

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Januar 2007 (18.01.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/006387 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07B 45/02 (2006.01) *C07D 213/06* (2006.01)
C07C 303/22 (2006.01) *C07D 233/54* (2006.01)
C07C 211/63 (2006.01) *C07D 295/02* (2006.01)
C07C 381/00 (2006.01) *C07F 9/54* (2006.01)

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/005741

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juni 2006 (14.06.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 032 836.9 14. Juli 2005 (14.07.2005) DE

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **IGNATYEV, Nikolai**
(Mykola) [UA/DE]; Prinzenstrasse 104, 47058 Duisburg
(DE). **WELZ-BIERMANN, Urs** [DE/DE]; Rebschulweg
8, 64646 Heppenheim (DE). **KUCHERYNA, Andriy**
[UA/DE]; Tiergartenstrasse 233, 42117 Wuppertal (DE).
WILLNER, Helge [DE/DE]; Foehrenkamp 3, 45481
Mülheim/Ruhr (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** ONIUM-ALKYLSULFONATE PRODUCTION METHOD

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ONIUM-ALKYLSULFONATEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing onium-alkylsulfonates by reacting an onium halogenide or carboxy-
late with a symmetrically substituted dialkyl sulphite or with an asymmetrically substituted dialkyl sulphite at temperatures ranging
from 50 to 170 °C.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Onium-Alkylsulfonaten durch Umsetzung eines
Onium-Halogenids oder -Carboxylats mit einem symmetrisch substituierten Dialkylsulfid oder mit einem unsymmetrisch substitu-
ierten Dialkylsulfid bei Temperaturen von 50 bis 170°C.

WO 2007/006387 A2

Verfahren zur Herstellung von Onium-Alkylsulfonaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Onium-Alkylsulfonaten durch Umsetzung eines Onium-Halogenids oder -
Carboxylats mit einem symmetrisch substituierten Dialkylsulfid oder mit
5 einem unsymmetrisch substituierten Dialkylsulfid bei Temperaturen von 50 bis 170°C sowie mit diesem Verfahren hergestellte Alkylsulfonate.

Eine große Anzahl von Onium-Salzen, beispielsweise Alkylsulfonate, sind
10 ionische Flüssigkeiten. Ionische Flüssigkeiten stellen durch Ihre Eigenschaften in der modernen Forschung eine wirksame Alternative zu traditionellen flüchtigen organischen Solventien für die organische Synthese dar. Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als neues Reaktionsmedium könnte weiterhin eine praktische Lösung sowohl für die
15 Lösungsmittel Emission als auch für Probleme in der Wiederaufbereitung von Katalysatoren sein.

Ionische Flüssigkeiten oder flüssige Salze sind ionische Spezies, die aus einem organischen Kation und einem in der Regel anorganischen Anion
20 bestehen. Sie enthalten keine neutralen Moleküle und weisen meistens Schmelzpunkte kleiner 373 K auf. Der Schmelzpunkt kann jedoch auch höher liegen, ohne die Anwendbarkeit der Salze auf allen Anwendungsgebieten zu beschränken. Beispiele für organische Kationen sind unter anderem Tetraalkylammonium, Tetraalkylphosphonium, N-Alkylpyridinium, 1,3-Dialkylimidazolium oder Trialkylsulfonium. Unter einer
25 Vielzahl von geeigneten Anionen sind beispielsweise BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , NO_3^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, AryISO_3^- , CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- oder Al_2Cl_7^- zu nennen.

30 Eine generelle Methode zur Herstellung von Onium-Alkylsulfonaten ist die Alkylierung einer organischen Base, beispielsweise einesamins, Phosphins, Guanidins oder einer heterocyclischen Base, mit Alkylestern

von Alkansulfonsäuren, auch bekannt durch die Veröffentlichung im Buch „Ionic Liquids in Synthesis“ von P. Wasserscheid und Tom Welton (Eds.), WILEY-VCH Verlag, 2003. Bei dieser Methode wird die Alkylgruppe der Estergruppe auf die organische Base unter Ausbildung des
5 entsprechenden Salzes transferiert. Die vorgenannte Methode hat den Nachteil, dass die Methylester von Alkansulfonsäuren in der Regel giftig sind und als Verunreinigungen in der ionischen Flüssigkeit verbleiben können. Darüber hinaus ist der Zugang zu entsprechenden Estern limitiert, das heißt es stehen nur wenige Vertreter dieser Substanzklasse in
10 ausreichender Menge zur Verfügung, die darüber hinaus auch relativ teuer sind. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist, dass ein Substituent des entstehenden Onium-Alkylsulfonats immer der entsprechenden Alkylgruppe des eingesetzten Alkylesters der Alkansulfonsäure entspricht. Die Herstellung von Onium-Alkylsulfonaten mit frei wählbaren Alkylgruppen im
15 Kation ist damit eingeschränkt, weil immer der Alkylrest der Estergruppe auf das Kation transferiert wird. Dies schränkt die Möglichkeiten der Synthese von ionischen Flüssigkeiten dieses Typs weiter ein.

20 WO 2003/074494 beschreibt ionische Flüssigkeiten auf der Basis von Sulfaten und Sulfonaten, nennt aber kein Verfahren zur Herstellung entsprechender Sulfonate.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war dementsprechend ein alternatives
25 Verfahren zur Herstellung von Onium-Alkylsulfonaten zur Verfügung zu stellen, welches zu Alkylsulfonaten mit frei wählbarem Substitutionsmuster bei Kation und Anion führt.

Die Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.
30 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Onium-Alkylsulfonaten durch Umsetzung eines Onium-Halogenids oder Onium-Carboxylats mit einem symmetrisch substituierten Dialkylsulfid oder mit einem unsymmetrisch substituierten Dialkylsulfid bei Temperaturen von

50 bis 170°C. Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei dieser Reaktion nicht nur ein Austausch des Halogenid- oder Carboxylat-Anions erfolgt, sondern darüber hinaus auch eine Isomerisierung der Sulfit-Einheit in eine Sulfonat-Einheit durch den Einfluß des Halogenids bzw. Carboxylats stattfindet. Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass keine Alkylgruppe des eingesetzten Sulfits auf das Kation übertragen wird und damit das Substitutionsmuster im Kation von der Wahl des Alkansulfonatanions unabhängig ist. Darüber hinaus sind die eingesetzten Dialkylsulfite weniger toxisch als die Alkylsulfatester. Als Nebenprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Alkylhalogenide oder Ester erhalten, die ihrerseits als wertvolle Reagenzien eingesetzt werden können. Die bei Verwendung von Onium-Halogeniden als Nebenprodukt entstehenden Alkylhalogenide sind darüber hinaus in der Regel Gase oder leicht flüchtige Verbindungen, die ohne großen prozesstechnischen Aufwand aus der Reaktionsmischung entfernt werden können.

Selbstverständlich ist der Einsatz sowohl von symmetrisch substituierten Dialkylsulfiten mit 1 bis 10 C-Atomen oder der Einsatz von unsymmetrisch substituierten Dialkylsulfiten mit 1 bis 10 C-Atomen oder noch höher alkylierten Edukten im erfindungsgemäßen Verfahren möglich.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Onium-Halogenide sind Ammoniumhalogenide, Phosphoniumhalogenide, Thiuroniumhalogenide, Guanidiniumhalogenide oder Halogenide mit heterocyclischem Kation, wobei die Halogenide aus der Gruppe Chloride, Bromide oder Iodide ausgewählt werden können. Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Phosphonium-, Thiuronium-, Guanidiniumhalogenide oder Halogenide mit heterocyclischem Kation eingesetzt. Neben den oben genannten Kationen sind darüber hinaus auch Uroniumiodide geeignet.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Onium-Carboxylate sind Ammoniumcarboxylate, Phosphoniumcarboxylate, Thiuroniumcarboxylate,

Guanidiniumcarboxylate oder Carboxylate mit heterocyclischem Kation, wobei die Carboxylate aus der Gruppe der Carbonate, Formiate, Acetate, Propylate oder Butylate ausgewählt werden können. Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Ammonium-, Phosphonium-,
5 Guanidiniumcarboxylate oder Carboxylate mit heterocyclischem Kation eingesetzt, insbesondere Ammonium-, Phosphonium-, Guanidiniumacetate oder Acetate mit heterocyclischem Kation.

10 Bevorzugt werden Onium-Halogenide in den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Die Onium-Halogenide oder –Carboxylate sind in der Regel kommerziell erhältlich oder können nach Syntheseverfahren hergestellt werden, wie sie aus der Literatur, z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden
15 der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart oder Richard C. Larock, Comprehensive Organic Transformations, 2nd Edition, Wiley-VCH, New York, 1999 bekannt sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

20 Ammonium- oder Phosphoniumhalogenide können beispielsweise durch die Formel (1) beschrieben werden,



wobei

25 X N, P

Hal Cl, Br oder I und

R jeweils unabhängig voneinander

H, wobei nicht alle Substituenten R gleichzeitig H sein dürfen,

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

30 geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen bedeutet,

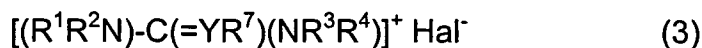
- geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann
5 bedeutet,
wobei ein oder mehrere R teilweise mit Cl, Br und/oder CN oder teilweise oder vollständig mit -F oder F und Cl, oder F und Br, oder F, Cl und Br substituiert sein können, wobei jedoch nicht alle vier oder drei R vollständig mit Halogenen substituiert sein dürfen,
10 und wobei ein oder zwei nicht benachbarte und nicht α - oder ω -ständige Kohlenstoffatome des R, durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)- oder -SO₂- ersetzt sein können.
- 15 Ausgeschlossen sind demnach Verbindungen der Formel (1), in denen alle vier oder drei Substituenten R vollständig mit Halogenen substituiert sind, beispielsweise Tris(trifluormethyl)methylammoniumchlorid, Tetra(trifluormethyl)ammoniumchlorid oder Tetra(nonafluorbutyl)phosphoniumchlorid.
- 20 Guanidiniumhalogenide können beispielsweise durch die Formel (2) beschrieben werden,
- $$[\text{C}(\text{NR}^1\text{R}^2)(\text{NR}^3\text{R}^4)(\text{NR}^5\text{R}^6)]^+ \text{Hal}^- \quad (2),$$
- wobei
25 Hal Cl, Br oder I und
R¹ bis R⁶ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder CN,
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder
30 mehreren Doppelbindungen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,

gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, bedeutet,

5 wobei ein oder mehrere der Substituenten R¹ bis R⁶ teilweise mit -NO₂, CN, Cl und/oder Br, teilweise oder vollständig mit F, oder F und Cl, oder F und Br oder F, Cl und Br substituiert sein können, wobei jedoch nicht alle Substituenten an einem N-Atom vollständig mit Halogenen substituiert sein dürfen,

10 wobei die Substituenten R¹ bis R⁶ paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und wobei ein oder zwei nicht benachbarte, nicht direkt am Heteroatom gebundene und nicht ω-ständige Kohlenstoffatome der Substituenten R¹ bis R⁶ durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)- oder -SO₂- ersetzt sein können.

