

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4740835号
(P4740835)

(45) 発行日 平成23年8月3日(2011.8.3)

(24) 登録日 平成23年5月13日(2011.5.13)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 D 233/14 (2006.01) C O 7 D 233/14
C O 7 B 61/00 (2006.01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 9 (全 10 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2006-505577 (P2006-505577) (86) (22) 出願日 平成16年4月27日 (2004.4.27) (65) 公表番号 特表2006-524667 (P2006-524667A) (43) 公表日 平成18年11月2日 (2006.11.2) (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/050619 (87) 国際公開番号 W02004/096776 (87) 国際公開日 平成16年11月11日 (2004.11.11) 審査請求日 平成19年4月24日 (2007.4.24) (31) 優先権主張番号 10319465.7 (32) 優先日 平成15年4月29日 (2003.4.29) (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)</p>	<p>(73) 特許権者 591032596 メルク パテント ゲゼルシャフト ミツ ト ベシュレンクテル ハフツング Merck Patent Gesell schaft mit beschrae nkter Haftung ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ ルムシュタット フランクフルター シュ トラーセ 250 Frankfurter Str. 25 0, D-64293 Darmstadt , Federal Republic o f Germany (74) 代理人 100067828 弁理士 小谷 悦司</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫酸アルキルおよび官能基を持つ硫酸アルキルのアニオンを有するイオン性液体の調製のためのプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

R' が一般式 $R^4 - [X(-CH_2-)_n]_m$ 基である一般式 [カチオン] [R' - O - SO₃] のイオン性液体の調製のためのプロセスであって、n は 0 または 2 の数字を表わし、m は n とは独立に 0 または 2 の数字を表わし、X は酸素であり、R⁴ は炭素数が 1 から 12 の、直鎖または分岐のアルキル基であり、

一般式 [カチオン] [CH₃ - O - SO₃] または [カチオン] [CH₃ - CH₂ - O - SO₃] の塩を一般式 R' - OH の少なくとも 1 つのアルコールと反応させることを特徴とするものであり、ここで

前記 [カチオン] は、

- 一般式

【化 1】



のイミダゾリウムカチオンであって、

残基 R¹ は、炭素数 1 から 20 の、直鎖または分岐のアルキル基であり、

残基 R は、炭素数 1 から 20 の、直鎖または分岐のアルキル基であるプロセス。

【請求項 2】

式 [カチオン] [CH₃ - O - SO₃] の塩は硫酸ジメチルでイミダゾールをアルキレート化することによって得られることを特徴とする、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

式 [カチオン] [CH₃ - CH₂ - O - SO₃] の塩は硫酸ジエチルでイミダゾールをアルキレート化することによって得られることを特徴とする、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

式 [カチオン] [CH₃ - O - SO₃] の塩および式 [カチオン] [CH₃ - CH₂ - O - SO₃] の塩の反応は、1 から 10 当量のアルコール R' - OH によって行われることを特徴とする、請求項 1 から 3 に記載のプロセス。

10

【請求項 5】

式 [カチオン] [CH₃ - O - SO₃] の塩および式 [カチオン] [CH₃ - CH₂ - O - SO₃] の塩のアルコール R' - OH との反応は、0 から 250 °C の温度で行われることを特徴とする、請求項 1 から 4 に記載のプロセス。

【請求項 6】

式 [カチオン] [CH₃ - O - SO₃] の塩および [カチオン] [CH₃ - CH₂ - O - SO₃] の塩のアルコール R' - OH との反応は、触媒の存在下で行われることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれかに記載のプロセス。

20

【請求項 7】

前記触媒は固体または液体の塩基または固体または液体の酸であることを特徴とする、請求項 6 に記載のプロセス。

【請求項 8】

形成された副生物メタノールおよびエタノールは反応に引き続き蒸留によって取り除かれることを特徴とする、請求項 1 から 7 の 1 つ以上に記載のプロセス。

【請求項 9】

形成された副生物メタノールおよびエタノールは反応中に取り除かれることを特徴とする、請求項 1 から 7 の 1 つ以上に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般式 [カチオン] [R' - O - SO₃] のイオン性液体を調製するためのプロセスに関する。本発明に係るプロセスは、技術的に利用可能な原材料から出発し、未だかつてない品質でかかるイオン性液体の調製を可能とし、工業生産のスケールまで容易にスケールアップできるものである。

