäß.
- [0029]** Der Begriff „Aralkyl“ bedeutet einen Alkylrest, bei dem wenigstens ein Wasserstoffatom durch einen Aryl-Rest ersetzt ist, beispielsweise Benzyl.
- [0030]** „Alkaryl“ bedeutet einen Arylrest, bei dem wenigstens ein Wasserstoffatom durch einen Alkylrest ersetzt ist.
- [0031]** Neben der Verwendung von Polysulfonsäuren zur Verknüpfung der metallischen Knotenpunkte ist es für die erfindungsgemäßen MOFs wesentlich, dass diese eine homoleptische Struktur zeigen. Der Begriff „homoleptisch“ soll Verbindungen bezeichnen, bei denen gleiche Liganden (Linker) an einen Knoten gebunden sind. Im Gegensatz dazu sind heteroleptische Verbindungen solche, bei denen unterschiedliche Liganden (Linker) am selben Metallzentrum vorliegen. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung soll der Begriff „homoleptisch“ auch Verbindungen umfassen, die neben den Polysulfonat-Liganden (Linker) noch an die Knoten koordiniertes oder in den Hohlräumen befindliches (durch H-Brücken gebundenes) Wasser enthalten.
- [0032]** Vorzugsweise kann A ausgewählt werden aus Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthryl, Ethenyl, Methinyl, Ethinyl.

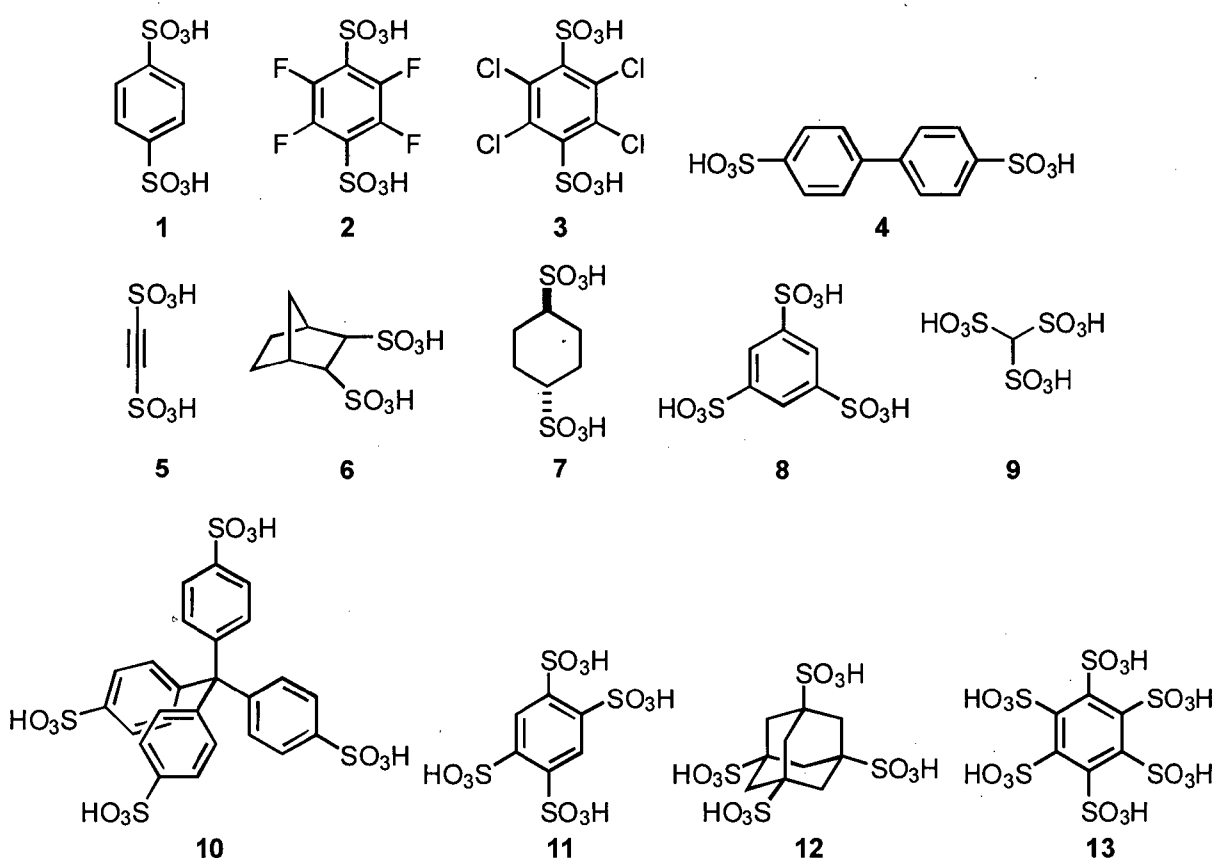
[0033] Besonders bevorzugt ist A Aryl. Noch bevorzugter ist dann eines oder mehrere der an den Aromaten gebundenen Wasserstoffatome durch ein bzw. mehrere Halogenatome ersetzt. Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung besonders vorteilhaft herstellbare Polysulfonsäuren können ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzoldisulfonsäure, 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-benzoldisulfonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetrasulfonsäure, 1,2,3,4,5,6-Benzolhexasulfonsäure und trans-Cyclohexan-1,4-disulfonsäure.

[0034] Beispielhafte Polysulfonsäuren, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden können, sind Verbindungen, bei denen A ein Benzolring ist, der 2, 3 oder 4 Sulfonsäuregruppen sowie keines oder 4, 3 oder 2 Halogenatome, wie Fluor, Chlor oder Brom trägt, wobei alle Konstitutionsisomere möglich sind. Auch kann A ein Naphthalinringsystem sein, das 2, 3 oder 4 Sulfonsäuregruppen sowie keines oder 2 bis 6 Halogenatome trägt, wobei alle Positionsisomere möglich sind. Auch kann A ein Anthracenringsystem oder ein Phenanthrenringsystem sein, das 2, 3 oder 4 Sulfonsäuregruppen sowie keines oder 2 bis 8 Halogenatome trägt, wobei alle Konstitutionsisomere wiederum möglich sind.

[0035] Ein aliphatisches, cyclisches, bicyclisches, tricyclisches oder tetracyclisches Kohlenwasserstoffgerüst ist ebenfalls für A denkbar, das zwei, drei oder vier Sulfonsäuregruppen trägt. Auch kann A ein acyclisches, cyclisches oder bicyclisches Alken sein, das zwei Sulfonsäuregruppen in 1,1-Position oder 1,2-Position, entweder in (E)- oder (Z)-Konfiguration, trägt.

[0036] Ebenfalls ist es denkbar, dass A ein Methinradikal darstellt, das drei Sulfonsäuregruppen trägt (Methantrisulfonsäure), oder ein Ethindylradikal, das zwei Sulfonsäuregruppen trägt (Acetylendisulfonsäure).

[0037] Beispiele für organische Disulfonsäuren sind unter anderem 1,4-Benzoldisulfonsäure 1 (p-BDSH₂) und 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-benzoldisulfonsäure 2, 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzoldisulfonsäure 3 (p-BDCI₄H₂), 4,4'-Biphenyldisulfonsäure 4, Acetylendisulfonsäure 5, 2,3-Norbornandisulfonsäure 6 und trans-Cyclohexan-1,4-disulfonsäure 7. Beispiele für organische Trisulfonsäuren schließen 1,3,5-Benzoltrisulfonsäure 8 (BTSH₃) und Methantrisulfonsäure 9 ein. Beispiele für organische Tetrasulfonsäuren sind Tetrakis(4-sulfophenyl)methan 10, 1,2,4,5-Benzoltetrasulfonsäure 11 und 1,3,5,7-Adamantantetrasulfonsäure 12. Als Beispiel für eine Hexasulfonsäure sei 1,2,3,4,5,6-Benzolhexasulfonsäure 13 aufgeführt. Die Strukturen dieser Sulfonsäuren sind in der folgenden Übersicht gezeigt:



[0038] Selbstverständlich ist es für die hergestellten Polysulfonsäuren denkbar, dass diese des weiteren in der Einheit A mit den unterschiedlichsten Substituenten versehen sein können, wie beispielsweise Halogen-Substituenten, Carboxylat-Substituenten, Amin-Substituenten, Hydroxy-Substituenten, etc.

[0039] Der metallische Knoten der MOFs kann ausgewählt werden aus Metallionen, Metallclustern und Metalloxoclustern. Metallionen können durch die Bezeichnung M^{z+} , Metallcluster durch die Bezeichnung M_n^{z+} und Metalloxocluster durch die Bezeichnung $(M_nO_m)^{z+}$ dargestellt werden, wobei z jeweils das Maß der positiven Ladung angibt, n die Anzahl der Metallatome im Cluster. Ein bekanntes Beispiel für einen Metalloxocluster ist beispielsweise $(Zn_4O)^{6+}$, der als Knoten für die Herstellung von MOFs auf Basis von Carboxylaten als Linker bekannt ist.

[0040] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde überraschend festgestellt, dass auf diese Weise Polysulfonsäure, insbesondere aromatische Polysulfonsäuren, hergestellt werden können, in denen die Sulfonsäuregruppen in beliebigen Positionen bereitgestellt werden können. Dies ist durch die Kombination der beiden Verfahrensschritte A) und B) erstmals ermöglicht. Die Position der Sulfogruppen in der Polysulfonsäure wird bereits durch die Anordnung der Halogenatome X bzw. Hydroxygruppen (OH) vor der Umsetzung der jeweiligen Verbindungen in die Polythiole festgelegt. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polysulfonsäuren können auf vorteilhafte Weise zur Herstellung von metall-organischen Gerüstverbindungen eingesetzt werden und diesen vorteilhafte Eigenschaften verleihen.