15 Uronium- und Thiouroniumhalogenide können beispielsweise durch die Formel (3)



beschrieben werden,

20 wobei

Y O, S

Hal Br oder I, mit der Maßgabe, dass bei Y = O Hal = I ist, und

R¹ bis R⁴ und R⁷ jeweils unabhängig voneinander

25 Wasserstoff oder CN, wobei Wasserstoff für R⁷ ausgeschlossen wird,

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen,

geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,

geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,

30 gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, bedeutet,

wobei ein oder mehrere der Substituenten R¹ bis R⁴ und R⁷ teilweise oder vollständig mit F, Cl und/oder Br, insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit CN substituiert sein können, wobei jedoch nicht alle Substituenten an einem N-Atom vollständig mit Halogenen substituiert sein dürfen,

5

wobei die Substituenten R¹ bis und R⁷ paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und wobei ein oder zwei nicht benachbarte, nicht direkt am Heteroatom gebundene und nicht ω-ständige Kohlenstoffatome der Substituenten R¹ bis und R⁷ durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)- oder -SO₂- ersetzt sein können.

10

Halogenide mit heterocyclischem Kation können beispielsweise durch die Formel (4) beschrieben werden,

15

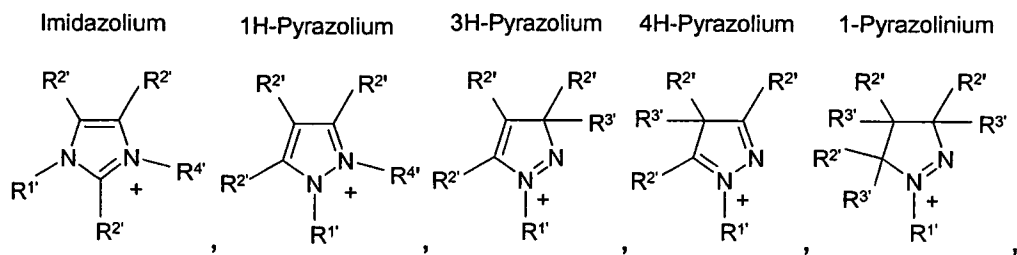


wobei

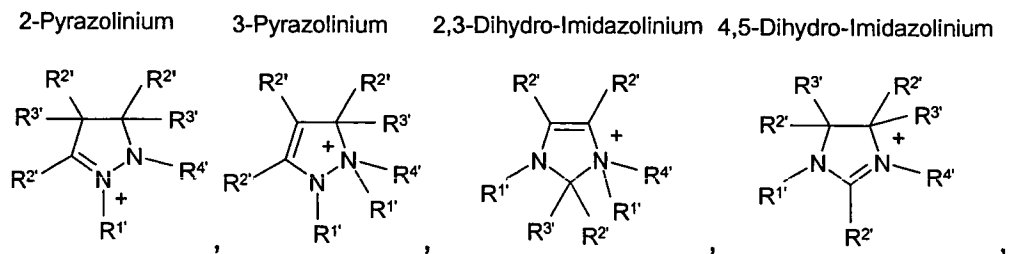
Hal Cl, Br oder I und

HetN⁺ ein heterocyclisches Kation, ausgewählt aus der Gruppe

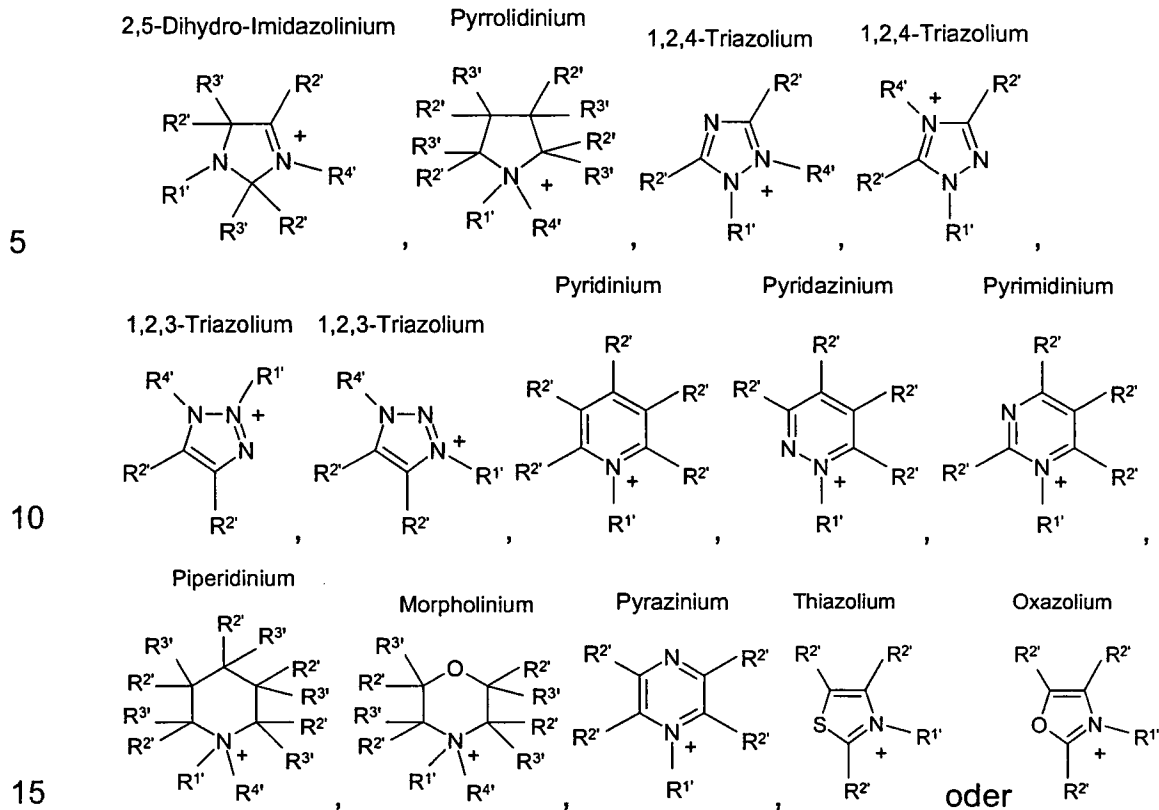
20



25



30



bedeutet, wobei die Substituenten
 $R^{1'}$ bis $R^{4'}$ jeweils unabhängig voneinander
 Wasserstoff oder CN,
 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
 20 geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder
 mehreren Doppelbindungen,
 geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder
 mehreren Dreifachbindungen,
 Dialkylamino mit Alkylgruppen mit 1-4 C-Atomen, welches jedoch nicht am
 25 Heteroatom des Heterocyclus gebunden vorliegt,
 gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-
 Atomen, das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann
 oder Aryl- C_1 - C_6 -alkyl bedeutet,
 wobei die Substituenten $R^{1'}$ und $R^{4'}$ teilweise oder vollständig mit F, Cl
 30 und/oder Br, insbesondere -F und/oder -Cl substituiert sein können, wobei
 jedoch nicht gleichzeitig $R^{1'}$ und $R^{4'}$ CN sind oder vollständig mit F oder
 anderen Halogenen substituiert sein dürfen,

wobei die Substituenten R² und R³ teilweise oder vollständig mit F, Cl und/oder Br, insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit NO₂ oder CN substituiert sein dürfen

5 und wobei ein oder zwei nicht benachbarte, nicht direkt am Heteroatom gebundene und nicht ω -ständige Kohlenstoffatome der Substituenten R^{1'} bis R^{4'}, durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)- oder -SO₂- ersetzt sein können.

10 Die C₁-C₂₀-Alkylgruppe ist beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, Propyl, Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, ferner auch Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl, 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl oder Tetradecyl. Gegebenenfalls fluorierte Alkylgruppen, beispielsweise Difluormethyl, Trifluormethyl, Tetrafluoroethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder
15 Nonafluorbutyl.

Ein geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei auch mehrere Doppelbindungen vorhanden sein können, ist beispielsweise Vinyl, Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobutenyl, sek.-Butenyl, ferner 4-Pentenyl,
20 iso-Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, -C₉H₁₇, -C₁₀H₁₉ bis -C₂₀H₃₉; vorzugsweise Vinyl, Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobutenyl, sek.-Butenyl, ferner bevorzugt ist 4-Pentenyl, iso-Pentenyl oder Hexenyl.

Ein geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei
25 auch mehrere Dreifachbindungen vorhanden sein können, ist beispielsweise Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, ferner 4-Pentinyl, 3-Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl, Octinyl, -C₉H₁₅, -C₁₀H₁₇ bis -C₂₀H₃₇, vorzugsweise Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, 4-Pentinyl, 3-Pentinyl oder Hexinyl.

30

Unter vollständig ungesättigtem Cycloalkyl werden im Sinne der vorliegenden Erfindung auch aromatische Substituenten verstanden.