【背景技術】

【0002】

硫酸アルキルおよび官能基を持つ硫酸アルキルを有するイオン性液体はハロゲンを含まない溶媒、抽出溶媒、および伝熱媒体として技術的に非常に重要である。硫酸メチルアニオンおよびエチルアニオンを有するイオン性液体は、硫酸ジメチルまたは硫酸ジエチルでイミダゾール、ピリジン、アミンまたはホスフィン (phosphans) をアルキレート化することによって簡単に得られることが知られている (P. Wasserscheid, C. Hilgers, EP-A-1182196) が、公知の方法によって他のすべての代表例を調製することは非常に複雑であり、しばしば多かれ少なかれ汚染された生成物をもたらす。

40

【0003】

従来技術によると、1 - ブチル - 3 - 硫酸メチルイミダゾリウムオクチルの調製の際には、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオンの塩化物塩を、塩化ナトリウムの析出物または抽出物を有する硫酸オクチルナトリウムと反応させる (P. Wasserscheid, R. van Hal, A. Bosmann, Green Chem. 2002年, 4(4), 400-404頁)。理論的に、このメタセ

50

シス反応は硫酸アルキルイオンおよび官能基を持つ硫酸アルキルイオンを有する他のイオン性液体の調製にも適しているものの、アルカリ金属ハロゲン化合物の分離は面倒な抽出およびろ過工程を必要とする。さらに、たとえ無水溶媒を使って作業する場合でも、ハロゲン化合物および/またはアルカリ金属イオンによる汚染が生成物中に見出されてしまうことを避けることはできない。

【特許文献1】欧州特許公開公報1182196

【非特許文献1】P. Wasserscheid, R. van Hal, A. Bosmann, Green Chem. 2002年, 4(4), 400-404頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

従来技術から出発して、本発明の目的は一般式 [カチオン] [R' - O - SO₃] のイオン性液体の調製のための方法を提供することであり、この方法によってイオン性液体を高品質すなわち高純度で、簡単に入手できる原材料から困難をとまなうことなく大規模に調製することができる。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によると、この目的は、R' が一般式 R⁴ - [X(-CH₂-)_n]_m 基である一般式 [カチオン] [R' - O - SO₃] のイオン性液体の調製のためのプロセスであって、n は 0 または 2 の数字を表わし、m は n とは独立に 0 または 2 の数字を表わし、X は 酸素であり、R⁴ は炭素数が 1 から 12 の、直鎖または分岐のアルキル基であり、

20

一般式 [カチオン] [CH₃ - O - SO₃] または [カチオン] [CH₃ - CH₂ - O - SO₃] の塩を一般式 R' - OH の少なくとも 1 つのアルコールと反応させることを特徴とするものであり、ここで

前記 [カチオン] は、

一般式

【化1】



30

のイミダゾリウムカチオンであって、

残基 R¹ は、炭素数 1 から 20 の、直鎖または分岐のアルキル基であり、

残基 R は、炭素数 1 から 20 の、直鎖または分岐のアルキル基である。

【0006】

本発明によるプロセスの好ましい実施態様および他の態様は特許請求の範囲から理解することができる。

40

【0007】

反応は、[カチオン] [CH₃ - O - SO₃] または [カチオン] [CH₃ - CH₂ - O - SO₃] のいずれの塩を採用しているかによるが、メタノールまたはエタノールを放出するよう好ましくは高温で行なわれる。形成されるエタノールまたはメタノールは蒸留等の単純な方法で反応混合物から分離することができる。特に、本発明によるプロセスはピリジニウム、イミダゾリウム、アンモニウムおよびホスホニウムイオンを有する硫酸メチル塩および硫酸エチル塩について使用できる。