[0041] Die erfindungsgemäßen MOFs zeigen eine deutlich verbesserte thermische Stabilität gegenüber bisher bekannten MOFs unter Verwendung von Carboxylat-Linkern. Teilweise wurden thermische Beständigkeiten erzielt, die um etwa 200 K über der Abbautemperatur herkömmlicher MOFs liegen. Durch Einsatz der Polysulfonsäuren als Linker entfällt die Möglichkeit der CO_2 -Abspaltung bei thermischer Belastung. Die erfindungsgemäßen MOFs zeigen an den Knotenpunkten eine definierte Geometrie und ermöglichen eine Steigerung des Koordinationsvermögens bzw. der Vernetzungsmöglichkeiten der Linker. Mehrdimensionale Gerüststrukturen sind möglich.

[0042] Ferner hat jede Sulfonsäuregruppe drei potentielle Donatoratome, die mit dem Schwefelatom eine pyramidale Anordnung ausbilden. Damit ist gegenüber den Carboxylaten sowohl die Koordinationsfähigkeit als auch die Dimensionalität der Verknüpfungsmöglichkeit erhöht. Sulfonsäuren zeichnen sich durch eine hohe Acidität aus, die einige Größenordnungen über derjenigen der Carbonsäuren liegt. Damit können einerseits auch weniger basische Reaktionspartner (z. B. die Oxide hochvalenter Übergangsmetalle) in der Synthese der MOFs eingesetzt werden, wodurch die präparative Breite auf bisher nicht zugängliche Metallsalze ausgeweitet werden kann. Der Einbau stark saurer nicht deprotonierter Sulfonsäuregruppen erlaubt darüber hinaus den Aufbau neuartiger „saurer Materialien“ mit hohem Anwendungspotential in der Katalyse.

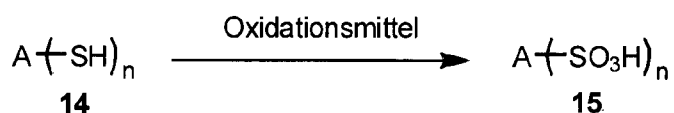
[0043] Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der folgenden detaillierten Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen unter Berücksichtigung der beigefügten Zeichnung, in der

[0044] Fig. 1 eine schematische Darstellung der Verknüpfung von Metallionen, Metallclustern oder -oxoclustern zu einem zweidimensionalen Gerüst durch Anionen von Polysulfonsäuren am Beispiel der 1,4-Benzoldisulfonsäure zeigt.

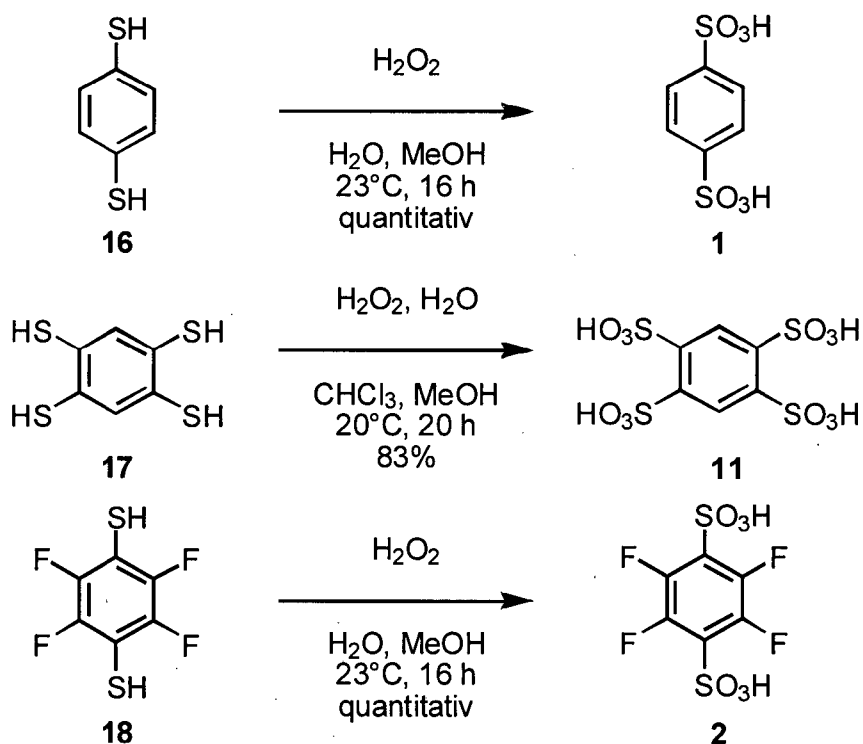
Herstellung organischer Polysulfonsäuren

[0045] Die organischen Polysulfonsäuren (zur Verwendung als organische Linker) können durch ein neuentwickeltes zweistufiges Verfahren wie folgt hergestellt werden.

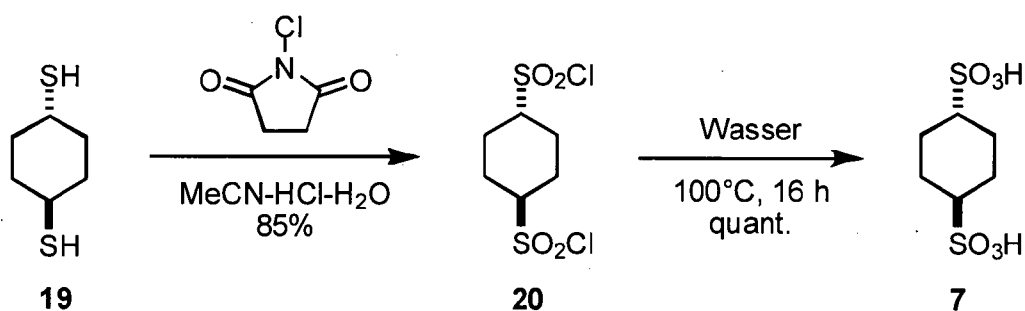
[0046] Polysulfonsäure 15 wird durch Oxidation des Polythiol 14 mit einem Oxidationsmittel in einem polarprotischen Lösungsmittel vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen $-25^\circ C$ und $100^\circ C$ dargestellt. Geeignete Oxidationsmittel sind bspw. organische Percarbonsäuren, wie Peressigsäure und Perbenzoesäure, sowie anorganische Persäuren oder ihre Salze, wie Perborat, Percarbonat, Peroxosulfat oder Peroxodisulfat, sowie Formulierungen derselben, wie Oxon. Geeignete Oxidationsmittel sind ausserdem Halogene oder Halogensäuren oder ihre Salze, wie Chlor, Brom, hypochlorige Säure, Chlorite oder Chlorate, sowie Wasserstoffperoxid, sowie organische Derivate des Wasserstoffperoxids, wie wässrige Wasserstoffperoxidlösung in allen lagerfähigen Konzentrationen, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Acetonperoxid, Butanonperoxid, Dimethyldioxiran oder andere Dioxiranderivate. Geeignete Lösungsmittel sind bspw. Wasser, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanole, Ethylenglykole oder deren Derivate oder wasserlösliche Ketone, wie Aceton, und Mischungen derselben.



[0047] Beispiele für Oxidationen von Polythiolen zu Polysulfonsäuren sind die Oxidation von 1,4-Dimercaptobenzol 16 zu 1,4-Benzoldisulfonsäure 1 oder 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol 17 zu 1,2,4,5-Benzoltetrasulfonsäure 11 mit einer Mischung von 30% wässriger Wasserstoffperoxidlösung und Methanol bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C. Ferner lässt sich dieses Verfahren auf die tetrafluorierten Verbindungen 18 und 2 übertragen.



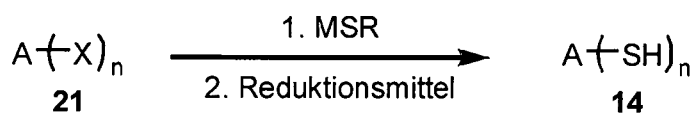
[0048] Ein weiteres Beispiel ist die Oxidation von trans-Cyclohexan-1,4-dithiol 19 mit N-Chlorsuccinimid zum Säurechlorid 20, das anschließend mit heißem Wasser zur Disulfonsäure 7 hydrolysiert wird.