- 5 Unsubstituierte gesättigte oder teilweise oder vollständig ungesättigte Cycloalkylgruppen mit 3-7 C-Atomen sind daher Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclopentenyl, Cyclopenta-1,3-dienyl, Cyclohexenyl, Cyclohexa-1,3-dienyl, Cyclohexa-1,4-dienyl, Phenyl, Cycloheptenyl, Cyclohepta-1,3-dienyl, Cyclohepta-1,4-dienyl oder Cyclohepta-1,5-dienyl, welche mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen substituiert sein können, wobei wiederum die Cycloalkylgruppe oder die mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen substituierte Cycloalkylgruppe auch mit F oder F und Cl
- 10 substituiert sein kann. Die Cycloalkylgruppen können jedoch ebenfalls durch weitere funktionelle Gruppen substituiert sein, beispielsweise durch CN, SO₂R', SO₂OR', SO₂NH₂, C(O)NH₂ oder C(O)OR'. R' hat dabei eine nachfolgend definierte Bedeutung.
- 15 Aryl-C₁-C₆-alkyl bedeutet beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl, Phenylpentyl oder Phenylhexyl, wobei sowohl der Phenylring als auch die Alkylkette, wie zuvor beschrieben teilweise oder vollständig mit -F, oder F und Cl substituiert sein können, besonders bevorzugt Benzyl oder Phenylpropyl. Der Phenylring oder auch die Alkylkette können
- 20 jedoch ebenfalls durch weitere funktionelle Gruppen substituiert sein, beispielsweise durch CN, SO₂R', SO₂OR', SO₂NH₂, C(O)NH₂ oder C(O)OR'.
- 25 R' bedeutet nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆ Alkyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl. In R' ist C₃- bis C₇-Cycloalkyl beispielweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.
- 30 In R' bedeutet substituiertes Phenyl, durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkenyl, NO₂, F, Cl, Br, I, C₁-C₆-Alkoxy, SCF₃, SO₂CF₃, SO₂CH₃, COOR'', SO₂X', SO₂NR''₂ oder SO₃R'' substituiertes Phenyl, wobei X' F, Cl oder Br und R'' ein nicht oder teilweise fluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl oder C₃- bis C₇-

Cycloalkyl wie für R' definiert bedeutet, beispielsweise, o-, m- oder p-Methylphenyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-Nitrophenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Ethoxyphenyl, o-, m-, p-

5 (Trifluormethyl)phenyl, o-, m-, p-(Trifluormethoxy)phenyl, o-, m-, p-(Trifluormethylsulfonyl)phenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Bromphenyl, o-, m- oder p-Iodphenyl, weiter bevorzugt 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Difluorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-

10 Dichlorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dibromphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethoxyphenyl, 5-Fluor-2-methylphenyl, 3,4,5-Trimethoxyphenyl oder 2,4,5-Trimethylphenyl.

In den Substituenten R, R¹ bis R⁷ oder R^{1'} bis R^{4'} können auch ein oder

15 zwei nicht benachbarte, nicht direkt am Heteroatom gebundene und nicht ω -ständige Kohlenstoffatome, durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)- -S-, -S(O)- oder -SO₂- ersetzt werden.

20 Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für derart modifizierte Substituenten R, R¹ bis R⁷ und R^{1'} bis R^{4'}:

-OCH₃, -OCH(CH₃)₂, -CH₂OCH₃, -CH₂-CH₂-O-CH₃, -C₂H₄OCH(CH₃)₂,
 -C₂H₄SC₂H₅, -C₂H₄SCH(CH₃)₂, -S(O)CH₃, -SO₂CH₃, -SO₂C₆H₅, -SO₂C₃H₇,
 -SO₂CH(CH₃)₂, -SO₂CH₂CF₃, -CH₂SO₂CH₃, -O-C₄H₈-O-C₄H₉, -CF₃, -C₂F₅,
 25 -C₃F₇, -C₄F₉, -CF₂CF₂H, -CF₂CHF₂, -CF₂CH(CF₃)₂, -C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅,
 -CHF₂, -CH₂CF₃, -C₂F₂H₃, -C₃FH₆, -CH₂C₃F₇, -CH₂C(O)OCH₃,
 -CH₂C(O)CH₃, -CH₂C₆H₅ oder -C(O)C₆H₅.

Die Substituenten R¹ bis R⁷ sind jeweils unabhängig voneinander bevorzugt

30 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen. Die Substituenten R¹ und R², R³ und R⁴ und R⁵ und R⁶ in Verbindungen der Formeln (2) und (3) können dabei gleich oder verschieden sein.

Besonders bevorzugt sind R^1 bis R^7 jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Phenyl oder Cyclohexyl, ganz besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder n-Butyl. Die Substituenten R und R^1 bis R^7 können jedoch ebenfalls
5 durch weitere funktionelle Gruppen substituiert sein, beispielsweise durch CN, SO_2R' , SO_2OR' , SO_2NH_2 , $SO_2NR'_2$, $C(O)NH_2$, $C(O)NR'_2$ oder $C(O)OR'$. R' hat dabei eine zuvor definierte Bedeutung.

Als Substituenten $R^{1'}$ bis $R^{4'}$ von Verbindungen der Formel (4) kommen
10 erfindungsgemäß dabei neben Wasserstoff bevorzugt in Frage: CN, C_1 - bis C_{20} -, insbesondere C_1 - bis C_{12} -Alkylgruppen, und gesättigte oder ungesättigte, d.h. auch aromatische, C_3 - bis C_7 -Cycloalkylgruppen, die mit C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen substituiert sein können, insbesondere Phenyl oder Aryl- C_1 - C_6 -alkyl.

15 Die Substituenten $R^{1'}$ und $R^{4'}$ sind jeweils unabhängig voneinander insbesondere bevorzugt CN, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Propyl, Butyl, sek.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Cyclohexyl, Phenyl, Phenylpropyl oder Benzyl. Sie sind ganz besonders bevorzugt Methyl, CN, Ethyl, n-Butyl oder
20 Hexyl. In Pyrrolidinium- oder Piperidinium-Verbindungen sind die beiden Substituenten $R^{1'}$ und $R^{4'}$ bevorzugt unterschiedlich.

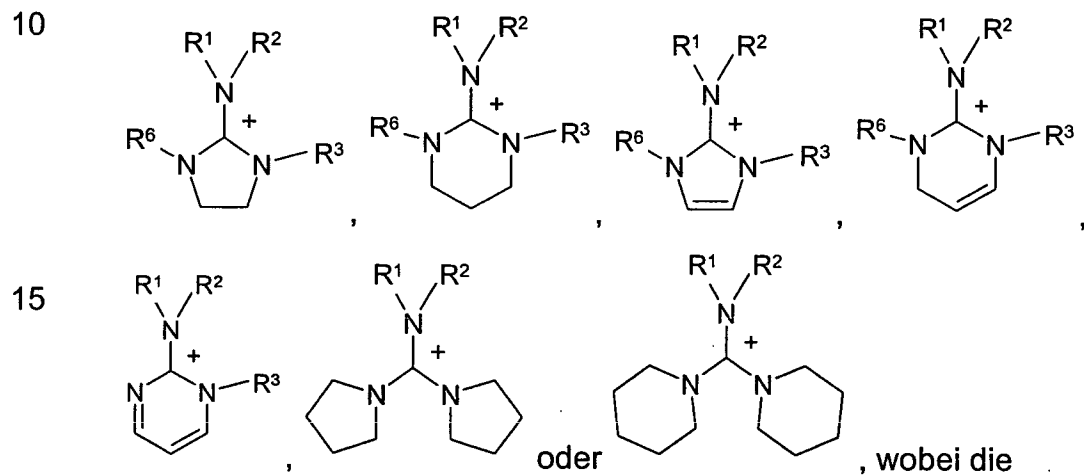
Der Substituent $R^{2'}$ oder $R^{3'}$ ist jeweils unabhängig voneinander insbesondere Wasserstoff, Dimethylamino, Diethylamino, Methyl, Ethyl,
25 Isopropyl, Propyl, Butyl, sek.-Butyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl. Besonders bevorzugt ist $R^{2'}$ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Propyl, Butyl, sek.-Butyl oder Dimethylamino. Ganz besonders bevorzugt sind $R^{2'}$ und $R^{3'}$ Wasserstoff.

30 In einer Ausführungsform sind die Alkylgruppen als Substituenten R und R^1 bis R^6 sowie $R^{1'}$ und $R^{4'}$ der heterocyclischen Kationen der Formel (4) unterschiedlich von der Alkylgruppe des Anions im Onium-Alkylsulfonat.

Das erfindungsgemäß hergestellte Onium-Alkylsulfonat kann jedoch auch Alkylgruppen im Kation haben, die zu der Alkylgruppe im Anion gleich sind, die jedoch erfindungsgemäß nicht durch Alkylierung eingeführt wurden.

5 Bis zu vier Substituenten des Guanidinium-Kations $[C(NR^1R^2)(NR^3R^4)(NR^5R^6)]^+$ können auch paarweise derart verbunden sein, dass mono-, bi- oder polycyclische Kationen entstehen.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für solche Guanidinium-Kationen:



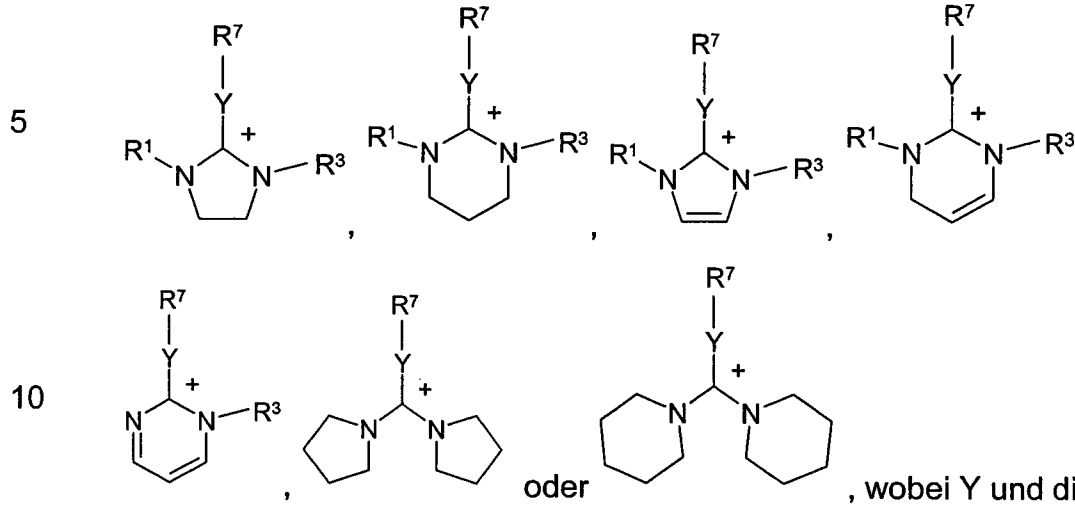
20 Substituenten R^1 bis R^3 und R^6 eine zuvor angegebene oder besonders bevorzugte Bedeutung haben können.