【0008】

従来技術と比較して、本発明によるプロセスは、不揮発性で分離の困難なアルカリ金属ハロゲン化合物ではなく、蒸留によって生成物から非常に単純にそして完全に取り除くこ

50

とができる揮発性化合物メタノールまたはエタノールが硫酸アルキルおよび官能基を持つ硫酸アルキルを有するイオン性液体を形成するための反応の副生物として形成されることを特徴とする。このようにして、本発明によるプロセスは高純度の状態、すなわち従来にない品質で一般式 [カチオン] [R' - O - OS₃] のイオン性液体の調製ができるようになる。

【0009】

本発明によるプロセスの他の利点は、従来技術による旧来のプロセスでは入手が困難な硫酸モノエステルのアルカリ金属塩を繰り返し使わなければならないのに対して、本プロセスが数多くの工業的に利用可能な官能基を有するおよび官能基を有さないアルコール R' - OH により非常に普遍的に採用できる点である。

10

【0010】

本発明によるプロセスの他の利点は、従来技術とは対照的に、調製中に面倒な抽出およびろ過工程を省くことができるという事実である。従って補助的な薬剤および溶媒の使用をかなり少なくでき、その結果生産コストを大幅に削減でき、また環境負荷を最小とすることができる。さらに本発明によるプロセスはイオン性液体をより大きなスケールで、より簡素に調製できるようにする。

【0011】

好ましい実施態様では、R⁴ は炭素数が 1 から 12、好ましくは 1 から 6、より好ましくは 1 から 4 の直鎖または分岐のアルキル基である。メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基または tert - ブチル基が例として挙げられる。

20

【0012】

好ましい実施態様では、n は 2 から 10 の整数であり、より好ましくは 3 から 7 の整数である。これとは独立に、好ましい実施態様では、m は 1 から 7 の整数であり、より好ましくは 2 から 5 の整数である。

【0013】

好ましい実施態様では、X は酸素、n は 2、および m は 1 から 6、好ましくは 5、R⁴ は炭素数が 1 から 12、好ましくは 1 から 6、より好ましくは 1 から 4 の直鎖または分岐のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基または tert - ブチル基である。

30

【0014】

さらに好ましい実施態様では、X は単結合であり、n は 2 から 12、好ましくは 3 から 7 であり、m は 1 から 6、好ましくは 5 であり、R⁴ は炭素数が 1 から 12、好ましくは 1 から 6、より好ましくは 1 から 4 の直鎖または分岐のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基または tert - ブチル基である。

【0015】

好ましい実施態様では、R'' は炭素数が 1 から 8、好ましくは 1 から 6、より好ましくは 1 から 4 の直鎖または分岐のアルキル基である。メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基または tert - ブチル基が例として挙げられる。

40

【0016】

当然ながら、R' はメチル基またはエチル基以外である。

【0017】

本発明による好ましいカチオン [カチオン] は、[1, 3 - ジメチルイミダゾリウム]、[1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウム]、[1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム]、[1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム]、[1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウム]、[1 - メチルピリジニウム]、および [トリオクチルメチルアンモニウム] からなる群から選択される。本発明による好ましいアニオン [R' - O - SO₃] は、[Me - (O - CH₂ - CH₂)₂ - O - SO₃]、[Me - (O - CH₂ - CH₂)₃ -

50

$O-SO_3$]、 $[Me-(O-CH_2-CH_2)_4-O-SO_3]$ 、 $[Me-(O-CH_2-CH_2)_5-O-SO_3]$ 、 $[Et-(O-CH_2-CH_2)_2-O-SO_3]$ 、 $[Et-(O-CH_2-CH_2)_3-O-SO_3]$ 、 $[CH_3-(CH_2)_3-O-SO_3]$ および $[CH_3-(CH_2)_7-O-SO_3]$ からなる群から選択される。

【0018】

本発明によるプロセスの好ましい実施態様では、[カチオン] $[CH_3-O-SO_3]$ 塩または [カチオン] $[CH_3CH_2-O-SO_3]$ 塩は、0 から 250、好ましくは 60 から 180、より好ましくは 80 から 160 の温度で、1 から 10 当量、好ましくは 1 から 3 当量、より好ましくは 1 から 2 当量の官能基を有するかまたは官能基を有さないアルコール $R'-OH$ と反応され、反応の後または反応と同時に、形成された副生物メタノールまたはエタノールが蒸留によって取り除かれる。アルコール $R'-OH$ が過剰に使用される場合は、この余剰分もまた蒸留によって取り除かれる。