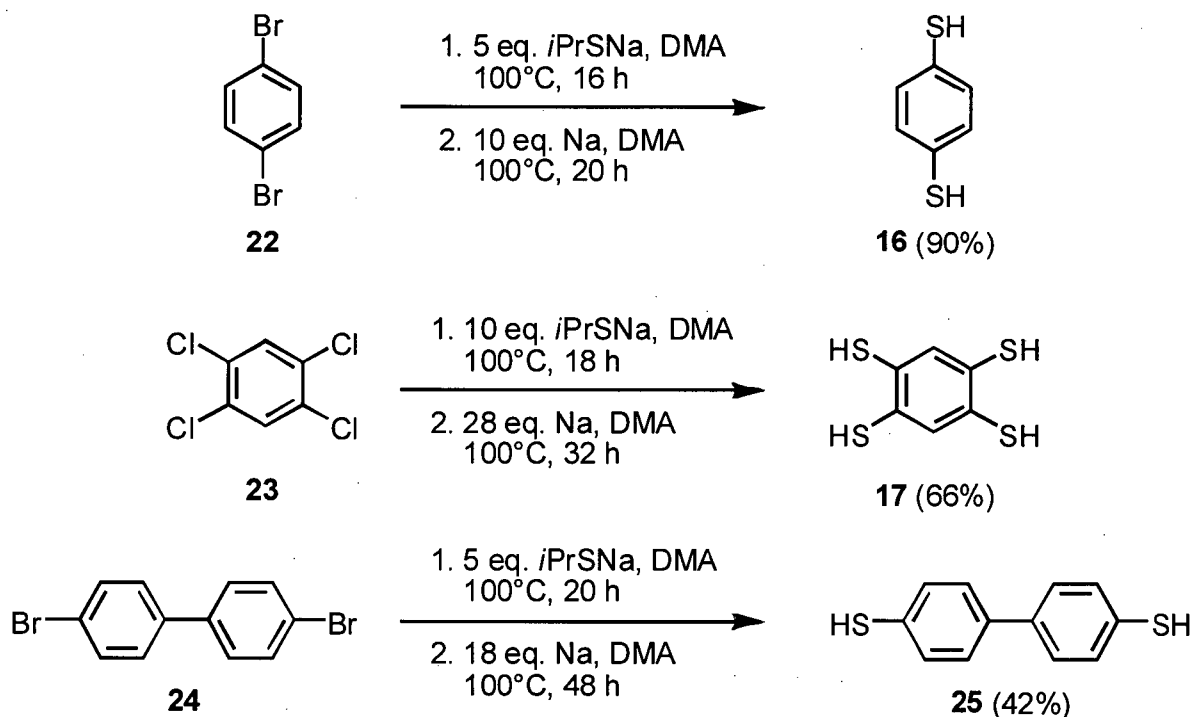
[0049] Die organischen Polythiole 14 werden erfindungsgemäß in einer ersten Alternative aus Polyhalogenverbindungen $A(\text{X})_n$ 21 hergestellt, wobei X ein Halogenatom wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist. Die Anordnung der Halogenatome X im Ausgangsmaterial 21 bestimmt bereits die Position der Sulfogruppen im finalen Linker. Es gibt verschiedene bekannte Verfahren, um Polyhalogenverbindungen 21 mit X in beliebigen Positionen herzustellen. Durch die Kombination der beiden Verfahrensschritte wird die Synthese von Polysulfonsäuren mit Sulfogruppen in beliebigen wählbaren Positionen erstmals möglich.

[0050] Verbindungen 21 werden mit einem Metallsalz eines aliphatischen Thioles MSR umgesetzt, wobei M ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium oder Kalium ist, und R ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest wie Benzyl, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder tert-Butyl ist. Anschließend werden die Reaktionsgemische mit einem Reduktionsmittel umgesetzt, wie beispielsweise einem Alkalimetall (Lithium, Natrium, Kalium) oder einem Er-

dalkalimetall (Magnesium oder Calcium). Lösungsmittel in dieser Reaktionsfolge sind bspw. polar aprotische wie N,N-Dialkylformamid oder N,N-Dialkylacetamid (wie N,N-Dimethylacetamid, DMA) oder N-Methylpyrrolidon oder Dimethylpropylenharnstoff. Reaktionstemperaturen liegen bevorzugt zwischen 50°C und 200°C

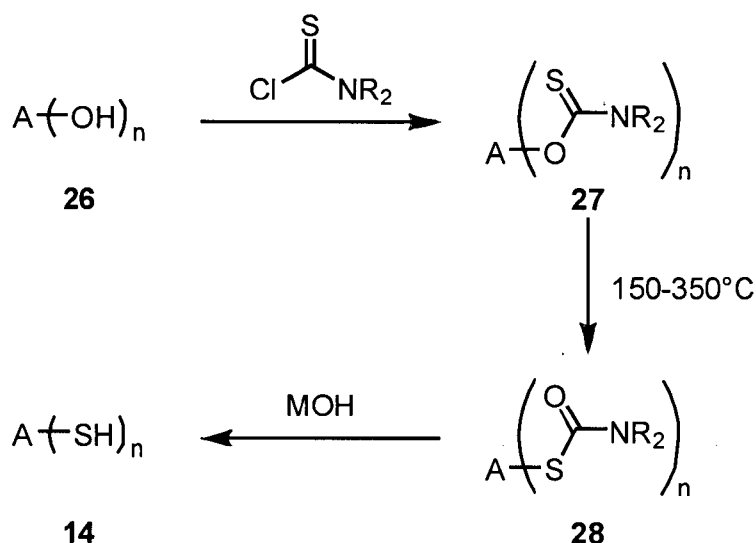


[0051] Beispiele für diese Umsetzungen sind die Synthesen von 1,4-Dimercaptobenzol 16 aus 1,4-Dibrombenzol 22 oder 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol 17 aus 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol 23 mit Natriumisopropylthiolat und anschließender Reaktion mit Natrium in Dimethylacetamid als Lösungsmittel, beide Reaktionen bei 100°C. Entsprechend lässt sich dieses Verfahren auf die Biphenylderivate 24 und 25 übertragen.

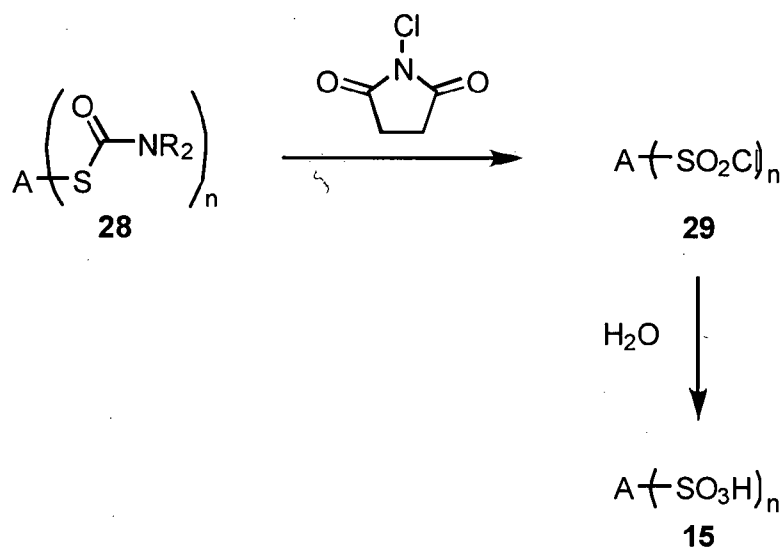


[0052] Die organischen Polythiole 14 werden in einer zweiten Alternative auch aus Polyhydroxyverbindungen $A(\text{-OH})_n$ 26 hergestellt. Auch hier bestimmt die Anordnung der Hydroxygruppen im Ausgangsmaterial 26 die Position der Sulfogruppen im finalen Linker. Es gibt verschiedene bekannte Verfahren, um Polyhydroxyverbindungen 26 mit HO-Gruppen in beliebigen Positionen herzustellen. Durch die Kombination der beiden Verfahrensschritte wird die Synthese von Polysulfonsäuren mit Sulfogruppen in beliebigen wählbaren Positionen ebenfalls erstmals möglich.

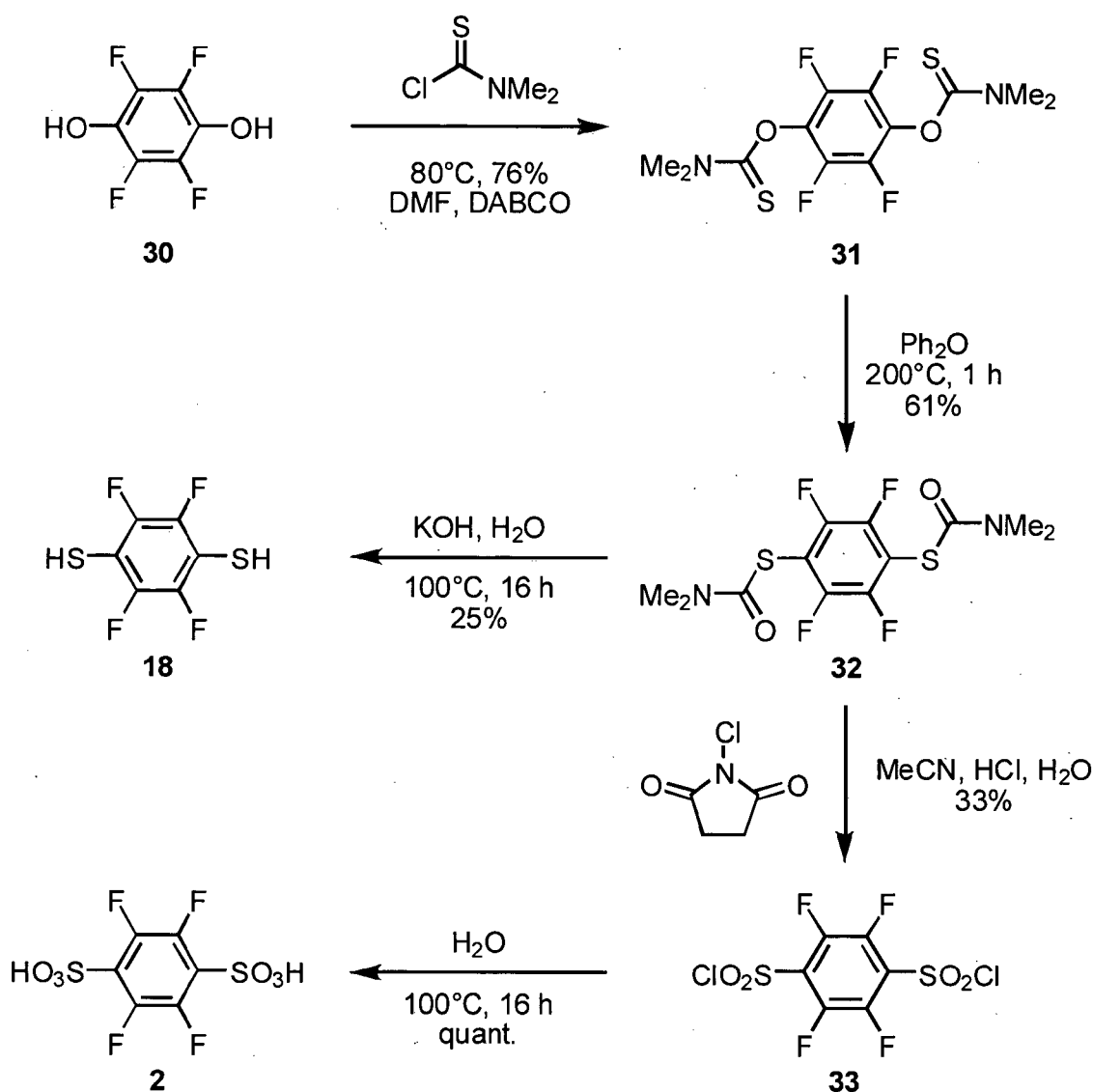
[0053] Hierfür können die Verbindungen 26 mit einem N,N-Dialkylthiocarbamoylchlorid zu Thiocarbamidsäure-O-estern 27 umgesetzt werden, die anschließend thermisch (150–350°C) in einem hochsiedenden aprotischen, unpolaren Kohlenwasserstoff (wie Mesitylen) oder Ether (wie Diphenylether oder Dimethoxyethan oder Diethylenglykoldimethylether) als Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel zu den Thiocarbamidsäure-S-estern 28 isomerisiert werden können. Umsetzung der Verbindungen 28 mit alkalischen Reagenzien wie einem Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxid, bevorzugt in polaren, protischen Lösungsmitteln wie Wasser oder Ethanol liefert die Thiole 14.