Gegebenenfalls können die Carbocyclen oder Heterocyclen der zuvor angegebenen Guanidinium-Kationen noch durch C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_1 - bis C_6 -Alkenyl, NO_2 , F, Cl, Br, I, C_1 - C_6 -Alkoxy, SCF_3 , SO_2CF_3 , SO_2CH_3 , CN, $COOR''$, $SO_2NR''_2$, SO_2X' oder SO_3R'' substituiert sein, wobei X' F, Cl oder

25 Br und R'' ein nicht oder teilweise fluoriertes C_1 - bis C_6 -Alkyl oder C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl wie für R' definiert bedeutet oder durch substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl substituiert sein.

30 Bis zu vier Substituenten des Uroniums- oder Thiouroniumkations $[(R^1R^2N)-C(=YR^7)(NR^3R^4)]^+$ können auch paarweise derart verbunden sein, dass mono-, bi- oder polycyclische Kationen entstehen.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für solche Kationen im folgenden angegeben:



wobei Y und die Substituenten R¹, R³ und R⁷ eine zuvor angegebene oder besonders bevorzugte Bedeutung haben können.

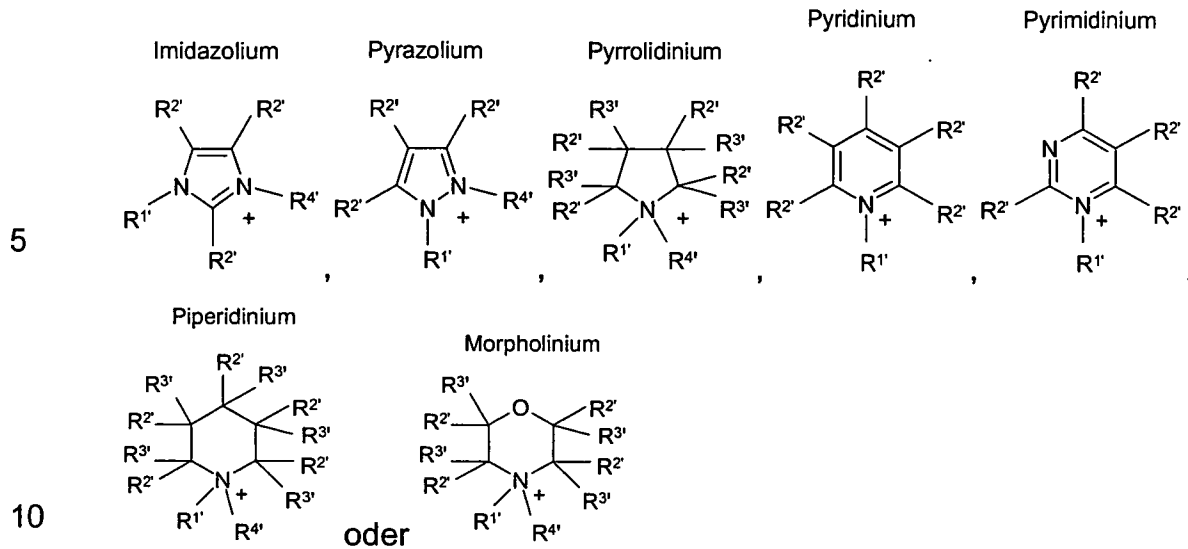
15 Gegebenenfalls können die Carbocyclen oder Heterocyclen der zuvor angegebenen Uronium- oder Thiouronium-Kationen noch durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkenyl, NO₂, F, Cl, Br, I, C₁-C₆-Alkoxy, SCF₃, SO₂CF₃, SO₂CH₃, COOR'', SO₂NR''₂, SO₂X' oder SO₃R'' substituiert sein, wobei X' F, Cl oder Br und R'' ein nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl oder C₃- bis C₇-Cycloalkyl wie für R' definiert bedeutet oder durch

20 substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl substituiert sein.

Die Substituenten R¹ bis R⁴ können jedoch ebenfalls durch weitere funktionelle Gruppen substituiert sein, beispielsweise durch CN, SO₂R', SO₂OR' oder COOR'. R' hat dabei eine zuvor definierte Bedeutung.

25

HetN⁺ der Formel (4) ist bevorzugt



wobei die Substituenten R^1 bis R^4 jeweils unabhängig voneinander eine zuvor beschriebene Bedeutung haben.

15 $HetN^+$ ist besonders bevorzugt Imidazolium, Pyrrolidinium oder Pyridinium, wie zuvor definiert, wobei die Substituenten R^1 bis R^4 jeweils unabhängig voneinander eine zuvor beschriebene Bedeutung haben.

20 In den genannten Formeln (1) bis (4) kann erfindungsgemäß Hal durch Carboxylate ersetzt sein, wie vorab definiert. Die Wahl des Anions schränkt die Auswahl des Kations nicht ein.

25 Als symmetrisch substituiertes Dialkylsulfid in den erfindungsgemäßen Verfahren wird bevorzugt ein Dialkylsulfid mit einer geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1-10 C-Atomen, bevorzugt mit 1-4 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 1-2 C-Atomen eingesetzt. Vorzugsweise ist die Alkylgruppe eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, Propyl, Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl. Bevorzugt ist die Alkylgruppe Methyl oder Ethyl.

30 Beispiele für symmetrisch substituierte Dialkylsulfite sind Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-(n-propyl)sulfid, Di-(iso-propyl)sulfid, Di-(n-butyl)sulfid oder

Di-(sek-butyl)sulfit. Vorzugsweise wird Dimethylsulfit oder Diethylsulfit eingesetzt.

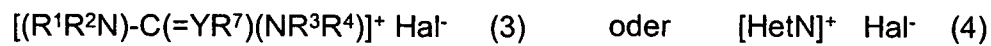
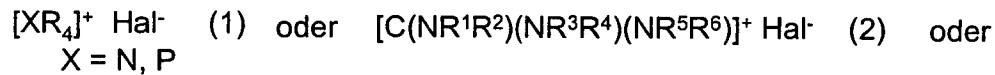
Die eingesetzten symmetrischen Dialkylsulfite sind in der Regel
5 kommerziell erhältlich oder können nach Syntheseverfahren hergestellt werden, wie sie aus der Literatur, z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart oder Richard C. Larock, Comprehensive Organic Transformations, 2nd Edition, Wiley-VCH, New York, 1999, oder aus dem Artikel von W. Voss
10 und E. Blanke, Justus Liebigs Ann. Chem., 485 (1931), S. 258-279 bekannt sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Als unsymmetrisch substituiertes Dialkylsulfit wird bevorzugt ein Dialkylsulfit
15 mit einer geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen und einer Methyl- oder Ethylgruppe als zweite Alkylgruppe, bevorzugt mit einer Alkylgruppe mit 3-8 C-Atomen, eingesetzt. Beispiele für unsymmetrisch substituierte Dialkylsulfite sind Methyl-propylsulfit, Methyl-butylsulfit, Ethyl-butylsulfit, Methyl-pentylsulfit, Ethyl-pentylsulfit, Methyl-
20 hexylsulfit, Ethyl-hexylsulfit, Methyl-heptylsulfit, Ethyl-heptylsulfit, Methyl-octylsulfit oder Ethyl-octylsulfit.

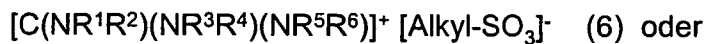
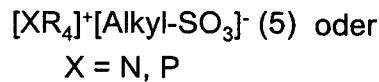
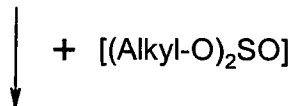
Die eingesetzten unsymmetrischen Dialkylsulfite können nach
Syntheseverfahren hergestellt werden, wie sie aus der Literatur, z.B. in den
25 Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart oder Richard C. Larock, Comprehensive Organic Transformations, 2nd Edition, Wiley-VCH, New York, 1999, oder aus dem Artikel von W. Voss und E. Blanke, Justus Liebigs Ann. Chem., 485 (1931), S. 258-279, oder von V.M. Pavlov, J. Gen. Chem. USSR (Eng. Transl.), 41 (1971), S. 2559-2561 bekannt sind. Dabei kann man auch von
30 an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Ein allgemeines Schema fasst das erfindungsgemäße Verfahren zusammen, wobei der Pfeil bei der entstehenden Alkylhalogenverbindung ein Symbol für die Flüchtigkeit der Verbindung darstellt:

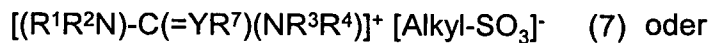
5



10



15



Die Substituenten R, R¹ bis R⁷ und HetN⁺ der Verbindungen der Formeln (1) bis (8) entsprechen den Bedeutungen, wie zuvor beschrieben.

20

Die Reaktion mit Dialkylsulfiten wird bei Temperaturen zwischen 50 und 170°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 60 und 130°C durchgeführt, und besonders bevorzugt bei Temperaturen zwischen 100 und 120°C. Dabei entsprechen die Temperaturen ab 50°C der Temperatur der Heizquelle, beispielsweise des Ölbad. Die Auswahl der optimalen Reaktionstemperatur hängt dabei von der Höhe des Überschusses des Dialkylsulfits und von der Art des Halogenids und des eingesetzten Dialkylsulfits ab. Iodide sind reaktiver als Chloride und generell sind höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten bei Dialkylsulfiten mit längeren Alkylketten nötig.