10

【0019】

本発明によるプロセスの特定の実施態様では、[カチオン] $[CH_3-O-SO_3]$ 塩または [カチオン] $[CH_3CH_2-O-SO_3]$ 塩と、と官能基を有するかまたは官能基を有さないアルコール $R'-OH$ との反応時に、反応を促進させるために触媒が添加される。適切な触媒は固体または液体のルイスまたはブレンステッド塩基ならびに固体または液体のルイスまたはブレンステッド酸である。特に好ましい触媒はアンバリスト (Amberlyst) またはダウエックス型 (Dowex-Typ) のイオン交換樹脂、ゼオライトならびにチタニウム、ジルコニウム、鉄または銅の遷移金属錯体ならびにホスフィン (phosphane) である。

20

【0020】

本発明によるプロセスの特定の実施態様では、本発明によるプロセスでいくつかの、好ましくは少なくとも 2 つの、式 $R'-OH$ の異なるアルコールが同時に反応される。この方法は異なる官能基を有するおよび官能基を有さない硫酸アルキルの混合物を含む反応生成物としてイオン性液体をもたらす。

【0021】

本発明によるプロセスを使うことによって調製されうるイオン性液体 ($Me-$ = メチル基、 $Et-$ = エチル基) が以下に述べられる。

[1, 3 - ジメチルイミダゾリウム] $[Me-(O-CH_2-CH_2)_2-O-SO_3]$

30

[1, 3 - ジメチルイミダゾリウム] $[Me-(O-CH_2-CH_2)_3-O-SO_3]$

[1, 3 - ジメチルイミダゾリウム] $[Me-(O-CH_2-CH_2)_4-O-SO_3]$

[1, 3 - ジメチルイミダゾリウム] $[Me-(O-CH_2-CH_2)_5-O-SO_3]$

[1, 3 - ジメチルイミダゾリウム] $[Et-(O-CH_2-CH_2)_2-O-SO_3]$

[1, 3 - ジメチルイミダゾリウム] $[Et-(O-CH_2-CH_2)_3-O-SO_3]$

[1, 3 - ジメチルイミダゾリウム] $[CH_3-(CH_2)_3-O-SO_3]$

[1, 3 - ジメチルイミダゾリウム] $[CH_3-(CH_2)_7-O-SO_3]$

[1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウム] $[Me-(O-CH_2-CH_2)_2-O-SO_3]$

[1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウム] $[Me-(O-CH_2-CH_2)_3-O-SO_3]$

40

[1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウム] $[Me-(O-CH_2-CH_2)_4-O-SO_3]$

[1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウム] $[Me-(O-CH_2-CH_2)_5-O-SO_3]$

[1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウム] $[Et-(O-CH_2-CH_2)_2-O-SO_3]$

[1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウム] $[Et-(O-CH_2-CH_2)_3-O-SO_3]$

[1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウム] $[CH_3-(CH_2)_3-O-SO_3]$