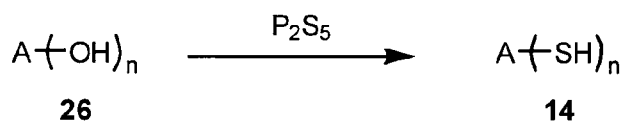
[0054] Alternativ können die Thiocarbamidsäure-S-ester 28 mit einem N-Halogenamid oder N-Halogenimid, bevorzugterweise mit N-Chlorsuccinimid, oxidativ zu den Sulfonsäurehalogeniden, bevorzugt Sulfonsäurechloriden 29 abgebaut werden, die anschließend mit Wasser zu den Sulfonsäuren 15 hydrolysiert werden.



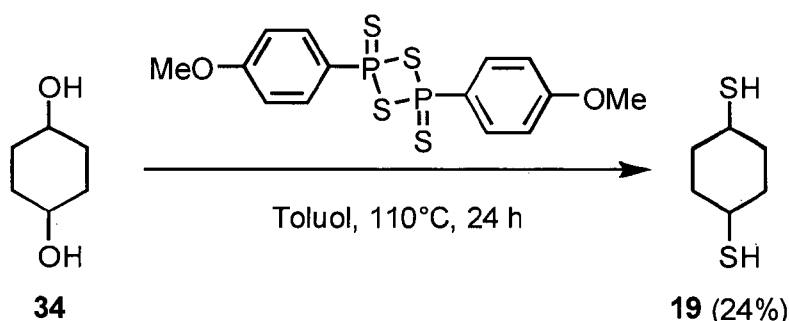
[0055] Ein Beispiel für diese Umsetzungen ist die Synthese von 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-dimercaptobenzol 18 aus 2,3,5,6-Tetrafluorhydrochinon 30 über die Thiocarbamate 31 und 32 als Zwischenprodukte. Hier wird zunächst Hydrochinon 30 mit N,N-Dimethylcarbamoylchlorid in DMF mit DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) als Base zum Thiocarbamat 31 umgesetzt, das anschließend bei 200°C in Diphenylether als Verdünnungsmittel zum Isomer 32 umgelagert wird. Anschließend wird das Zwischenprodukt in Kalilauge bei 50°C zum Dithiol 18 verseift. Alternativ wird der Thiocarbamidsäure-S-ester 32 mit N-Chlorsuccinimid zu dem Disäuredichlorid 33 oxidiert, das anschließend zur Tetrafluordisulfonsäure 2 hydrolysiert wird.



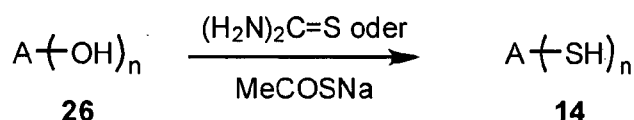
[0056] Die organischen Polythiole 14 können auch aus Polyhydroxyverbindungen 26 mit Hilfe von Phosphor-Schwefel-Reagenzien, wie Phosphorpentasulfid oder Reagenzien, die wie Phosphorpentasulfid reagieren, wie etwa das Lawessons-Reagenz [2,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-disulfid], hergestellt werden. Lösungsmittel für diese Reaktion können Kohlenwasserstoffe oder Ether sein. Die Reaktionstemperaturen betragen bevorzugt 50–200°C.



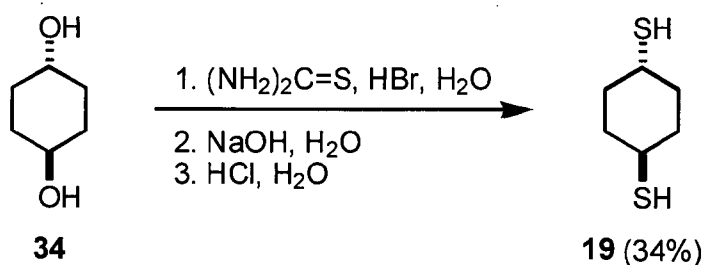
[0057] Beispielhaft sei die Reaktion von 1,4-Cyclohexandiol 34 (Gemisch von trans- und cis-Diastereoisomeren) mit dem Lawessons-Reagenz zum 1,4-Dimercaptocyclohexan 19 (Gemisch von trans- und cis-Diastereoisomeren) aufgeführt.



[0058] Die organischen Polythiole 14 können auch aus Polyhydroxyverbindungen 26 mit Hilfe von Thioharnstoff oder Thioessigsäure oder deren Salzen hergestellt werden.



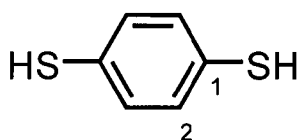
[0059] Ein Beispiel für diese Umsetzungen ist die Synthese von trans-1,4-Dimercaptocyclohexan 19 aus trans-1,4-Cyclohexandiol 34 mittels Thioharnstoff in einem Brönsted-sauren Reaktionsmedium, hier wässrige Bromwasserstoffsäure.



Konkrete Verfahren zur Herstellung ausgewählter Polysulfonsäuren

Beispiel 1

Benzol-1,4-dithiol

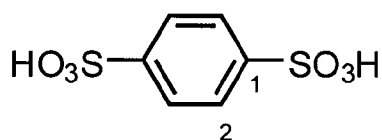


$\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_2$
 $M = 142.24 \text{ g mol}^{-1}$

[0060] 1,4-Dibrombenzol (2,4 g, 10 mmol, 1,0 Äquiv.) und Natriumisopropylthiolat (4,7 g, 50 mmol, 5,0 Äquiv.) wurden unter Schutzgasatmosphäre (N_2) in N,N-Dimethylacetamid (30 ml) suspendiert und die Mischung 12 h auf 100°C erhitzt. Zur Reaktionsmischung wurde Natrium (1,6 g, 70 mmol, 7,0 Äquiv.) gegeben und zur Schaumunterdrückung Dimethylacetamid (5 ml) unter kräftigem Rühren zugefügt. Die Suspension wurde 16 h bei 100°C gerührt. Bei unvollständigem Umsatz wurde erneut Natrium (bis zu 1,6 g, 70 mmol, 7,0 Äquiv.) und bei Bedarf Dimethylacetamid zugegeben und zwischen 4 h und 16 h bei 100°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit H_2O (250 ml) und Methyl-tert-butylether (MTBE) (150 ml) versetzt und mit Salzsäure (konz.) auf pH < 1 angesäuert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit MTBE (je 75 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit H_2O (je 100 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt als gelbbrauner Feststoff erhalten. Die Titelverbindung wurde nach zweifacher säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel mit MTBE sowie Hexan/MTBE 5:1 als schwach gelber Feststoff in 90% (1,3 g, 9,0 mmol) Ausbeute erhalten. $R_f(\text{Hexan/MTBE } 10:1) = 0,20$; Smp.: 87°C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,41$ (s, 2H; S-H), 7,16 (s, 4H; 1-

H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 127,94$ (C-2), $130,36$ (C-1) ppm; MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 142 (100) [M^+], 109 (24), 97 (25), 78 (58), 69 (25); IR (ATR): $\lambda^{-1} = 3443$ (w), 3069 (w), 2560 (m), 1899 (w), 1646 (w), 1477 (s), 1397 (m), 1263 (w), 1114 (s), 1013 (m), 906 (s), 812 (vs), 731 (s), 650 (w) cm^{-1} .

1,4-Benzoldisulfonsäure (Dihydrat) (p-BDSH₂·2 H₂O)

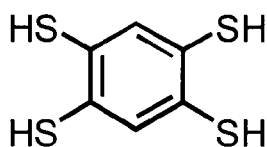


$\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6$
 $M = 238,23 \text{ g mol}^{-1}$

[0061] 1,4-Benzoldithiol (1,3 g, 9,0 mmol, 1,0 Äquiv.) wurde in Methanol (18 ml) in der Wärme gelöst und mit H_2O_2 (30% in H_2O , 15,0 ml, 161 mmol, 17,7 Äquiv.) versetzt. Die Suspension wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Dihydrat der Titelverbindung wurde in quantitativer (2,3 g, 8,9 mmol) Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert. Smp.: $83\text{--}84^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz): $\delta = 5,44$ (6H, HDO), 7,90 (s, 4H, 1-H) ppm; $^{13}\text{C}\{^{14}\text{C}\}$ -NMR (CD_3OD , 125 MHz): $\delta = 127,04$ (C-2), $147,92$ (C-1) ppm; LC-MS (ESI, negativer Modus): $m/z = 237$ [M-H^+]; IR (ATR): $\lambda^{-1} = 3512\text{--}1504$ [br, vs, $\nu(\text{OH})$], 3096 (w), 2561 (m), 2170 (m), 1809 (m), 1636 (m), 1395 (m), 1088 (vs), 1031 (vs), 990 (vs), 832 (s), 649 (vs) cm^{-1} .