30

Es wird kein Lösungsmittel benötigt. Es können jedoch auch Lösungsmittel eingesetzt werden, beispielsweise Dimethoxyethan, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Propionitril, Dichlormethan oder Gemische untereinander.

5

Die Umsetzung wird mit einem Überschuss oder äquimolarer Menge an Dialkylsulfid durchgeführt, vorzugsweise mit einem Überschuss an Dialkylsulfid.

10

Alternativ lassen sich Oniumsalze mit Alkylsulfonat-Anionen durch direkte Alkylierung organischer Basen mit Dialkylsulfiden herstellen. Die Alkylierung von Anilin, Dimethylanilin und Pyridin mit Dimethylsulfid unter Bildung der entsprechenden Methylsulfonate ist im Artikel von W. Voss und E. Blanke, Justus Liebigs Ann. Chem., 485 (1931), S. 258-279 beschrieben. Der

15 Nachteil dieser Methode liegt in der Bildung von Onium-Verbindungen, die sowohl im Kation als auch im Anion die gleiche Alkylgruppe aufweisen und damit die mögliche Vielfalt der Substitutionsmuster beschränken. Darüber hinaus bildet sich bei dieser Reaktion giftiges Schwefeldioxid in äquimolaren Mengen.

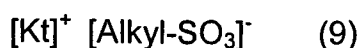
20

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Onium-Alkylsulfonate, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Einige der Verbindungen sind bekannt. Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Zugang zu diesen Verbindungen vereinfacht und damit die Möglichkeit der Nutzung dieser Verbindungen

25 vergrößert.

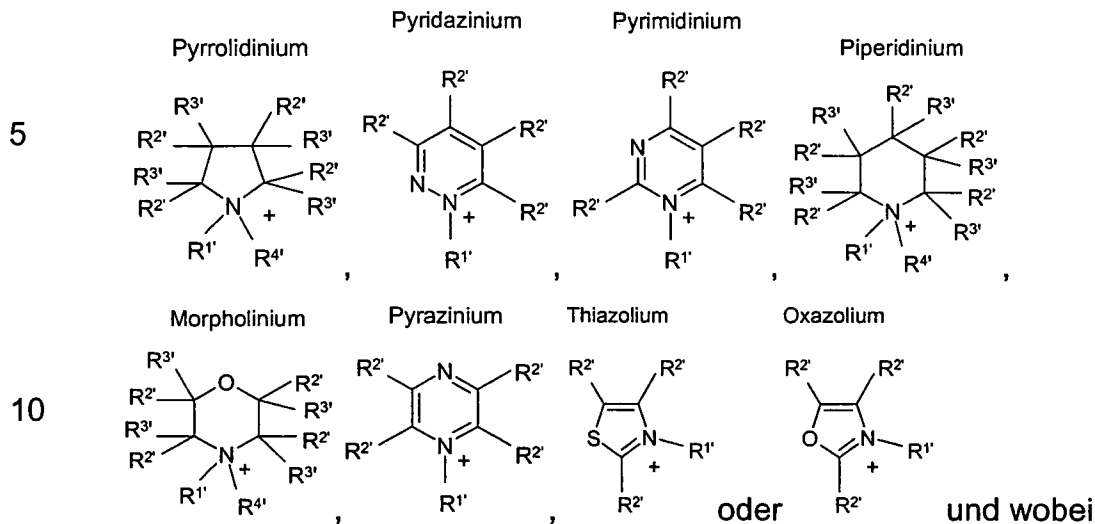
Darüber hinaus sind Onium-Alkylsulfonate der Formel (9), erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung

30



wobei

Kt $[(R^1R^2N)-C(=SR^7)(NR^3R^4)]$ oder [HetN] bedeutet, wobei [HetN] ausgewählt ist aus der Gruppe aus



Alkyl geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1-10 C-Atomen, bevorzugt mit 1-8 C-Atomen, bedeutet wobei die Alkylgruppen teilweise oder vollständig mit F, Cl und/oder Br, insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit NO₂ oder CN substituiert sein dürfen und wobei ein oder zwei nicht benachbarte, nicht direkt am Heteroatom gebundene und nicht ω-ständige Kohlenstoffatome der Alkylgruppen durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)- oder -SO₂- ersetzt sein können und wobei R¹ bis R⁷ und R^{1'} bis R^{4'} die zuvor genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, dass bei [HetN] als Kation Kt, Alkyl nicht Trifluormethyl bedeutet. Verbindungen dieses Typs sind bislang nicht näher beschrieben bzw. charakterisiert.

25 Es versteht sich für den Fachmann von selbst, dass alle vorab genannten Substituenten wie beispielsweise H, N, O, Cl, F durch die entsprechenden Isotope ersetzt sein können.

30 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (9) als Lösungsmittel, Lösungsmittelzusatz, Wärmeträger, Phasentransfer-Katalysator, als Extraktionsmittel, als Additiv, als oberflächenaktive

Substanz, als Elektrolyt in galvanischen Zellen, als Modifier oder als Weichmacher ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

5 Im Falle des Einsatzes als Lösungsmittel oder Lösungsmittelzusatzes eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen in jeder dem Fachmann bekannten Art von Reaktion, z.B. Übergangsmetall-, Enzym-, oder mit anderen Biokatalysatoren katalysierte Reaktionen, wie z.B. Hydroformilierungsreaktionen, Oligomerisierungsreaktionen, C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen, z.B. die Heck-Kupplung, aber auch
10 Veresterungen, Isomerisierungsreaktionen oder Reaktionen zur Amidbindungsknüpfung.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die
15 bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

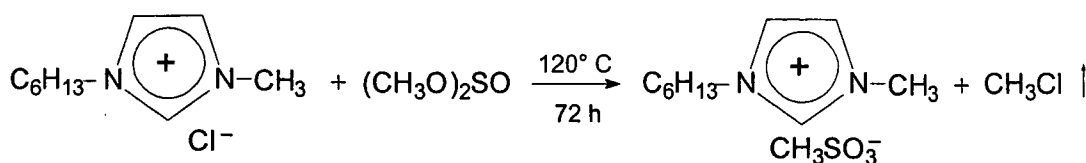
Die NMR-Spektren wurden an Lösungen in deuterierten Lösungsmitteln bei
20 20°C an einem Bruker ARX 400 Spektrometer mit einem 5 mm Breitbandkopf $^1\text{H}/\text{BB}$ mit Deuterium Lock gemessen, falls nicht in den Beispielen angegeben. Die Messfrequenzen der verschiedenen Kerne sind: ^1H : 400,13 MHz und ^{31}P : 161,98 MHz. Die Methode der Referenzierung wird bei jedem Spektrum bzw. bei jedem Datensatz separat angegeben.

25

Beispiele:

Beispiel 1: 1-Hexyl-3-methylimidazoliummethansulfonat

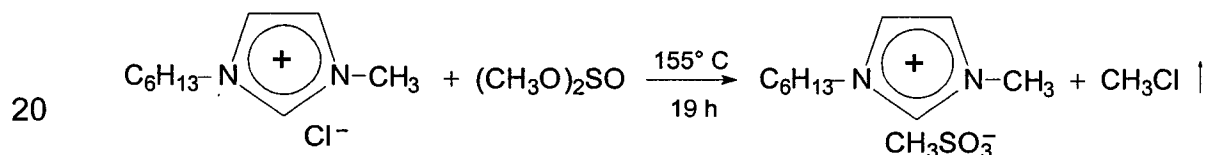
30



Eine Mischung aus 10.84 g (53.5 mmol) 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid und 11.21 g (101.8 mmol) Dimethylsulfit wird bei 120°C (Temperatur des Ölbad) für 72 Stunden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) im geschlossenen Reaktionsgefäß mit Druckventil für 1–1,5 bar Überdruck gerührt. Das Ende der Reaktion wird durch NMR-Messung bestimmt. Das Produkt wird im Vakuum bei 13.3 Pa und 120°C (Temperatur des Ölbad) innerhalb von 5 Stunden abgepumpt. Man erhält 14.0 g flüssigen 1-Hexyl-3-methylimidazoliummethansulfonats. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Produkt wird mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

¹H NMR (Referenz: TMS; Lösungsmittel: CD₃CN), ppm: 0.86 m (CH₃); 1.28 m (3CH₂); 1.81 m (CH₂); 2.44 s (CH₃); 3.84 s (CH₃); 4.13 t (CH₂); 7.39 d,d (CH); 7.42 d,d (CH); 8.81 br. s. (CH); ³J_{H,H} = 7.1 Hz; J_{H,H} = 1.5 Hz.

Beispiel 2: 1-Hexyl-3-methylimidazoliummethansulfonat

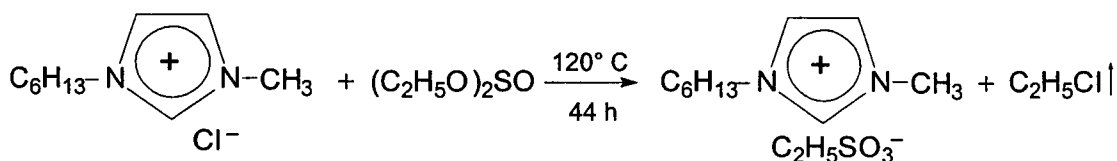


Eine Mischung aus 8.43 g (41.6 mmol) 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid und 4.58 g (41.6 mmol) Dimethylsulfit wird bei 155°C (Temperatur des Ölbad) für 19 Stunden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) in einer 50 ml Rundflasche mit Rückkühler gerührt. Das Ende der Reaktion wird durch NMR-Messung bestimmt. Das Produkt wird im Vakuum bei 13.3 Pa und 100°C (Temperatur des Ölbad) innerhalb von 2 Stunden abgepumpt. Man erhält 10.0 g flüssigen 1-Hexyl-3-methylimidazoliummethansulfonats. Die Ausbeute beträgt 91.7 %. Das Produkt wird mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

^1H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD_3CN), ppm: 0.84 m (CH_3); 1.26 m (3CH_2); 1.80 m (CH_2); 2.45 s (CH_3); 3.86 s (CH_3); 4.17 t (CH_2); 7.48 m (CH); 7.50 m (CH); 9.30 br. s. (CH); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz.