50

[1 , 2 , 3 - トリメチルイミダゾリウム] [CH ₃ - (CH ₂) ₇ - O - SO ₃]	
[1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Me - (O - CH ₂ - CH ₂) ₂ - O - SO ₃]	
[1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Me - (O - CH ₂ - CH ₂) ₃ - O - SO ₃]	
[1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Me - (O - CH ₂ - CH ₂) ₄ - O - SO ₃]	
[1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Me - (O - CH ₂ - CH ₂) ₅ - O - SO ₃]	
[1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Et - (O - CH ₂ - CH ₂) ₂ - O - SO ₃]	10
[1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Et - (O - CH ₂ - CH ₂) ₃ - O - SO ₃]	
[1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Me - (O - CH ₂ - CH ₂) ₂ - O - SO ₃]	
[1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Me - (O - CH ₂ - CH ₂) ₃ - O - SO ₃]	
[1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Me - (O - CH ₂ - CH ₂) ₄ - O - SO ₃]	
[1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Me - (O - CH ₂ - CH ₂) ₅ - O - SO ₃]	20
[1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [CH ₃ - (CH ₂) ₃ - O - SO ₃]	
[1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [CH ₃ - (CH ₂) ₇ - O - SO ₃]	
[1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Me - (O - CH ₂ - CH ₂) ₂ - O - SO ₃]	
[1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Me - (O - CH ₂ - CH ₂) ₃ - O - SO ₃]	
[1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Me - (O - CH ₂ - CH ₂) ₄ - O - SO ₃]	
[1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Me - (O - CH ₂ - CH ₂) ₅ - O - SO ₃]	30
[1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Et - (O - CH ₂ - CH ₂) ₂ - O - SO ₃]	
[1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Et - (O - CH ₂ - CH ₂) ₃ - O - SO ₃]	
[1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [CH ₃ - (CH ₂) ₃ - O - SO ₃]	
[1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [CH ₃ - (CH ₂) ₇ - O - SO ₃]	
[1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Me - (O - CH ₂ - CH ₂) ₂ - O - SO ₃]	
[1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Me - (O - CH ₂ - CH ₂) ₃ - O - SO ₃]	40
[1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Me - (O - CH ₂ - CH ₂) ₄ - O - SO ₃]	
[1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Me - (O - CH ₂ - CH ₂) ₅ - O - SO ₃]	
[1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Et - (O - CH ₂ - CH ₂) ₂ - O - SO ₃]	
[1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [Et - (O - CH ₂ - CH ₂) ₃ - O - SO ₃]	
[1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [CH ₃ - (CH ₂) ₃ - O - SO ₃]	50

[1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウム] [CH₃ - (CH₂)₇ - O - SO₃]
 [1 - メチルピリジニウム] [Me - (O - CH₂ - CH₂)₂ - O - SO₃]
 [1 - メチルピリジニウム] [Me - (O - CH₂ - CH₂)₃ - O - SO₃]
 [1 - メチルピリジニウム] [Me - (O - CH₂ - CH₂)₄ - O - SO₃]
 [1 - メチルピリジニウム] [Me - (O - CH₂ - CH₂)₅ - O - SO₃]
 [1 - メチルピリジニウム] [Et - (O - CH₂ - CH₂)₂ - O - SO₃]
 [1 - メチルピリジニウム] [Et - (O - CH₂ - CH₂)₃ - O - SO₃]
 [1 - メチルピリジニウム] [CH₃ - (CH₂)₃ - O - SO₃]
 [1 - メチルピリジニウム] [CH₃ - (CH₂)₇ - O - SO₃]
 [トリオクチルメチルアンモニウム] [Me - (O - CH₂ - CH₂)₂ - O - SO₃]
 [トリオクチルメチルアンモニウム] [Me - (O - CH₂ - CH₂)₃ - O - SO₃]
 [トリオクチルメチルアンモニウム] [Me - (O - CH₂ - CH₂)₄ - O - SO₃]
 [トリオクチルメチルアンモニウム] [Me - (O - CH₂ - CH₂)₅ - O - SO₃]
 [トリオクチルメチルアンモニウム] [Et - (O - CH₂ - CH₂)₂ - O - SO₃]
 [トリオクチルメチルアンモニウム] [Et - (O - CH₂ - CH₂)₃ - O - SO₃]
 [トリオクチルメチルアンモニウム] [CH₃ - (CH₂)₃ - O - SO₃]
 [トリオクチルメチルアンモニウム] [CH₃ - (CH₂)₇ - O - SO₃]

10

本発明は以下の実施例によって説明されるが、これに限定されない。

【 0 0 2 2 】

実施例

20

実施例 1 : 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 2 - (2 - メトキシエトキシ) 硫酸エチル ([EMIM] [Me (EG)₂OSO₃])

100ml のシュレンクフラスコ中、氷冷及び不活性ガス下で 12.40g (0.129 モル) のエチルイミダゾールに 16.27g (0.129 モル) の硫酸ジメチルがゆっくりと滴下された。室温で一晩混合物の攪拌が続けられた。30.92g (0.258 モル ; 2 当量) のジエチレングリコールモノメチルエーテルが添加された後、蒸留装置にて 5 時間 160 で揮発性成分が取り除かれた。高真空で混合物を乾燥後、定量的に低粘度で微黄色の液体として 1 - メチル - 3 - エチルイミダゾリウム 2 - (2 - メトキシエトキシ) 硫酸エチルが得られた。