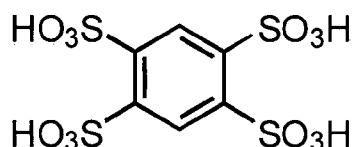
Beispiel 2

1,2,4,5-Benzoltetrathiol



$\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_4$
 $M = 206,35 \text{ g mol}^{-1}$

[0062] 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (2,16 g, 10,0 mmol, 1,0 Äquiv.) und Natriumisopropylthiolat (9,80 g, 100 mmol, 10 Äquiv.) wurden unter einer Inertgasatmosphäre (N_2) in N,N-Dimethylacetamid (DMA) (40 ml) suspendiert und die Mischung für 18 h auf 100°C erhitzt. Zur Reaktionsmischung wurde anschließend unter kräftigem Rühren Natrium (3,10 g, 135 mmol, 15,5 Äquiv.) und DMA (20 ml) gegeben. Die resultierende Suspension wurde für 16 h bei 100°C gerührt. Dann wurde mehr Natrium (3,2 g, 139 mmol, 13,9 Äquiv.) zugegeben und die Mischung weitere 16 h bei 100°C gerührt. Bei unvollständigem Umsatz (GC-Kontrolle) wurde erneut Natrium (bis zu 2,5 g, 109 mmol, 10,9 Äquiv.) und DMA (10 ml) zugegeben und die Mischung weitere 5 h bei 100°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit H_2O (200 ml) und MTBE (150 ml) verdünnt und mit Salzsäure (konz.) auf $\text{pH} < 1$ angesäuert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit MTBE (je 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit H_2O (je 100 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt als brauner Feststoff erhalten, der mit MeOH (150 ml) versetzt wurde. Die entstandene Suspension wurde 0,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde über eine Glasfritte abgesaugt und mit MeOH (20 ml) gewaschen und schließlich im Hochvakuum getrocknet, um die Titelverbindung (1,36 g, 6,59 mmol, 66%) als leicht gelblichen Feststoff zu erhalten. Smp.: $100\text{--}102^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,69$ (s, 4H; S-H), 7,41 (s, 2H; 3,6-H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 129,9$ (4 C; C-1), $132,9$ (2 CH; C-3) ppm; HR-MS (EI, 70 eV): ber. 205,9352, gef. 205,9347; MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 206 (100) [M^+], 172 (25), 140 (15); IR (ATR): $\lambda^{-1} = 3416$ (m), 2922 (m), 2513 (s), 1427 (s), 1309 (s), 1252 (m), 1126 (s), 1068 (s), 931 (m), 860 (s), 616 (m) cm^{-1} .

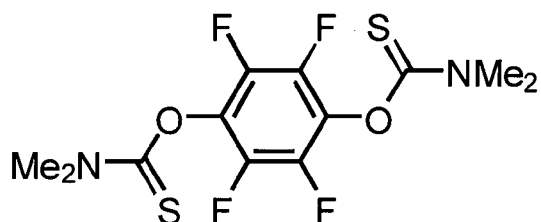
1,2,4,5-Benzoltetrasulfonsäure (Tetrahydrat) (B4SH₄·4 H₂O)

C₆H₆S₄O₁₂·4 H₂O
M = 470,42 g mol⁻¹

[0063] 1,2,4,5-Benzoltetrathiol (107 mg, 0,52 mmol, 1,0 Äquiv.) wurde unter leichtem Erwärmen in einer Mischung aus MeOH (3,5 ml) und CHCl₃ (3,5 ml) suspendiert und mit H₂O₂ (30% in H₂O, 1,07 ml, 10,4 mmol, 20 Äquiv.) versetzt. Die Suspension wurde für 20 h bei 23°C gerührt. Anschließend wurde H₂O (5 ml) zugefügt und alle flüchtigen Anteile wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde erneut in H₂O (4 ml) suspendiert und ein zweites Mal mit H₂O₂ (30% in H₂O, 1,07 ml, 10,4 mmol, 20 Äquiv.) versetzt. Die Suspension wurde für 16 h bei 23°C gerührt. Dann wurden alle flüchtigen Anteile im Vakuum entfernt, um die Titelverbindung (202 mg, 0,43 mmol, 83%) als farblosen Feststoff zu erhalten. Smp.: 100°C; ¹H-NMR (300 MHz, D₂O): δ = 8.64 (s, 2H; 3,6-H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CD₃OD): δ = 132.8 (2 CH; C-3), 144.3 (4 C; C-1) ppm; IR (ATR): λ⁻¹ = 3110 (m br), 2922 (m, br), 2852 (m, br), 2180 (w, br), 1701 (m, br), 1460 (m), 1136 (s), 1107 (s), 995 (s, br), 679 (s), 637 (s) cm⁻¹; LRMS (ESI, negativer Modus): m/z = 397 [M-H⁺], 198 [M-2H⁺], 132 [M-3H⁺]; HRMS (ESI, negativer Modus): ber. 197,9303 (für C₆H₄S₄O₁₂²⁻), gefunden 197,9298 [M-2H⁺].

Beispiel 3

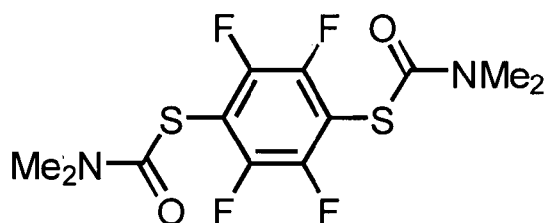
1,4-Bis(dimethylaminothiocarbonyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol



C₁₂H₁₂F₄N₂O₂S₂
M = 356,36 g mol⁻¹

[0064] Eine Suspension von Tetrafluorhydrochinon (5,00 g, 27,5 mmol, 1,00 Äquiv.) und DABCO (12,3, 110 mmol, 4,00 Äquiv.) in DMF (72 ml) wurde mit N,N-Dimethylthiocarbonylchlorid 10,2 g, 82,4 mmol, 3,00 Äquiv.) versetzt. Die Mischung wurde 30 min bei 35°C und anschließend 2 h bei 80°C gerührt. Das Gemisch wurde abgekühlt und mit H₂O (80 ml) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit H₂O nachgewaschen, im Vakuum getrocknet und chromatographiert (SiO₂, Gradientenelution Hexan/MTBE 1:1 → MTBE). Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff (7,41 g, 9,79 mmol, 76%) erhalten; R_f (MTBE) = 0.55; Schmelzpunkt: 184–185°C; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.39 (s, 6H), 3.47 (s, 6H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 39.1 (CH₃), 44.1 (CH₃), 129.8–130.1 (m; C-O), 141.4 (dm, ¹J = 249 Hz; C-F), 184.6 (C=O) ppm; ¹⁹F{¹H}-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -153.87 ppm; MS (EI, 70 eV), m/z (%) = 356 (23) [M⁺], 88 (100); HR-MS: ber. 356.0276 (für C₁₂H₁₂F₄N₂O₂S₂), gef. 356.0285 [M⁺]; IR (ATR): λ⁻¹ = 2949 (w), 1549 (m), 1504 (s), 1397 (s), 1261 (s), 1171 (m), 1090 (br, s), 987 (s), 910 (m), 721 (m) cm⁻¹.

1,4-Bis(dimethylaminocarbonylthio)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol



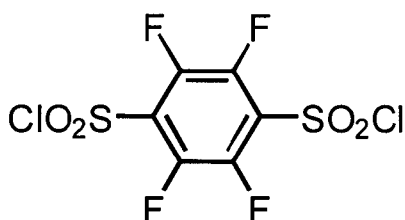
C₁₂H₁₂F₄N₂O₂S₂

M = 356,36 g mol⁻¹

[0065] Eine Suspension von 1,4-Bis(dimethylaminothiocarbonyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol (7,40 g, 20,8 mmol) in Diphenylether (14 ml) wurde bei 200°C im vorgeheizten Ölbad 1 h gerührt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstehende Feststoff abfiltriert, mit Methanol (10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde auf SiO₂ aufgezogen und per Säulenchromatographie (SiO₂, Gradientenelution Hexan/MTBE 1:1 → MTBE → CH₂Cl₂) gereinigt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff (4,52 g, 12,7 mmol, 61%) erhalten. R_f(Hexan/MTBE 1:1) = 0.17; Schmelzpunkt: 232–233°C; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.04 (br, s, 6H), 3.16 (br, s, 6H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 37.2 (CH₃), 111.4–111.8 (m, C-S), 147.3 (dm, ¹J_{C-F} = 250 Hz, C-F), 161.8 (C=O) ppm; ¹⁹F{¹H}-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -131.17 ppm; MS (EI, 70 eV), m/z (%) = 356 (15) [M⁺], 72 (100); HRMS: ber. 356.0276 (für C₁₂H₁₂F₄N₂O₂S₂), gef. 356.0282 [M⁺]; IR (ATR): λ⁻¹ = 2943 (w), 1679 (s), 1468 (s), 1361 (m), 1257 (m), 1247 (m), 1101 (m), 957 (s), 901 (m), 813 (m), 689 (s) cm⁻¹.

