

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1012169

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1012169

22 Ingediend: 27.05.1999

51 Int.Cl.⁷

C07B37/12, B01J31/00, C01B35/12,
C01B25/455

30 Voorrang:
29.05.1998 FR 9806790

41 Ingeschreven:
30.11.1999

47 Dagtekening:
30.11.1999

45 Uitgegeven:
01.02.2000 I.E. 2000/02

73 Octrooihouder(s):
Institut Francals du Petrole te Rueil-Malmaison,
Frankrijk (FR).

72 Uitvinder(s):
Hélène Olivier te Rueil Malmaison (FR)
Frédéric Favre te Parijs (FR)

74 Gemachtigde:
Drs. F. Barendregt c.s. te 2280 GE Rijswijk.

54 Verbeterde werkwijze voor de bereiding van een gesmolten zout.

57 Werkwijze ter bereiding van een ionogene verbinding Q^+A^- , die vloeibaar is bij minstens 150 °C, die wordt gekenmerkt doordat men een trialkyloxonium van het anion laat reageren met een amine in een koolstof-oplosmiddel. De ionogene verbinding kan als oplosmiddel in talrijke katalytische reacties worden toegepast, zoals de hydrogenering, hydroformylering, isomerisatie van de dubbele binding van alkenen.

Korte aanduiding: Verbeterde werkwijze voor de bereiding van een gesmolten zout.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van een ionogene verbinding Q^+A^- , die vloeibaar is bij lage temperatuur, door reactie van een trialkyloxonium van het anion en van een amine, in een koolwaterstofoplosmiddel, en de toepassing daarvan.

De genoemde verbinding maakt deel uit van de niet-waterige ionogene media, ook gesmolten zouten genoemd, die organische/anorganische zouten met de algemene formule Q^+A^- zijn, waarbij Q^+ een quaternair ammonium voorstelt en A^- een anion voorstelt, waarvan bekend is, dat het niet-coördinerend is en een vloeibaar zout kan vormen bij lage temperatuur zoals bij voorkeur de anionen tetrafluorboraten, hexafluorfosfaten, hexafluorantimonaten, hexafluorarsenaten en tetrachlooraluminaten. De quaternaire ammoniumverbindingen zijn bij voorkeur imidazolium en pyridinium zoals bijvoorbeeld 1-methyl-3-butyli-
midazolium, 1-ethyl-3-butyliimidazolium of N-butyropyridinium. Deze media kunnen als oplosmiddelen in katalytische reacties worden toegepast.

Verschillende werkwijzen voor de bereiding van deze zouten zijn bekend. In J. Chem. Comm. 965 (1992) bijvoorbeeld beschrijft Wilkes een synthesesmethode uitgaande van zilverzouten van anionen zoals de acetaten, de tetrafluorboraten, de nitraten, de sulfaten en 1-ethyl-3-methyl-imidazoliumchloride in een water-methanolmengsel als oplosmiddel. Het zilverchloride wordt gefiltreerd na de reactie en het oplosmiddel onder vacuum verdampt.

Overigens is in het octrooischrift WO 96/18459 een meer economische werkwijze beschreven door reactie van de loodzouten van de acetaat-, fluorboraat-, nitraat- en sulfaatanionen met de chloriden van pyridinium, imidazolium en fosfonium in hetzelfde water-methanoloplosmiddel.

Voor toepassing als oplosmiddel voor de Diels-Alder-reacties en de met overgangsmetaalionen gekatalyseerde reacties, zoals de hydrogenering, hydroformylering, isomerisatie van de dubbele binding van alkenen, kan echter de aanwezigheid van resterende chloride-ionen of van sporen water in de gesmol-

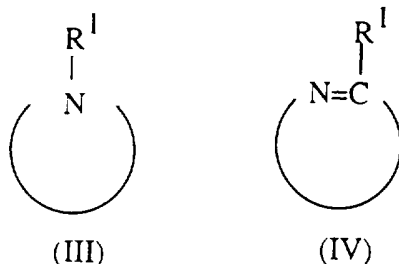
ten zouten een nadelig effect bezitten op de katalytische werkzaamheid van het systeem. Een middel dat gewoonlijk wordt toegepast om praktisch alle chloride-ionen te verwijderen is het toepassen van opeenvolgende wasbeurten met water van het
5 zout, wanneer dit niet mengbaar is met water.