5

Beispiel 3: 1-Hexyl-3-methylimidazoliummethansulfonat



10

Eine Mischung aus 11.84 g (58.4 mmol) 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid und 12.11 g (87.6 mmol) Diethylsulfit wird bei 120°C (Temperatur des Ölbades) für 44 Stunden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) im geschlossenem Reaktionsgefäß mit Druckventil für 1–1.5 bar Überdruck gerührt. Das Ende der Reaktion wird durch NMR-Messung bestimmt. Das Produkt wird im Vakuum bei 13.3 Pa und 120°C (Temperatur des Ölbades) innerhalb von 3 Stunden abgepumpt. Man erhält 16.1 g flüssigen 1-Hexyl-3-methylimidazoliummethansulfonats. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Produkt wird mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

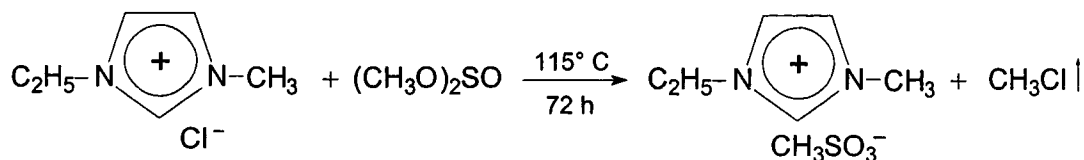
15

20

^1H NMR (Referenz: TMS; Lösungsmittel: CD_3CN), ppm: 0.87 m (CH_3); 1.17 t (CH_3); 1.29 m (3CH_2); 1.82 m (CH_2); 2.59 q (CH_2); 3.87 s (CH_3); 4.17 t (CH_2); 7.44 m (CH); 7.47 m (CH); 9.11 br. s. (CH); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz; $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz.

25

Beispiel 4: 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethansulfonat



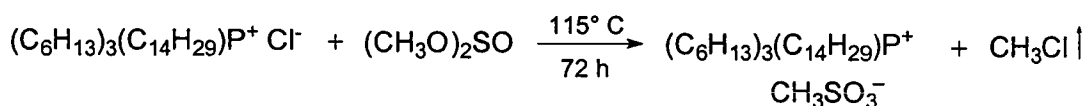
30

Eine Mischung aus 10.64 g (72.6 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid und 14.39 g (130.7 mmol) Dimethylsulfit wird bei $110\text{--}115^\circ\text{C}$ (Temperatur

des Ölbades) für 72 Stunden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) im geschlossenen Reaktionsgefäß mit Druckventil für 1–1.5 bar Überdruck gerührt. Das Ende der Reaktion wird durch NMR-Messung bestimmt. Das Produkt wird im Vakuum bei 13.3 Pa und 115°C (Temperatur des Ölbades) innerhalb von 5 Stunden abgepumpt. Man erhält 14.78 g flüssigen 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethansulfonats. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Der restliche Chlorid-Gehalt beträgt weniger als 5 ppm. Das Produkt wird mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

¹H NMR (Referenz: TMS; Lösungsmittel: CD₃CN), ppm: 1.41 t (CH₃); 2.44 s (CH₃); 3.85 s (CH₃); 4.19 q (CH₂); 7.51 d,d (CH); 7.57 d,d (CH); 9.26 br. s. (CH); ³J_{H,H} = 7.4 Hz ; J_{H,H} = 1.5 Hz.

15 Beispiel 5: Trihexyl-tetradecyl-phosphoniummethansulfonat



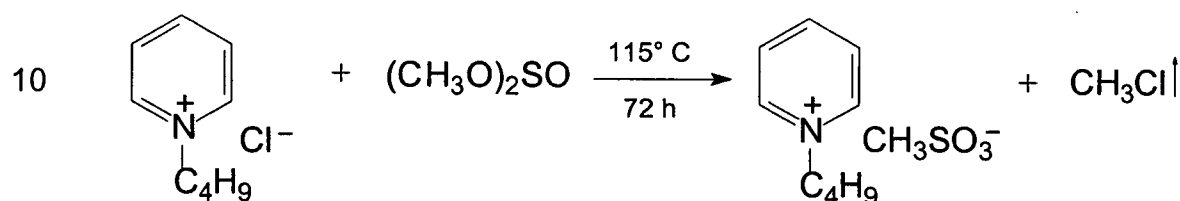
Eine Mischung aus 6.42 g (12.36 mmol) Trihexyl-tetradecyl-phosphoniumchlorid und 4.28 g (38.86 mmol) Dimethylsulfit wird bei 110–115°C (Temperatur des Ölbades) für 72 Stunden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) im geschlossenen Reaktionsgefäß mit Druckventil für 1–1.5 bar Überdruck gerührt. Das Ende der Reaktion wird durch NMR-Messung bestimmt. Das Produkt wird im Vakuum bei 13.3 Pa und 115°C (Temperatur des Ölbades) innerhalb von 5 Stunden abgepumpt. Man erhält 7.06 g flüssigen Trihexyl-tetradecyl-phosphoniummethansulfonats. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Der restliche Chlorid-Gehalt beträgt weniger als 5 ppm. Das Produkt wird mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

30

^1H NMR (Referenz: TMS; Lösungsmittel: CD_3CN), ppm: 0.84-0.92 m (4 CH_3), 1.24-1.36 m (16 CH_2), 1.36-1.56 m (8 CH_2), 2.04-2.15 m (4 CH_2); 2.44 s (CH_3).

5 ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 - external; Lösungsmittel: CD_3CN), ppm: 33.3

Beispiel 6: 1-Butylpyridiniummethansulfonat



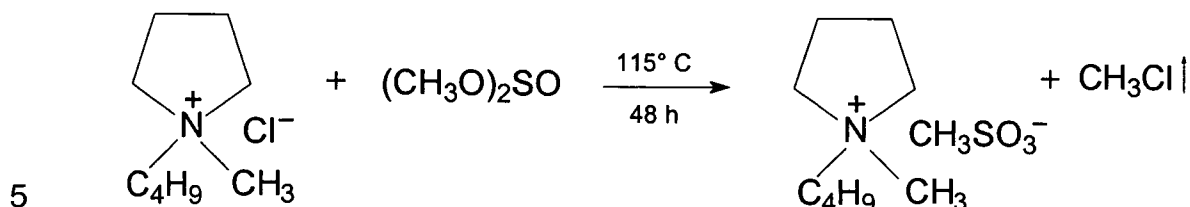
Eine Mischung aus 11.88 g (69.2 mmol) 1-Butylpyridiniumchlorid und 13.69 g (124.3 mmol) Dimethylsulfit wird bei 110-115°C (Temperatur des Ölbades) für 72 Stunden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) im geschlossenen Reaktionsgefäß mit Druckventile für 1–1.5 bar Überdruck gerührt. Das Ende der Reaktion wird durch NMR-Messung bestimmt. Das Produkt wird im Vakuum bei 13.3 Pa und 115°C (Temperatur des Ölbades) innerhalb von 5 Stunden abgepumpt. Man erhält 15.51 g 1-Butylpyridinium-methansulfonat als Feststoff. Der Schmelzpunkt beträgt 91-92°C. Die Ausbeute beträgt 96.9%. Der restliche Chlorid-Gehalt beträgt weniger als 5 ppm. Das Produkt wird mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

25 ^1H NMR (Referenz: TMS; Lösungsmittel: CD_3CN), ppm: 0.93 t (CH_3); 1.36 m (CH_2); 1.93 m (CH_2); 2.43 s (CH_3); 4.59 t (CH_2); 8.04 m (2CH); 8.50 t (CH); 8.90 d (2CH); $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz; $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz; $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz; $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz.

Elementaranalyse: gefunden, % : C 51.74; H 7.34; N 6.07; S 13.92; berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$, %: C 51.93; H 7.41; N 6.06; S 13.86.

30

Beispiel 7: 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniummethansulfonat

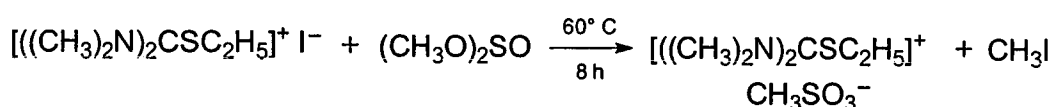


Eine Mischung aus 11.20 g (63.0 mmol) 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumchlorid und 13.0 g (118.0 mmol) Dimethylsulfit wird bei 110-115°C (Temperatur des Ölbad) für 48 Stunden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) im geschlossenen Reaktionsgefäß mit Druckventil für 1–1.5 bar Überdruck gerührt. Das Ende der Reaktion wird durch NMR-Messung bestimmt. Das Produkt wird im Vakuum bei 13.3 Pa und 115°C (Temperatur des Ölbad) innerhalb von 5 Stunden abgepumpt. Man erhält 14.9 g 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniummethansulfonat als Feststoff. Der Schmelzpunkt beträgt 59-60°C. Der restliche Chlorid-Gehalt beträgt weniger als 5 ppm. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Produkt wird mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

¹H NMR (Referenz: TMS; Lösungsmittel: CD₃CN), ppm: 0.94 t (CH₃); 1.36 m (CH₂); 1.70 m (CH₂); 2.13 m (2CH₂); 2.40 s (CH₃); 2.97 s (CH₃); 3.29 m (CH₂); 3.45 m (2CH₂); ³J_{H,H} = 7.4 Hz.

Elementaranalyse: gefunden, %: C 50.29; H 9.97; N 5.90; S 13.52; berechnet für C₁₀H₂₃NO₃S, %: C 50.60; H 9.77; N 5.90; S 13.51.