CHNS-Analyse:	ber.	C 40.44,	H 3.39,	N 7.86,	S 18.00;
	gef.	C 40.41,	H 3.35,	N 7.69,	S 17.93.

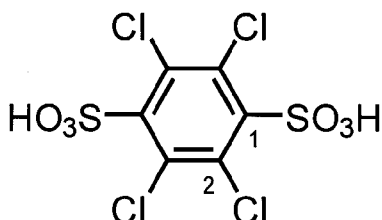
2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-benzoldisulfonsäurechlorid

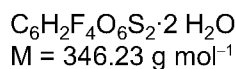


C₆C₁₂F₄O₄S₂
M = 347.09 g mol⁻¹

[0066] Eine Suspension von 1,4-Bis(dimethylaminocarbonylthio)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol (900 mg, 2,53 mmol, 1,00 Äquiv.) in Acetonitril (7,1 ml) wurde unter Eiskühlung mit N-Chlorsuccinimid (2,73 g, 20,5 mmol, 8,10 Äquiv.) und Salzsäure (2 mol dm⁻³, 1,39 ml, 2,78 mmol, 1,10 Äquiv.) versetzt. Die Mischung wurde bei 10–15°C gerührt. Falls sich nach 1,5 h keine klare Lösung gebildet hatte, wurde konz. Salzsäure (0,45 ml) zugegeben und weiter bei 10°C gerührt, bis eine klare Lösung entstand. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und bis zur Trübung der Lösung gerührt (10–15 min). Die Suspension wurde weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit H₂O und MTBE (je 20 ml) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde zweimal mit MTBE (je 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O (30 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂) und anschließende Umkristallisation aus CHCl₃ zur Titelverbindung (292 mg, 0,84 mmol, 33%) aufgereinigt. Schmelzpunkt: 155°C; ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 128.2–128.3 (m, C-S), 144.0 (dm, ¹J_{C-F} = 273 Hz, C-F) ppm; ¹⁹F{¹H}-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -129.79 ppm; MS (EI, 70 eV), m/z (%) = 346 (18) [M⁺], 311 (70), 247 (36), 148 (100), 117 (38); HR-MS: ber. 345.8551 (für C₆Cl₂F₄O₄S₂), gef. 345.8558 [M⁺]; IR (ATR): λ⁻¹ = 1479 (s), 1395 (s), 1266 (s), 1246 (m), 1174 (s), 989 (s), 796 (w), 636 (s) cm⁻¹.

CHNS-Analyse:	ber.	C 20.76,	S 18.48;
	gef.	C 20.79,	S 18.80.

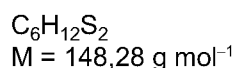
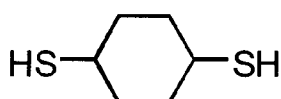
2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-benzoldisulfonsäure Dihydrat (p-BDSF₄H₂·2 H₂O)



[0067] Eine Suspension von Tetrafluorbenzol-p-disulfonsäurechlorid (65 mg, 0,19 mmol, 1,00 Äquiv.) in H_2O (6,5 ml) wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff (66 mg, 0,19 mmol, quant. Ausbeute) erhalten. Schmelzpunkt: 169°C ; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, D_2O): $\delta = 123.9\text{-}124.0$ (m, C-S), 143.5 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 253$ Hz, C-F) ppm; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (470 MHz, D_2O): $\delta = -138.5$ ppm; ESI-MS (negativer Modus), $m/z = 309$ [$\text{M}^- \text{H}^+$], 154 [$\text{M}-2\text{H}^+$]; HR-MS (ESI, negativer Modus): ber. 308.9151 (für $\text{C}_6\text{HF}_4\text{O}_6\text{S}_2$), gef. 308.9147 [$\text{M}^- \text{H}^+$]; IR (ATR): $\lambda^{-1} = 3190$ (br, m), 1688 (br, m), 1464 (s), 1403 (w), 1262 (s), 1179 (br, s), 1035 (s), 973 (s), 624 (s) cm^{-1} ;

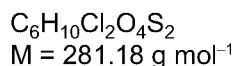
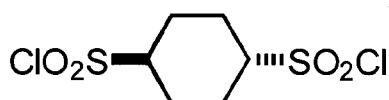
Beispiel 4

trans- und cis-Cyclohexan-1,4-dithiol



[0068] Eine Suspension von 1,4-Hexandiol (cis/trans-Gemisch 55:45, 5,00 g, 42,9 mmol, 1,00 Äquiv.), und Thioharnstoff (13,0 g, 172 mmol, 4,00 Äquiv.) in Bromwasserstoffsäure (48% in Wasser, 34,4 ml, 51,3 g, 305 mmol, 7,10 Äquiv.) wurde unter Schutzgasatmosphäre (N_2) 4 d unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung mit NaOH (12,9 g, 323 mmol, 7,53 Äquiv.) versetzt und erneut unter N_2 für 3 h zum Sieden erhitzt. Schließlich wurde die Mischung auf 0°C gekühlt, mit konz. Salzsäure angesäuert ($\text{pH} > 1$) und mit H_2O und CH_2Cl_2 (je 50 ml) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde zweimal mit CH_2Cl_2 (je 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser (je 50 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/MTBE 10:1) aufgereinigt. Die Titelverbindung wurde als farbloses Öl (2,16 g, 14,6 mmol, 34%) erhalten. R_f (Hexan/MTBE 1:1) = 0.86; ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45\text{-}1.56$ (m), 1.93-2.06 (m), 2.06-2.09 (m), 2.35-2.40 (m), 2.69-2.75 (m), 3.08 (s), 3.38-3.43 (m) ppm; MS (EI, 70 eV), m/z (%) = 148 (40) [M^+], 114 (28) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{S}$], 81 (100); HR-MS: ber. 148.0380 (für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$), gef. 148.0376 [M^+]; IR (ATR): $\lambda^{-1} = 2931$ (s), 2851 (m), 2549 (w), 1444 (s), 1346 (w), 1276 (m), 1232 (w), 1186 (w), 997 (s) 886 (m) cm^{-1} .

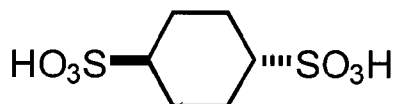
trans-Cyclohexan-1,4-disulfonsäurechlorid



[0069] Eine Lösung von cis/trans-Cyclohexan-1,4-dithiol (148 mg, 1,00 mmol, 1,00 Äquiv.) in Acetonitril (3.0 ml) wurde unter Eiskühlung mit N-Chlorsuccinimid (1,08 g, 8,10 mmol, 8,10 Äquiv.) und Salzsäure (2 mol dm^{-3} , 0,55 ml, 1,10 mmol, 1,10 Äquiv.) versetzt. Die Mischung wurde bei 10°C gerührt bis eine klare Lösung entstand (10 min). Die Lösung wurde anschließend 50 min bei 23°C gerührt. Die resultierende trübe Mischung wurde mit CH_2Cl_2 und H_2O (je 15 ml) versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit CH_2Cl_2 (je 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit H_2O (je 15 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde per Säulenchromatographie (SiO_2 , CH_2Cl_2) gereinigt. Das Cyclohexan-1,4-disulfonsäurechlorid (cis/trans-Gemisch) wurde in 87% (245 mg, 0,87 mmol) Ausbeute erhalten. Um das trans-Isomer zu isolieren, wurde die Mischung aus CHCl_3 umkristallisiert. Die Titelverbindung wurde als farblose Kristalle in 27% (65 mg, 0,23 mmol) Ausbeute erhalten. Schmelzpunkt: $181\text{-}182^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.86\text{-}2.01$ (m, 4H, CH_2), 2.67-2.77 (m, 4H, CH_2), 3.59 (tt, $^3J = 3.2$ Hz, $^3J = 11.8$ Hz, 2H, CH) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.6$ (CH_2), 71.6 (CH) ppm; IR (ATR): $\lambda^{-1} = 2980$ (w), 2937 (w), 1454 (m), 1367 (s), 1355 (s), 1282 (s), 1216 (m), 1154 (s), 993 (m), 972 (m), 904 (w), 882 (m), 793 (m), 748 (w) cm^{-1} .

CHNS-Analyse:	ber.	C 25.63,	H 3.58,	S 22.81;
	gef.	C 25.56,	H 3.36,	S 23.00.

trans-Cyclohexan-1,4-disulfonsäure-sesquihydrat



$C_6H_{12}O_6S_2 \cdot 2,5 H_2O$
 $M = 289,33 \text{ g mol}^{-1}$

[0070] Eine Suspension von trans-Cyclohexan-1,4-disulfonsäurechlorid (40 mg, 0,14 mmol) in H_2O (3 ml) wurde 16 h refluxiert. Die Mischung wurde abgekühlt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff (41 mg, 0,14 mmol, quant.) erhalten. 1H -NMR (500 MHz, D_2O): $\delta = 1.43$ - 1.45 (m, 4H, CH_2), 2.17 - 2.18 (m, 4H, CH_2), 2.71 - 2.72 (m, 2H, CH) ppm; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125 MHz, D_2O): $\delta = 25.9$ (CH_2), 57.9 (CH) ppm; ESI-MS (negativer Modus), $m/z = 243$ (M-H⁻), 487 (2M-H⁻), 731 (3M-H⁻).