De eerder beschreven bereidingsmethoden bezitten het nadeel, dat zij leiden tot ionogene milieus waaruit het moeilijk is om de sporen van niet-omgezette chloride-ionen enerzijds en sporen water anderzijds te verwijderen. Dit is in het
10 bijzonder het geval voor de zouten die mengbaar zijn met water zoals de tetrafluorboraatzouten zoals die van 1-methyl-3-butylimidazoliumtetrafluorboraat, waarvoor het niet omgezette dialkylimidazoliumchloride niet kan worden verwijderd door wassen met water.

15 Men heeft nu gevonden dat men in deze processen deze vloeibare zouten kan toepassen bij lage temperatuur, dat wil zeggen onder 150°C , bijvoorbeeld onder 120°C , en met voordeel onder 90°C , en bij voorkeur ten hoogste 85°C , en ten hoogste 50°C , die zijn gesynthetiseerd in afwezigheid van vrij chlori-
20 de-ion door het trialkyloxonium van het anion te laten reageren met een amine in een koolwaterstofoplosmiddel. Het is voordelig om de reactie te laten plaatsvinden in afwezigheid van water of in aanwezigheid van kleine hoeveelheden water, dat bijvoorbeeld is meegevoerd met het oplosmiddel.

25 Een ander voordeel van de onderhavige uitvinding is, dat het enige nevenproduct, dat wordt gevormd tijdens de bereiding een vluchtige ether is die gemakkelijk kan worden gescheiden van het zout door verdampen onder vacuum.

De aminen volgens de uitvinding beantwoorden bij voorkeur
30 aan de algemene formules $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ (I) of aan de algemene formules $\text{R}^1\text{N}=\text{CR}^2\text{R}^3$ (II) waarin R^1 , R^2 , R^3 , die al dan niet gelijk zijn, waterstof voorstellen met uitzondering van ammoniak en bij voorkeur een enkele substituent waterstof kan voorstellen, of hydrocarbylgroepen met 1 tot 12 koolstofatomen, bijvoorbeeld al
35 dan niet verzadigde alkylgroepen, cycloalkyl- of aromatische groepen, aryl- of aralkylgroepen, die 1 tot 12 koolstofatomen bevatten. De aminen kunnen eveneens stikstof bevattende heterocyclische derivaten zijn die 1, 2 of 3 stikstofatomen bevatten met de algemene formules (III) en (IV):



waarin de ringen bestaan uit 4 tot 10 atomen, bij voorkeur 5 tot 6 atomen, waarbij R^1 is zoals eerder is omschreven. De aminen kunnen eveneens de formule:



bezitten, waarin R^1 , R^2 , die al dan niet gelijk zijn, zijn zoals eerder is omschreven en R^4 een alkyleen- of fenyleenrest voorstelt. Van de R^1 , R^2 groepen kunnen worden genoemd de methyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl-, butyl-, secundaire butyl-, tertiaire butyl-, amyl-, methyleen-, ethylideen-, fenyl- of benzylgroepen; R^4 kan een methyleen-, ethyleen-, propyleen- of fenyleengroep zijn.

Het amine wordt bij voorkeur gekozen uit de groep die bestaat uit pyridine, 1-methylimidazool, 1-ethylpyrazool, 1-ethylimidazool, 1-butyylimidazool, 1,2-dimethylimidazool.

De trialkyloxoniumgroepen van het anion worden gekozen uit de groep, bestaande uit trimethyloxonium en triethyloxonium van het anion.

Het volgens de uitvinding toegepaste koolwaterstofoplosmiddel zal bij voorkeur niet mengbaar zijn met het gevormde ionogene milieu. Met voordeel past men een polair oplosmiddel toe. Het bevat geen of weinig water. Als voorbeeld kunnen worden genoemd 1,2-dichloorethaan, dichloormethaan, 1,1,1-trichloorethaan, acetonitril.

De temperatuur waarbij men de reactie laat plaatsvinden zal liggen tussen 50°C en 200°C , met voordeel is de temperatuur lager dan 150°C en met voordeel lager dan 90°C en zal lager blijven dan de ontledingstemperatuur van de reagentiën.

De molaire verhouding tussen het trialkyloxonium van het anion en het amine zal liggen tussen 0,5 en 3 en bij voorkeur tussen 0,9 en 2.