【 0 0 2 3 】

30

¹H - NMR (300MHz , CDCl₃) :

9.06 (s , 1H , NCHN) , 7.37 (m , 2H , NCH₂CHN) , 4.07 (q , ³J = 7.5Hz , 2H , NCH₂CH₃) , 3.92 (m , 2H , CH₂OSO₃) , 3.76 (s , 3H , NCH₃) , 3.49 (m , 2H , CH₂CH₂OSO₃) , 3.38 (m , 2H , CH₂CH₂OCH₃) , 3.27 (m , 2H , CH₂OCH₃) , 3.07 (s , 3H , OCH₃) , 1.31 (t , ³J = 7.5Hz , 3H , NCH₂CH₃) ppm .

¹³C - NMR (75MHz , CDCl₃) :

136.9 (NCHN) , 124.1 / 122.4 (NCH₂CHN) , 72.0 / 70.4 / 70.0 / 66.5 (CH₂CH₂OCH₂CH₂OSO₃) , 59.0 (OCH₃) , 45.2 (NCH₂CH₃) , 36.4 (NCH₃) , 15.7 (NCH₂CH₃) ppm .

40

【 0 0 2 4 】

実施例 2 : 1 , 3 - ジメチルイミダゾリウム 2 - 硫酸メトキシエチル ([MMIM] [Me (EG)OSO₃])

100ml のシュレンクフラスコ中、氷冷及び不活性ガス下で 20.94g (0.255 モル) のメチルイミダゾールに 32.16g (0.255 モル) の硫酸ジメチルがゆっくりと滴下された。室温で一晩混合物の攪拌が続けられた。30.82g (0.510 モル ; 2 当量) の 2 - メトキシ - エタノールの添加後、混合物が還流にて 48 時間 130 で加熱された。80 の高真空下で揮発性成分が取り除かれた。生成物である 1 , 3 - ジ

50

メチル - イミダゾリウム 2 - 硫酸メトキシエチルが、定量的に低粘度で微黄色の液体として得られた。

【0025】

^1H -NMR (300 MHz, CD_3CN):
8.89 (s, 1H, NCHN), 7.47 (d, $^3\text{J} = 1.5\text{ Hz}$, 2H, NCHCHN), 3.94 (m, 2H, CH_2OSO_3), 3.87 (s, 6H, NCH_3), 3.53 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3$), 3.27 (s, 3H, CH_3O) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3CN):
137.0 (NCHN), 117.2 (NCHCHN), 70.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3$), 65.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3$), 57.4 (CH_3O), 35.3 (NCH_3) ppm.

10

【0026】

実施例3: 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 硫酸オクチル ([EMIM][OCOSO₃]) の調製

250 ml のシュレンクフラスコ中、氷冷及び不活性ガス下で31.28 g (0.381 モル) のメチルイミダゾールに58.75 g (0.381 モル) の硫酸ジエチルがゆっくりと滴下された。室温で一晩混合物の攪拌が続けられた。62.72 g (0.482 モル; 1.26 当量) の1 - オクタノール、および、アセトンで洗浄され高真空下で乾燥させた0.67 g の Lewatite K-2629 (酸性イオン交換体) の添加後、混合物を一晩140 で反応させると同時に、形成された副生物エタノールがアルゴンの通気を行なうことによって反応混合物から取り除かれた。残った揮発性成分は引き続き80 の高真空下で取り除かれた。生成物である1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 - 硫酸オクチルが、定量的に中粘度で微黄色の液体として得られた。

20

【0027】

^1H -NMR (300 MHz, d_6 -DMSO):
9.14 (s, 1H, NCHN), 7.80 / 7.71 (2 x s, 2 x 1H, NCHCHN), 4.20 (q, 2H, NCH_2CH_3), 3.86 (s, 3H, NCH_3), 3.69 (t, $^3\text{J} = 6.6\text{ Hz}$, 2H, CH_2OSO_3), 1.47 - 1.39 (k.B., 5H, NCH_2CH_3 / $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3$), 1.24 (br. s, 10H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3$), 0.86 (t, $^3\text{J} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OSO}_3$) ppm.