Darstellung erfindungsgemäßer metall-organischer Gerüstverbindungen

Beispiel 5



[0071] In eine Lösung von 0,1 g 1,4-Benzoldisulfonsäure-Dihydrat ($p\text{-BDS}H_2 \cdot 2 H_2O$) in 5 ml destilliertem Wasser wurden unter stetem Rühren portionsweise das entsprechende Metallsalz hinzugefügt. Dabei wurde für $[Ni(H_2O)_6] \cdot [p\text{-BDS}]$ 0,034 g Nickelhydroxid verwendet, das zuvor frisch aus einer Nickelchloridlösung mit Kaliumhydroxidlösung gefällt wurde. Für $[Zn(H_2O)_6] \cdot [p\text{-BDS}]$ wurde das Zinkoxid (0,030 g) eingesetzt. Unter ständiger Kontrolle des pH-Wertes wurden die abgemessenen Mengen vollständig hinzugegeben und anschließend die Lösung für 24 h ($[Ni(H_2O)_6] \cdot [p\text{-BDS}]$) bzw. 48 h ($[Zn(H_2O)_6] \cdot [p\text{-BDS}]$) auf ca. $50^\circ C$ erwärmt. Um eine zu starke Reduzierung der Flüssigkeitsmenge in diesem Schritt zu vermeiden, wurde das Reaktionsgefäß abgedeckt. Bei Bedarf wurde weiteres Metallsalz hinzugefügt, bis der pH-Wert beider Lösungen neutral war. Nach Filtration wurden die grünliche Nickelsalzlösung und die farblose Zinksalzlösung in ein geeignetes Gefäß überführt. Nach einiger Zeit wurden grüne Prismen von $[Ni(H_2O)_6] \cdot [p\text{-BDS}]$ und farblose Plättchen von $[Zn(H_2O)_6] \cdot [p\text{-BDS}]$ erhalten.

Kristallographische Daten: $[Ni(H_2O)_6] \cdot [p\text{-BDS}]$: monoklin, I2/a, Z = 8, a = 2067,4(1) pm, b = 703,04(2) pm, c = 2196,8(1) pm, $\beta = 117,363^\circ(7)$, V = 2836,7(3) Å³; $[Zn(H_2O)_6] \cdot [p\text{-BDS}]$: monoklin, I2/a, Z = 8, a = 2072,8(1) pm, b = 703,10(3) pm, c = 2209,6(1) pm, $\beta = 117,102^\circ(5)$, V = 2866,6(2) Å³.

[0072] Fig. 1 zeigt schematisch die Verknüpfung von Knotenpunkten mit Linker am Beispiel eines Metallions (M) unter Verwendung von 1,4-Benzoldisulfonsäure (a: $p\text{-BDS}H_2$) bzw. dem zugehörigen Dianion (b: $p\text{-BDS}^{2-}$). Gemäß Fig. 1 sind somit zwei Sulfonsäuregruppen an eine organische Einheit (Benzolring) gebunden. Die Polysulfonate werden mit den Knoten, welches Metallionen, Metallcluster oder Metalloxocluster sein können, dann in einer, zwei oder drei Dimensionen verknüpft. Dieses Verknüpfungsprinzip ist schematisch in Fig. 1 gezeigt.

[0073] Für den Aufbau der erfindungsgemäßen metall-organischen Gerüstverbindungen werden in den Polysulfonsäuren $A-(SO_3H)_n$ die aciden Protonen partiell oder vollständig durch Metallionen, Metallcluster oder Metalloxocluster ersetzt. Die Sulfonsäuregruppen agieren als ein- oder mehrzählige Liganden, deren Koordination chelatisierend und/oder verbrückend erfolgen kann. Die Geometrie und Größe der organischen Gerüste A bestimmt dabei die Größe und Form der in den Strukturen auftretenden Hohlräume.

Beispiel 6



[0074] 0,1 g 1,4-Benzoldisulfonsäure-Dihydrat ($p\text{-BDS}H_2 \cdot 2 H_2O$) wurden in 5 ml destilliertem Wasser gelöst und unter stetem Rühren portionsweise insgesamt 0,040 g basisches Kupfercarbonat hinzugegeben. Während der Reaktion wurde der pH-Wert überprüft und nach vollständiger Zugabe des Kupfercarbonats die Lösung

für 24 h abgedeckt auf ca. 50°C erwärmt. Bei Bedarf wurde weiteres Kupfercarbonat hinzugefügt bis der pH-Wert der Lösung im neutralen Bereich lag. Nicht reagiertes Kupfercarbonat wurde abfiltriert und die klare blaue Lösung in eine kleine Kristallisierschale gegeben. Nach Einengen bei Raumtemperatur konnten blaue Nadeln der gewünschten Verbindung erhalten werden.

Kristallographische Daten: $[\text{Cu}(\text{p-BDS})(\text{H}_2\text{O})_4]$: monoklin, $P2_1/n$, $Z = 2$, $a = 597,51(2)$ pm, $b = 1093,60(3)$ pm, $c = 992,16(3)$ pm, $\beta = 105,165^\circ(2)$, $V = 625,74(3)$ Å³.

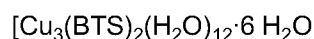
[0075] Im vorliegenden Beispiel 6 verknüpft der lineare organische Linker die Cu²⁺-Ionen durch einzähnigen Angriff beider Sulfonatfunktionen zu einer Kette. Die Ketten werden durch sekundäre Wasserstoffbrückenbildung zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, wobei die Wasserstoffbrücken durch die freien Donoratome der Sulfonsäuregruppen ermöglicht werden.

[0076] Die Thermoanalyse (Thermo-Gravimetrie und Differential-Thermoanalyse) von $[\text{Cu}(\text{p-BDS})(\text{H}_2\text{O})_4]$ zeigt, dass die Verbindung ab 120°C Wasser (1. Stufe) verliert. Der beobachtete Massenverlust entspricht genau dem berechneten Wert für vier Äquivalente Kristallwasser. Das Gerüst selbst ist dann stabil. Die Zersetzung beginnt erst bei 400°C. Diese Temperatur liegt fast 200°C oberhalb jener, die für vergleichbare Carboxylate (hier Terephthalate) beobachtet wird.

Tabelle: Daten zu dem thermischen Abbau von $[\text{Cu}(\text{p-BDS})(\text{H}_2\text{O})_4]$

[Cu(p-BDS)(H ₂ O) ₄]				Massenverlust	
	Stufe	T _{onset} /°C	T _{end} /°C	T _{max} /°C	beob.
1. Abgabe von vier Molekülen H ₂ O	120	180	145; 170	19,4%	19,4%
2. Zersetzung zu Cu (ber. 17,1%) und C	400	480	450	67,3%	-

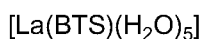
Beispiel 7



[0077] In eine Lösung aus 0,1 g 1,3,5-Benzoltrisulfonsäure-Trihydrat (BTSH₃·3 H₂O) in 10 ml destilliertem Wasser wurde portionsweise insgesamt 0,0455 g basisches Kupfercarbonat unter ständigem Rühren zugefügt. Zur Reaktionskontrolle wurde dabei wiederholt der pH-Wert gemessen. Bei Bedarf wurde noch weiteres Kupfercarbonat zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung abgedeckt für 24 h auf ca. 50°C erwärmt. Anschließend wurde die neutrale Lösung filtriert und die klare, blaugrüne Lösung in eine kleine Kristallisierschale gefüllt. Nach einiger Zeit konnten bei Raumtemperatur blaue Kristalle der gewünschten Verbindung erhalten werden.

Kristallographische Daten: $[\text{Cu}_3(\text{BTS})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: triklin, $P1$, $Z = 1$, $a = 815,45(4)$ pm, $b = 1146,06(9)$ pm, $c = 1146,97(6)$ pm, $\alpha = 114,593^\circ(3)$, $\beta = 102,453^\circ(2)$, $\gamma = 103,841^\circ(3)$, $V = 884,00(9)$ Å³.

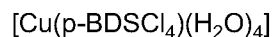
Beispiel 8



[0078] In eine Lösung von 0,1 g 1,3,5-Benzoltrisulfonsäure-Trihydrat (BTSH₃·3 H₂O) in 10 ml destilliertem Wasser wurden unter stetem Rühren in kleinen Portionen 0,051 g Lanthanhydroxid hinzugefügt. Dieses wurde vorher aus einer Lanthanchloridlösung durch Zugabe von Kaliumhydroxidlösung gefällt. Unter ständiger Kontrolle des pH-Wertes wurde die abgemessene Menge vollständig zugegeben und anschließend die Lösung für 24 h auf ca. 50°C erwärmt. Um eine zu starke Reduzierung der Flüssigkeitsmenge in diesem Schritt zu vermeiden, wurde das Reaktionsgefäß abgedeckt. Bei Bedarf wurde weiteres Lanthanhydroxid hinzugefügt bis die Lösung neutral war. Die milchig-trübe Lösung wurde filtriert und in ein geeignetes Gefäß überführt. Nach einiger Zeit wurden helle Kristalle von $[\text{La}(\text{BTS})(\text{H}_2\text{O})_5]$ erhalten.

Kristallographische Daten: $[\text{La}(\text{BTS})(\text{H}_2\text{O})_5]$: triklin, $P1$, $Z = 2$, $a = 783,18(6)$ pm, $b = 1056,94(8)$ pm, $c = 1082,38(8)$ pm, $\alpha = 114,860^\circ(2)$, $\beta = 96,655^\circ(3)$, $\gamma = 104,402^\circ(3)$, $V = 762,2(1)$ Å³.

Beispiel 9



[0079] 0,1 g 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzoldisulfonsäure-Dihydrat ($\text{p-BDSCl}_4\text{H}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) wurden in einem kleinen Becherglas in 10 ml destilliertem Wasser gelöst. Anschließend wurde portionsweise unter ständigem Rühren insgesamt 0,134 g basisches Kupfercarbonat zugegeben. Während der Reaktion wurde der pH-Wert überprüft und nach vollständiger Zugabe des Kupfercarbonats die Lösung für 24 h abgedeckt auf ca. 50°C erwärmt. Da das gewünschte Produkt nach der Reaktion schon teilweise nicht mehr in Lösung vorlag, wurden noch zusätzlich 50 ml destilliertes Wasser zugefügt und dann die Lösung filtriert. Die klare blaue Lösung wurde auf ca. ein Drittel des Ausgangsvolumens bei Raumtemperatur reduziert. Aus dieser einreduzierten Lösung wurden blaue Kristalle von $[\text{Cu}(\text{p-BDSCl}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ erhalten.