De volgende voorbeelden lichten de uitvinding toe zonder de omvang daarvan te beperken:

Voorbeeld 1: Bereiding van het tetrafluorboraatzout van 1-methyl-3-ethylimidazolium

In een glazen kolf van 250 ml bracht men onder stikstofatmosfeer 22,3 ml N-methylimidazool en 120 ml 1,2-dichloorethaan. In kleine porties werd vervolgens 53,2 g triethyloxoniumtetrafluorboraat toegevoegd. Men nam een lichte verwarming van het reactiemedium waar, dat vervolgens tot terugvloeiing van het oplosmiddel gedurende 1 uur en 30 minuten werd gebracht. Het gevormde gesmolten zout was kleurloos, niet mengbaar en dichter dan het 1,2-dichloorethaan. Het werd door eenvoudig decanteren gescheiden en afgezogen onder vacuum met behulp van een schoepenpomp.

Voorbeeld 2: Bereiding van het hexafluorfosfaatzout van 1-butyl-3-ethylimidazolium

In een glazen kolf van 50 ml bracht men onder stikstofatmosfeer 1,1 ml N-butylimidazool. Vervolgens werd 2,08 g triethyloxoniumhexafluorfosfaat opgelost in 5 ml 1,2-dichloorethaan toegevoegd. Men roerde het mengsel 4 uren bij kamertemperatuur. Het oplosmiddel dampte men onder vacuum van een schoepenpomp af. Men verkreeg een kleurloze vloeistof.

Voorbeeld 3: Bereiding van het tetrafluorboraatzout van 1,3-dimethylimidazolium

Men ging te werk zoals in voorbeeld 2. Aan 2,1 ml (2,16 g) N-methylimidazool in 5 ml 1,2-dichloorethaan werd 3,9 g trimethyloxoniumtetrafluorboraat, gesuspendeerd in 20 ml 1,2-dichloorethaan, toegevoegd. Men roerde het mengsel 4 uren bij kamertemperatuur. Er ontstond een zout (onderste fase) dat niet mengbaar was met het oplosmiddel, dat werd afgescheiden door decanteren. Men dampte het resterende oplosmiddel af onder vacuum van een schoepenpomp. Men verkreeg een kleurloze vloeistof.

Voorbeeld 4: Bereiding van het tetrafluorboraatzout van 1-methyl-3-butylimidazolium

Men ging te werk zoals in voorbeeld 2. Aan 2,7 ml N-butylimidazool in 10 ml 1,2-dichloorethaan werd 3 g trimethyloxoniumtetrafluorboraat, gesuspendeerd in 10 ml 1,2-dichloorethaan, toegevoegd. Men roerde het mengsel 4 uren bij kamertemperatuur. Men dampte het resterende oplosmiddel af onder vacuum van een schoepenpomp. Men verkreeg een kleurloze vloeistof.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze waarbij worden toegepast de Diels-Alder-reacties of de reacties die worden gekatalyseerd door overgangsmetalen en waarbij een ionogeen, niet waterig oplosmiddel wordt toegepast met formule Q^+A^- , dat vloeibaar is beneden 150°C , waarbij de verbinding Q^+A^- is bereid door een trialkyl-oxonium van het anion te laten reageren met een amine in een koolwaterstofoplosmiddel.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het anion A^- wordt gekozen uit de groep, bestaande uit het tetrafluorboraat, hexafluorfosfaat en hexafluorantimonaat, hexafluorarsenaat en tetrachlooraluminaat.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij de ionogene verbinding vloeibaar is bij een temperatuur die lager is dan 120°C .

4. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij de ionogene verbinding vloeibaar is bij een temperatuur die lager is dan 90°C .

5. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij de ionogene verbinding vloeibaar is bij een temperatuur die lager is dan 50°C .

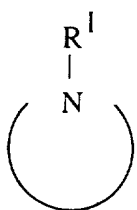
6. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, waarbij het amine de formule



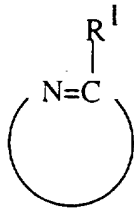
(II) $\text{R}^1\text{N}=\text{CR}^2\text{R}^3$

bezit, waarin R^1 , R^2 , R^3 , die al dan niet gelijk zijn, waterstof voorstellen met uitzondering van ammoniak en bij voorkeur een enkele substituent waterstof kan voorstellen, of hydrocarbylresten die 1 tot 12 koolstofatomen bezitten.

7. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 1 tot 5, waarbij het amine een stikstof bevattend heterocyclisch derivaat is, dat 1, 2 of 3 stikstofatomen bezit met de algemene formules:



(III)



(IV)

waarin de ringen bestaan uit 4 tot 10 atomen, bij voorkeur 5 tot 6 atomen, waarbij R^1 hydrocarbylgroepen voorstelt, die 1 tot 12 koolstofatomen bezitten of waterstof.

8. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 1 tot 5, waarbij het amine eveneens de formule:



10 bezit, waarin R^1 , R^2 , die al dan niet gelijk zijn, hydrocarbylgroepen met 1 tot 12 koolstofatomen of waterstof voorstellen en bij voorkeur een enkele substituent waterstof kan voorstellen en R^4 een alkyleen- of fenyleengroep voorstelt.

15 9. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, waarbij R^1 , R^2 , R^3 worden gekozen uit al dan niet verzadigde alkylgroepen, cycloalkyl- of aromatische groepen, aryl- of aralkylgroepen, die 1 tot 12 koolstofatomen omvatten.

10. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, waarbij R^1 , R^2 , R^3 worden gekozen uit de methyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl-, butyl-, secundaire butyl-, tertiaire butyl-, amyl-, methyleen-, ethylideen-, fenyl- of benzylgroepen.

11. Werkwijze volgens conclusie 8, waarbij R^4 wordt gekozen uit de methyleen-, ethyleen-, propyleen- of fenyleengroepen.

25 12. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, waarbij het amine wordt gekozen uit de groep, bestaande uit pyridine, imidazool, pyrazool, 4-methylpyrazool, 1-methylpyrazool, 1-methylimidazool, 1,2-dimethylimidazool, 1-ethylimidazool, butylimidazool.

30 13. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, waarbij het koolwaterstofoplosmiddel niet-mengbaar is met de gevormde ionogene verbinding.

14. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, waarbij het koolwaterstofoplosmiddel wordt gekozen uit de 35 groep, bestaande uit 1,2-dichloorethaan, 1,1,1-trichloorethaan, dichloormethaan en acetonitril.

15. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, waarbij het trialkyloxonium van het anion wordt gekozen uit de groep, bestaande uit triethyloxonium van het anion en 40 trimethyloxonium van het anion.

16. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies voor de hydrogenering, hydroformylering, isomerisatie van de dubbele binding van alkenen.

RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Van belang zijnde literatuur			
Categorie *	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	International Patent Classification (IPC)
A	Reagents for Organic Synthesis, Fieser and Fieser Deel 1, blz. 1210-1212, 1967 * reacties van triethyloxonium fluoroborate met stikstofhoudende verbindingen *	1, 2, 12, 15	C07B37/12 B01J31/00 C01B35/12 C01B25/455
A	US-A-5.731.101 (F.G. Sherif e.a.; AkzoNobel) 24 maart 1998 * geheel *	1 - 5	Onderzochte gebieden van de techniek, gedefinieerd volgens IPC 6
A	US-A-5.104.804 (Y. Chauvin e.a.; Inst. Francais du Petrole) 14 april 1992 * geheel *	1 - 5	
A	CHEMTECH sept 1995, blz.25-30 (Y. Chauvin en H. Olivier) Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents * geheel *	1 - 5, 13, 16	
P, A	US-A-5.892.124 (H. Olivier en A. Hirschauer; Inst. Francais du Petrole) 6 april 1999 * geheel *	1- 16	Computerbestanden epodoc paj wpi
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op:			* Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad
Omvang van het onderzoek: volledig			
Onderzochte conclusies:			
Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen:			
Datum waarop het onderzoek werd voltooid: 7 september 1999		Vooronderzoeker: M. van Leijen	



Categorie van de vermelde literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
- P: literatuur gepubliceerd tussen voorrrangs- en indieningsdatum
- T: niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
- E: colliderende octrooiaanvraag
- D: in de aanvraag genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octrooifamilie; corresponderende literatuur

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE
STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR.1012169**

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooigeschriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau 21 september 1999

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooi- geschrift		datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
US5731101	A	1998-03-24		
			WO9803454 A	1998-01-29
			US5824832 A	1998-10-20
US5104804	A	1992-04-14		
			CA2083393 A	1991-12-05
			WO9118653 A	1991-12-12
			JP5508991T T	1993-12-16
			EP0620845 A	1994-10-26
			US5536662 A	1996-07-16
US5892124	A	1999-04-06		
			FR2757850 AB	1998-07-03