25 Beispiel 8: N,N,N',N' –Tetramethyl-S-ethyl-thiuroniummethansulfonat



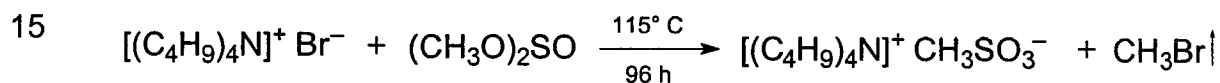
Eine Mischung aus 2.72 g (9.44 mmol) N,N,N',N' –Tetramethyl-S-ethyl-thiuroniumiodid und 1.04 g (9.44 mmol) Dimethylsulfit wird bei 60°C (Temperatur des Ölbad) für 8 Stunden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) im geschlossenen Reaktionsgefäß gerührt. Das Ende der Reaktion wird durch NMR-Messung bestimmt. Das Produkt wird im

Vakuum bei 13.3 Pa und 60°C (Temperatur des Ölbad) innerhalb von 1 Stunde abgepumpt. Man erhält 2.39 g N,N,N',N' –Tetramethyl-S-ethylthiouroniummethansulfonat als Feststoff. Der Schmelzpunkt beträgt 75-76°C. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Produkt wird mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

¹H NMR (Referenz: TMS; Lösungsmittel: CD₃CN), ppm: 1.29 t (CH₃); 2.39 s (CH₃); 3.01 q (CH₂); 3.23 s (4CH₃); ³J_{H,H} = 7.5 Hz.

Elementaranalyse: gefunden, %: C 36.95; H 7.92; N 10.78; berechnet für C₈H₂₀N₂O₃S₂, %: C 37.48; H 7.86; N 10.93.

Beispiel 9: Tetrabutylammoniummethansulfonat



Eine Mischung aus 12.94 g (40.14 mmol) Tetrabutylammoniumbromid und 5.15 g (46.76 mmol) Dimethylsulfit wird bei 110-115°C (Temperatur des Ölbad) für 96 Stunden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) im geschlossenen Reaktionsgefäß mit Druckventil für 1–1,5 bar Überdruck gerührt. Das Ende der Reaktion wird durch NMR-Messung bestimmt. Das Produkt wird im Vakuum bei 13.3 Pa und 115°C (Temperatur des Ölbad) innerhalb von 5 Stunden abgepumpt. Man erhält 13.53 g Tetrabutylammoniummethansulfonat als Feststoff. Der Schmelzpunkt beträgt 83-84°C. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Der restliche Bromidgehalt beträgt weniger als 5 ppm. Das Produkt wird mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

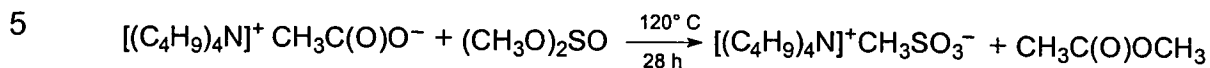
¹H NMR (Referenz: TMS; Lösungsmittel: CD₃CN), ppm: 0.95 t (CH₃); 1.34 t,q (CH₂); 1.60 m (CH₂); 2.39 s (CH₃); 3.11 m (CH₂); ³J_{H,H} = 7.4 Hz.

30

Elementaranalyse: gefunden, %: C 60.47; H 11.90; N 4.18; S 9.60;

berechnet für $C_{17}H_{39}NO_3S$, %: C 60.49; H 11.65; N 4.15; S 9.50.

Beispiel 10: Tetrabutylammoniummethansulfonat



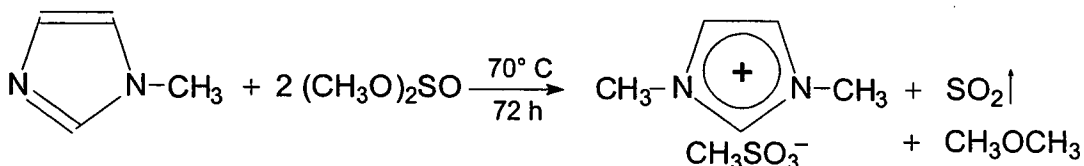
Eine Mischung aus 0.56 g (1.86 mmol) Tetrabutylammoniumacetat und 0.41 g (3.72 mmol) Dimethylsulfit wird bei 120 (Temperatur des Ölbades) für 28 Stunden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) im geschlossenen Reaktionsgefäß gerührt. Das Ende der Reaktion wird durch NMR-Messung
10 bestimmt. Das Produkt wird im Vakuum bei 13.3 Pa und 70°C (Temperatur des Ölbades) innerhalb von 2 Stunden abgepumpt. Man erhält 0.61 g Tetrabutylammoniummethansulfonat als Feststoff. Der Schmelzpunkt beträgt 84-85°C. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Produkt wird
15 mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

15

1H NMR (Referenz: TMS; Lösungsmittel: CD_3CN), ppm: 0.95 t (CH_3); 1.34 t,q (CH_2); 1.60 m (CH_2); 2.42 s (CH_3); 3.11 m (CH_2); $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz.

20

Beispiel 11: 1,3-Dimethylimidazoliummethansulfonat



25 Eine Mischung aus 6.64 g (80.9 mmol) N-Methylimidazol und 14.39 g (161.7 mmol) Dimethylsulfit wird bei 70°C (Temperatur des Ölbades) für 72 Stunden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) in einer 100 ml Rundflasche mit Rückkühler gerührt. Das Ende der Reaktion wird durch NMR-Messung
30 bestimmt. Das Produkt wird im Vakuum bei 13.3 Pa und 80°C (Temperatur des Ölbades) innerhalb von 2 Stunden abgepumpt. Man erhält 15.22 g 1,3-Dimethylimidazoliummethansulfonats als Feststoff. Der Schmelzpunkt

beträgt 72-73°C. Die Ausbeute ist 98 %. Das Produkt wird mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

5 ^1H NMR (Referenz: TMS; Lösungsmittel: CD_3CN), ppm: 2.44 s (CH_3); 3.84 s (2CH_3); 7.45 d (2CH) ; 9.12 br. s. (CH); $^4\text{J}_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz.

Elementaranalyse: gefunden, %: C 37.27; H 6.35; N 14.76; S 16.40;
berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$, %: C 37.49; H 6.29; N 14.57; S 16.68.

10

15

20

25

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Onium-Alkylsulfonaten durch Umsetzung eines Onium-Halogenids oder –Carboxylats mit einem symmetrisch substituierten Dialkylsulfid oder mit einem unsymmetrisch substituierten Dialkylsulfid bei Temperaturen von 50 bis 170°C.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mit einem symmetrisch substituierten Dialkylsulfid, wobei die Alkylgruppe 1 bis 10 C-Atome haben kann, erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mit einem unsymmetrisch substituierten Dialkylsulfid, wobei eine Alkylgruppe 1 bis 10 C-Atome haben kann und die zweite Alkylgruppe Methyl oder Ethyl bedeutet, erfolgt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogenid ein Ammoniumhalogenid, Phosphoniumhalogenid, Thiuroniumhalogenid, Guanidiniumhalogenid oder Halogenid mit heterocyclischem Kation ist, wobei die Halogenide aus der Gruppe Chloride, Bromide oder Iodide ausgewählt werden können oder ein Uroniumiodid ist.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Carboxylat ein Ammoniumacetat, Phosphoniumacetat, ein Guanidiniumacetat oder ein Acetat mit einem heterocyclischem Kation ist.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogenid der Formel (1) entspricht,



wobei

X N, P

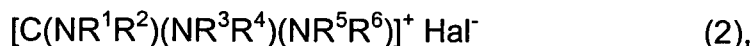
Hal Cl, Br oder I und

R jeweils unabhängig voneinander

H, wobei nicht alle Substituenten R gleichzeitig H sein dürfen,

- 5 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer
oder mehreren Doppelbindungen bedeutet,
geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und einer
oder mehreren Dreifachbindungen,
10 gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-
Atomen, das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann
bedeutet,
wobei ein oder mehrere R teilweise mit Cl, Br und/oder CN oder teilweise
oder vollständig mit -F oder F und Cl, oder F und Br, oder F, Cl und Br
15 substituiert sein können, wobei jedoch nicht alle vier oder drei R
vollständig mit Halogenen substituiert sein dürfen,
und wobei ein oder zwei nicht benachbarte und nicht α - oder ω -ständige
Kohlenstoffatome des R, durch Atome und/oder Atomgruppierungen
ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)- oder -SO₂- ersetzt
20 sein können.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, dass das Halogenid der Formel (2) entspricht,



25 wobei

Hal Cl, Br oder I und

R¹ bis R⁶ jeweils unabhängig voneinander

Wasserstoff oder CN,

- geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen,
30 geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer
oder mehreren Doppelbindungen,

geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,
 gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann,
 5 bedeutet,
 wobei ein oder mehrere der Substituenten R¹ bis R⁶ teilweise mit -NO₂, CN, Cl und/oder Br, teilweise oder vollständig mit F, oder F und Cl, oder F und Br oder F, Cl und Br substituiert sein können, wobei jedoch nicht alle Substituenten an einem N-Atom vollständig mit Halogenen
 10 substituiert sein dürfen,
 wobei die Substituenten R¹ bis R⁶ paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und
 wobei ein oder zwei nicht benachbarte, nicht direkt am Heteroatom gebundene und nicht ω-ständige Kohlenstoffatome der Substituenten R¹
 15 bis R⁶ durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)- oder -SO₂- ersetzt sein können.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogenid der Formel (3) entspricht,
 20
$$[(R^1R^2N)-C(=YR^7)(NR^3R^4)]^+ Hal^- \quad (3)$$
 beschrieben werden,
 wobei
 Y O, S
 Hal Br oder I, mit der Maßgabe, dass bei Y = O Hal = I ist, und
 25 R¹ bis R⁴ und R⁷ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder CN, wobei Wasserstoff für R⁷ ausgeschlossen wird,
 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen,
 geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,
 30 geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,

gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, bedeutet,

5 wobei ein oder mehrere der Substituenten R¹ bis R⁴ und R⁷ teilweise oder vollständig mit F, Cl und/oder Br, insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit CN substituiert sein können, wobei jedoch nicht alle Substituenten an einem N-Atom vollständig mit Halogenen substituiert sein dürfen,

10 wobei die Substituenten R¹ bis und R⁷ paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und wobei ein oder zwei nicht benachbarte, nicht direkt am Heteroatom gebundene und nicht ω-ständige Kohlenstoffatome der Substituenten R¹ bis und R⁷ durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)- oder -SO₂- ersetzt sein können.