Kristallographische Daten: $[\text{Cu}(\text{p-BDSCl}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$: orthorhombisch, Pnma, Z = 4, a = 721,27(2) pm, b = 2147,81(6) pm, c = 979,42(3) pm, V = 1517,27(8) Å³.

[0080] Die in der vorstehenden Beschreibung, in den Zeichnungen und in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in jeder beliebigen Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

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.

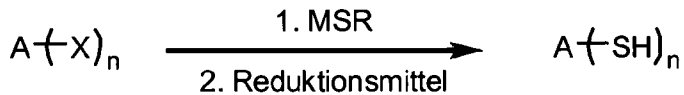
Zitierte Nicht-Patentliteratur

- R.-G. Xiong et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001, 780–782 [0010]
- G. K. H. Shimizu et al., Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 1430–1449 [0010]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polysulfonsäure der allgemeinen Formel $A-(SO_3H)_n$, wobei A ausgewählt ist aus Aryl, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Alkaryl, Alkenyl und Alkynyl und n 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 4, ist, welches die folgenden Schritte umfasst:

A1) Umsetzung einer Polyhalogenverbindung zu einem Polythiol gemäß der folgenden Gleichung:



wobei X ausgewählt ist aus Fluor, Chlor, Brom und Iod, M ein Alkalimetall ist, und R ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest ist, in einem Lösungsmittel;

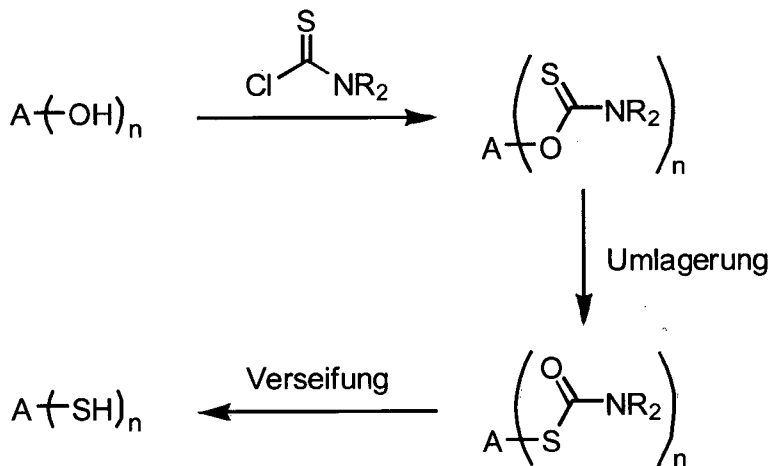
oder

A2) Umsetzung einer Polyhydroxyverbindung zu einem Polythiol gemäß der folgenden Gleichung:

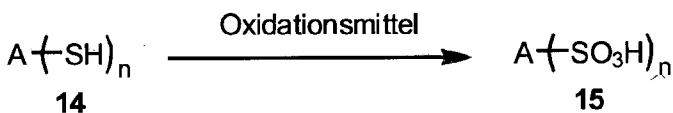


durch entweder Umsetzung der Polyhydroxyverbindung mit einem Phosphor-Schwefel-Reagens; oder Umsetzung der Polyhydroxyverbindung mit Thioharnstoff oder Thioessigsäure oder einem Salz derselben; oder

A3) Umsetzung einer Polyhydroxyverbindung mit N,N-Dialkylthiocarbamoylchlorid, Umlagerung des erhaltenen Thiocarbamidsäure-O-Esters zu einem Thiocarbamidsäure-S-Ester und optional dessen anschließende Verseifung mit einem alkalischen Reagens;

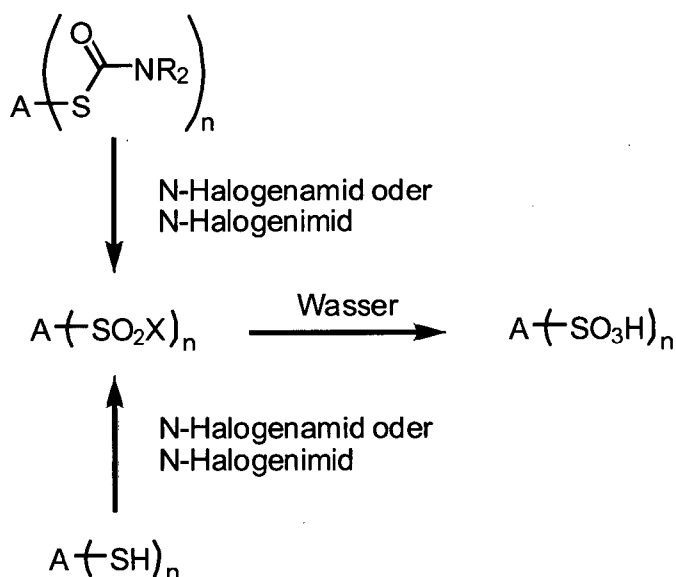


B1) direkte Umsetzung des in Schritt A1) oder A2) oder A3) erhaltenen Polythiols zur entsprechenden Polysulfonsäure gemäß der folgenden Gleichung



mit einem Oxidationsmittel in einem polar-protischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, das ein polar-protisches Lösungsmittel enthält; oder

B2) Umsetzung des in Schritt A1) oder A2) oder A3) erhaltenen Polythiols oder in Schritt A3) erhaltenen Thiocarbamidsäure-S-Esters mit N-Halogenamid oder N-Halogenimid zum Polysulfonsäurehalogenid und anschließende Umsetzung, vorzugsweise Hydrolyse, des Polysulfonsäurehalogenids zur entsprechenden Polysulfonsäure.



mit X = Cl, Br, I.

2. Verfahren zur Herstellung von Polysulfonsäure nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel in Schritt B1) ausgewählt wird aus organischer Percarbonsäure, anorganischer Persäure oder einem Salz derselben, Halogen, Halogensäure oder einem Salz derselben, Wasserstoffperoxid, organischen Derivaten von Wasserstoffperoxid und Dioxirane und Derivaten derselben, vorzugsweise Peressigsäure, Perbenzoesäure, Perborat, Percarbonat, Peroxosulfat, Peroxodisulfat, Chlor, Brom, hypochlorige Säure, Chlorit, Chlorat, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Acetonperoxid, Butanonperoxid und Dimethyldioxiran.

3. Verfahren zur Herstellung von Polysulfonsäure nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das N-Halogenamid oder N-Halogenimid in Schritt B2) ein N-Halogensuccinimid oder N-Halogenphthalimid, besonders bevorzugt N-Chlorsuccinimid, ist.

4. Verfahren zur Herstellung von Polysulfonsäure nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das polar-protische Lösungsmittel in Schritt B1) ausgewählt wird aus Wasser, Alkohol, Ethylenglykol oder Derivaten desselben, Ketonen oder Mischungen derselben.

5. Verfahren zur Herstellung von Polysulfonsäure nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt A1) das Alkalimetall M ausgewählt wird aus Lithium, Natrium und Kalium, und/oder R ausgewählt wird aus Benzyl, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und tert-Butyl.

6. Verfahren zur Herstellung von Polysulfonsäure nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel in Schritt A1) ausgewählt wird aus Alkalimetall, vorzugsweise Lithium, Natrium oder Kalium, und Erdalkalimetall, vorzugsweise Magnesium oder Calcium.

7. Verfahren zur Herstellung von Polysulfonsäure nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel in Schritt A1) polar-aprotisch ist, vorzugsweise N,N-Dialkylformamid oder N,N-Dialkylacetamid, wie N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Dimethylpropylenharnstoff.

8. Verfahren zur Herstellung von Polysulfonsäure nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das alkalische Reagenz in Schritt A2) ausgewählt wird aus Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden.

9. Verfahren zur Herstellung von Polysulfonsäure nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphor-Schwefel-Reagens in Schritt A2) ausgewählt wird aus Phosphorpentasulfid oder Reagentien, die wie Phosphorpentasulfid reagieren, wie das Lawessons-Reagenz [2,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-disulfid].

10. Verfahren zur Herstellung von Polysulfonsäure nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass A Aryl ist und eines oder mehrere der an den Aromaten gebundenen Wasserstoffatome durch ein bzw. mehrere Halogenatome ersetzt ist bzw. sind.

11. Verwendung einer, insbesondere nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellten, Polysulfonsäure zur Herstellung von, vorzugsweise homoleptischen, metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs), in denen metallische Knotenpunkte durch organische Linker zu einem porösen Gerüst verknüpft sind, wobei die Linker Polyanionen organische Polysulfonsäuren der in Anspruch 1 gezeigten allgemeinen Formel $A-(SO_3H)_n$ sind.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der metallische Knoten ausgewählt ist aus Metallionen, Metallclustern und Metalloxoclustern.

13. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall ausgewählt wird aus Übergangsmetallen der dritten, vierten und fünften Periode des Periodensystems, vorzugsweise Metallen der Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems, noch bevorzugter Cu(II), Zn(II), Ni(II) und Cd(II), wobei Lanthanidmetalle und Silber ausgenommen sind.

14. Homoleptische metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs), in denen metallische Knotenpunkte durch organische Linker zu einem porösen Gerüst verknüpft sind, wobei die Linker Polyanionen organischer Polysulfonsäuren der allgemeinen Formel $A-(SO_3H)_n$ sind.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