30

【0028】

実施例4: 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 硫酸オクチル ([BMIM][OCOSO₃]) の調製

250 ml のシュレンクフラスコ中、氷冷及び不活性ガス下で47.31 g (0.381 モル) のブチルイミダゾールに48.04 g (0.381 モル) の硫酸ジメチルがゆっくりと滴下された。室温で一晩混合物の攪拌が続けられた。62.72 g (0.482 モル; 1.26 当量) の1 - オクタノール、および、アセトンで洗浄され高真空下で乾燥させた0.67 g のダウエックス (Dowex) イオン交換体が添加された後、混合物は一晩140 で反応させると同時に、形成された副生物エタノールがアルゴン通気を行なうことによって反応混合物から取り除かれた。残った揮発性成分は引き続き80 の高真空下で取り除かれた。生成物である1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 - 硫酸オクチルが、定量的に粘性で微黄色の液体として得られた。生成物は検出可能な量の Cl^- を含んでいない (AgNO_3 テスト; < 3 ppm)。

40

【0029】

^1H -NMR (300 MHz, d_6 -DMSO): = 9.16 (s, 1H, N-CH-N), 7.80, 7.72 (2つのs、2つの1H, N-CH), 4.18 (t, $3\text{J} = 7.1\text{ Hz}$, 2H, N-CH_2), 3.86 (s, 3H, N-CH_3), 3.71 (t, $3\text{J} = 6.6\text{ Hz}$, 2H, S-O-CH_2), 3.71 (p, $3\text{J} = 7.3\text{ Hz}$, 2H, N-CH_2 - CH_2), 1.47 (mult., 2H, N-CH_2 - CH_2 - CH

50

$_{2-}$), 1.22 (mult., 12H, S-O-CH₂-(CH₂)₆-), 0.81-0.90 (2つのtr, 2つの3H, -CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, d6-DMSO): = 136.9, 123.9, 122.6, 66.0, 55.2, 48.8, 36.0, 31.8, 31.6, 29.4, 29.1, 25.9, 22.4, 19.1, 14.2, 13.5 ppm.

【0030】

従来技術による[BMIM][O₃SO₃]₂の調製に関する比較例 [Green Chem. 2002, 4(4), 400から404頁]

84.55 g (0.484 mol) の1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド [BMIM]Cl および 101.1 g の Na[n-C₈H₁₇O-SO₃] が 200 ml の温水に溶解された。水は真空下でゆっくりと取り除かれ、白色の析出物が分離される。この析出物は 200 ml の無水CH₂Cl₂で抽出され、残留した析出物がろ過されて2回以上各回 100 ml の無水塩化メチレンで洗浄される。混合された塩化メチレン相は水 30 ml 量で、洗浄水の塩素含有量が検出限度 (AgNO₃テスト) を下回るまで3回洗浄される。塩化メチレン溶液はNa₂SO₄で乾燥され、真空下で濃縮されて、黄色液体の塩素を含まない 111.0 g (0.319 mol、歩留まり 66%) の生成物が得られる。

10

【0031】

分析データは実施例 4 に示す通りである。

フロントページの続き

(74)代理人 100115381

弁理士 小谷 昌崇

(74)代理人 100137121

弁理士 戸田 俊材

(72)発明者 ペーター ヴァッサーシード

ドイツ国 5 0 8 2 9 ケルン グレヴェンブロイヒェール シュトラーセ 2

(72)発明者 ロイ ヴァン ハル

オランダ国 エヌエル - 6 4 5 1 エイチディ スヒーンベルド アンジェルストラート 8

(72)発明者 クラウス ヒルガース

ドイツ国 5 0 8 2 9 ケルン ナッターマンナリー 1

審査官 植原 克典

(56)参考文献 欧州特許出願公開第0 1 1 8 2 1 9 6 (E P , A 1)

Green Chemistry , 2 0 0 2 年 , vol.4 , pp.400-404

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07D 233/14

CA/REGISTRY(STN)