15

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogenid der Formel (4) entspricht,

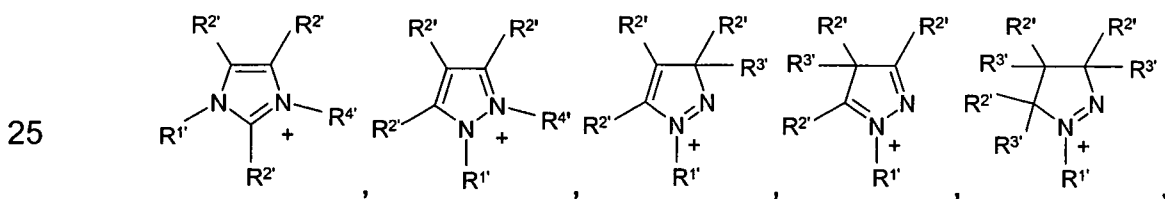


wobei

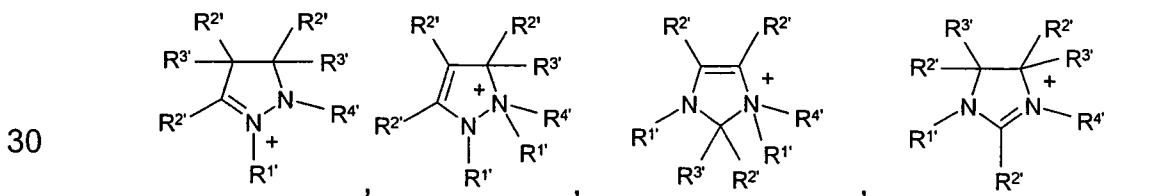
20 Hal Cl, Br oder I und

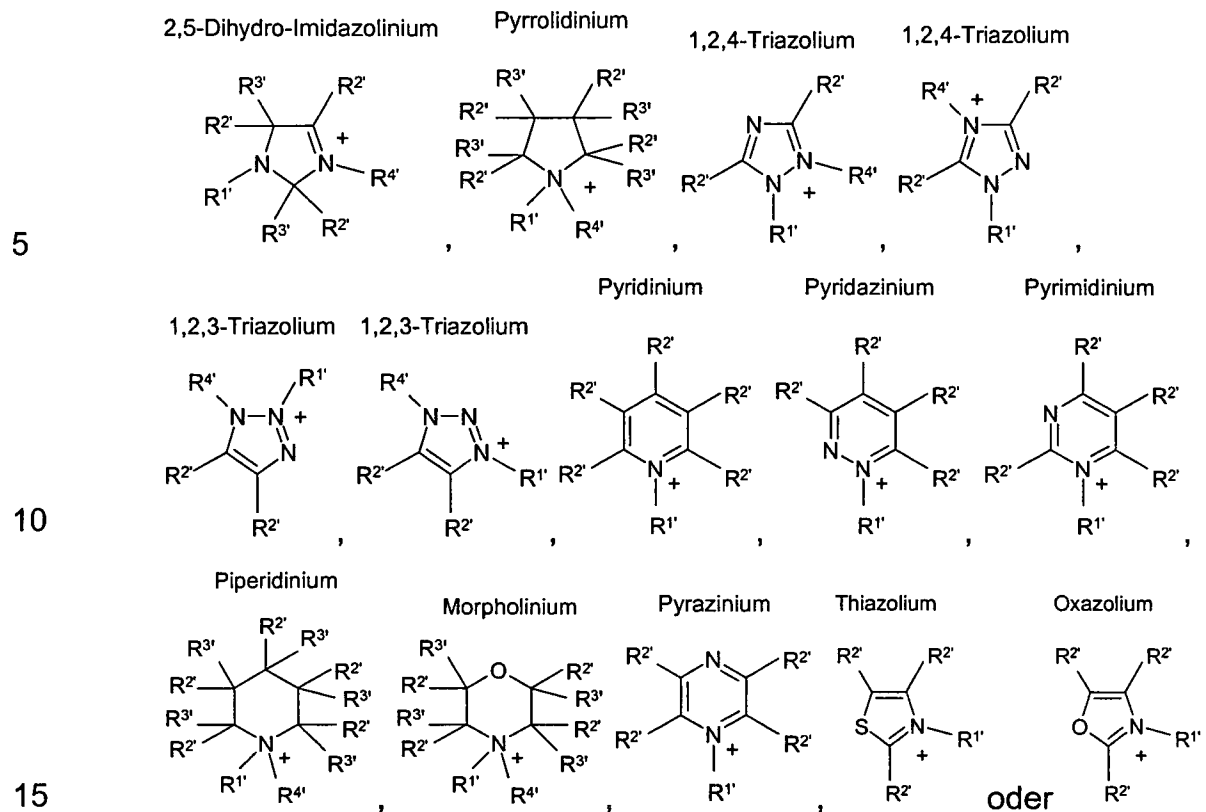
HetN⁺ ein heterocyclisches Kation, ausgewählt aus der Gruppe

Imidazolium 1H-Pyrazolium 3H-Pyrazolium 4H-Pyrazolium 1-Pyrazolinium



2-Pyrazolinium 3-Pyrazolinium 2,3-Dihydro-Imidazolium 4,5-Dihydro-Imidazolium





bedeutet, wobei die Substituenten

$R^{1'}$ bis $R^{4'}$ jeweils unabhängig voneinander

Wasserstoff oder CN,

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

20 geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,

geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,

25 Dialkylamino mit Alkylgruppen mit 1-4 C-Atomen, welches jedoch nicht am Heteroatom des Heterocyclus gebunden vorliegt,

gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann oder Aryl- C_1 - C_6 -alkyl bedeutet,

30 wobei die Substituenten $R^{1'}$ und $R^{4'}$ teilweise oder vollständig mit F, Cl und/oder Br, insbesondere -F und/oder -Cl substituiert sein können,

wobei jedoch nicht gleichzeitig $R^{1'}$ und $R^{4'}$ CN sind oder vollständig mit F oder anderen Halogenen substituiert sein dürfen,

wobei die Substituenten R^{2'} und R^{3'} teilweise oder vollständig mit F, Cl und/oder Br, insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit NO₂ oder CN substituiert sein dürfen

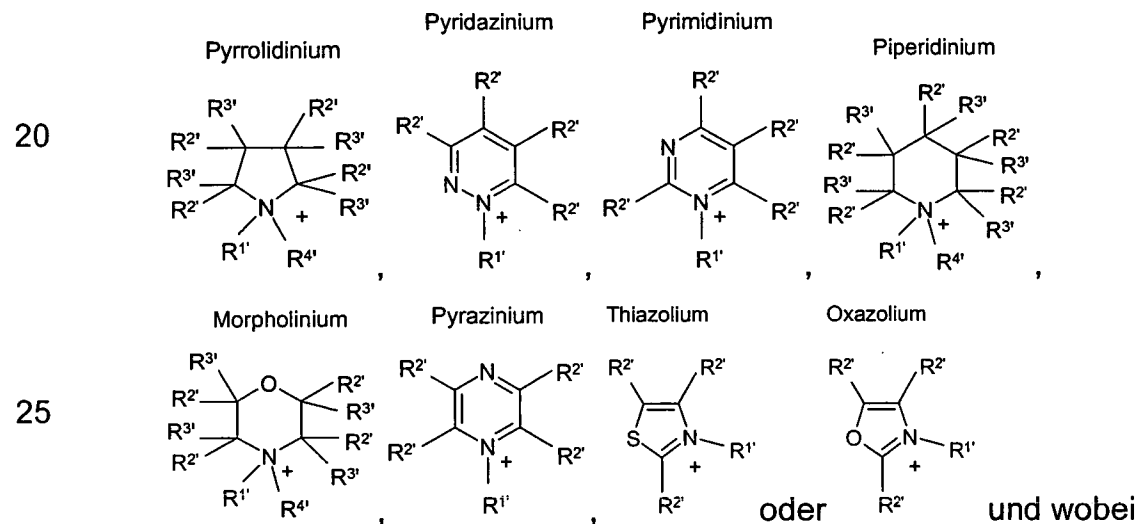
5 und wobei ein oder zwei nicht benachbarte, nicht direkt am Heteroatom gebundene und nicht ω-ständige Kohlenstoffatome der Substituenten R^{1'} bis R^{4'}, durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)- oder -SO₂- ersetzt sein können.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion des Halogenids mit dem Dialkylsulfid ohne Lösungsmittel durchgeführt wird.

11. Onium-Alkylsulfonate der Formel (9), erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1



wobei Kt $[(\text{R}^1\text{R}^2\text{N})-\text{C}(=\text{SR}^7)(\text{NR}^3\text{R}^4)]$ oder [HetN] bedeutet, wobei [HetN] ausgewählt ist aus der Gruppe aus



Alkyl geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1-10 C-Atomen, bevorzugt mit 1-8 C-Atomen, bedeutet wobei die Alkylgruppen teilweise oder vollständig mit F, Cl und/oder Br, insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit NO₂ oder CN substituiert sein dürfen und wobei ein oder zwei nicht benachbarte, nicht direkt am Heteroatom gebundene und

30

nicht ω -ständige Kohlenstoffatome der Alkylgruppen durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)- oder -SO₂- ersetzt sein können und wobei R¹ bis R⁷ und R^{1'} bis R^{4'} die in Anspruch 8 oder 9 genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, dass bei [HetN] als Kation Kt, Alkyl nicht Trifluormethyl bedeutet.

12. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 11 als Lösungsmittel, Lösungsmittelzusatz, Wärmeträger, Phasentransfer-Katalysator, als Extraktionsmittel, als Additiv, als oberflächenaktive Substanz, als Elektrolyt in galvanischen Zellen, als Modifier oder als Weichmacher.

15

20

25

30