



(19) österreichisches
patentamt

(10) **AT 414 237 B 2006-10-15**

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 1772/2002 (51) Int. Cl.⁷: **C07C 209/12**
(22) Anmeldetag: 2002-11-27
(42) Beginn der Patentdauer: 2006-01-15
(45) Ausgabetag: 2006-10-15

(30) Priorität:
03.09.2002 AT A 1310/02 beansprucht.
(56) Entgegenhaltungen:
GB 781502A
SYNTHETIC COMMUNICATIONS 1999,
29(14), 2393-2398
POLYMER PREPRINTS 2000, 41(1),
735-736
J. AM. CHEM. SOC. 1955, 77, 3648-3650
WO 1995/34585A1
WO 1996/39449A1

(73) Patentinhaber:
DSM FINE CHEMICALS AUSTRIA NFG
GMBH & CO KG.
A-4021 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON QUATERNÄREN HALOGEN-ALKYL-AMMONIUMSALZEN**

(57) Verfahren zur Herstellung von Halogenalkylammoniumsalzen, bei welchem Trimethylamin und ein Dihalogen-C₃-C₂₄-alkan in Ethylacetat bei einer Temperatur von -15 bis 100°C und bei einem Druck von 1 bis 10 bar umgesetzt werden, worauf das Reaktionsgemisch nach 5 bis 15 Stunden abgekühlt und filtriert wird und das so erhaltene Halogenalkylammoniumsalz getrocknet wird.

AT 414 237 B 2006-10-15

DVR 0078018

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von quaternären Halogen-alkyl-ammoniumsalzen, wie zum Beispiel 6-Bromo-hexyl-trimethyl-ammonium-bromid.

Quaternäre Halogen-alkyl-ammoniumsalze, wie zum Beispiel 6-Bromo-hexyl-trimethyl-ammonium-bromid, werden beispielsweise als Alkylatoren bei der Herstellung von alkylierten N- bzw. Amino-, Ammonium- oder spirobicyclischen Ammoniumgruppen haltigen, vernetzten Polymeren eingesetzt.

Zur Herstellung von 6-Brom-hexyl-trimethylammoniumbromid sind bereits eine Vielzahl von Verfahren in der Literatur beschrieben, die jedoch alle diverse Nachteile, wie niedrige Ausbeuten, schlechte Qualität und/oder lange Reaktionszeiten, aufweisen.

So wird beispielsweise gemäß J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 1988, S.1237-1246 6-Brom-hexyl-trimethylammoniumbromid in lediglich 53%-iger Ausbeute durch Reaktion von 6-Bromhexan-1-ol und Trimethylamin mit anschließender Umsetzung mit Phosphortribromid und Hydrolyse erhalten.

Gemäß J. Am. Chem. Soc. 77, 3648 (1955) wird 6-Brom-hexyl-trimethylammoniumbromid aus Trimethylamin und 1,6-Dibromhexan in Benzol und anschließendem Umkristallisieren aus tert.-Butanol hergestellt. Diese Methode ist jedoch aufgrund der langen Reaktionszeit von etwa einem Tag, der geringen Qualität des Produktes und dem hohen Überschuss an Dibromhexan unwirtschaftlich.

In Synth. Commun. (1999), 29 (14), S.2393-2398 wird die Herstellung von 6-Brom-hexyl-trimethylammoniumbromid aus Trimethylamin und 1,6-Dibromhexan in THF mit 78%iger Ausbeute beschrieben. Auch hier sind die geringe Ausbeute und die lange Reaktionszeit von Nachteil. Weiters wird mit THF ein Lösungsmittel verwendet, das bei der Recyclierung zur Peroxid-Bildung neigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von quaternären Halogen-alkyl-ammoniumsalzen zu finden, dass oben angeführte Nachteile vermeidet.

Unerwarteterweise wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von quaternären Halogen-alkyl-ammoniumsalzen, wie zum Beispiel 6-Bromo-hexyl-trimethyl-ammonium-bromid gefunden, das quaternäre Halogen-alkyl-ammoniumsalze in höheren Raum-Zeit-Ausbeuten, mit höherer Qualität unter Vermeidung von Nebenproduktbildung liefert.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von quaternären Halogen-alkyl-ammoniumsalzen durch Umsetzung von Trimethylamin und einem Dihalogen-C₃-C₂₄-alkan bei einer Temperatur von -15 bis 100°C und bei einem Druck von 1 bis 10 bar, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Umsetzung in Ethylacetat als Lösungsmittel erfolgt, worauf das Reaktionsgemisch nach 5 bis 15 Stunden abgekühlt und filtriert wird und das so erhaltene quaternäre Halogen-alkyl-ammoniumsalz getrocknet wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Dihalogen-C₃-C₂₄-alkan mit Trimethylamin umgesetzt.

Geeignete Dihalogen-C₃-C₂₄-alkane sind beispielsweise 1,3-Dibrompropan, 1,4-Dibrombutan, 1,5-Dibrompentan, 1,6-Dibromhexan u.s.w.. Bevorzugt wird 1,6-Dibromhexan eingesetzt.

Erfindungsgemäß erfolgt die Umsetzung in Ethylacetat als Lösungsmittel. Es kann dabei Trimethylamin zu dem entsprechenden Dihalogen-C₃-C₂₄-alkan in Ethylacetat zudosiert werden oder auch umgekehrt das entsprechende Dihalogen-C₃-C₂₄-alkan zu Trimethylamin in Ethylacetat.

Das Dihalogen-C₃-C₂₄-alkan wird in einem geringen Überschuss bezogen auf Trimethylamin eingesetzt. Bevorzugt ist ein Molverhältnis von Trimethylamin zu Dihalogen-C₃-C₂₄-alkan von 1:1,01 bis 1:1,10.

- 5 Die Reaktionstemperatur beträgt -15°C bis +100°C, bevorzugt 15 bis 70°C und besonders bevorzugt 30 bis 65°C. Die Temperatur kann dabei auch stufenweise mittels einer Temperaturrampe erhöht werden.

Die Umsetzung wird bei einem Druck von 1 bis 10 bar durchgeführt.

- 10 Nach etwa 5 bis 15 Stunden wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und filtriert. Das erhaltene Kristallisat wird mit Ethylacetat nachgewaschen und getrocknet.

- 15 Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Halogenalkyl-ammoniumsalze, wie etwa 6-Bromo-hexyl-trimethylammonium-bromid in Ausbeuten von 95 bis 98% und in einer Reinheit von bis zu 100% erhalten und können somit direkt ohne weiter Aufarbeitung als Alkylierungsmittel eingesetzt werden.

Beispiel 1: Herstellung von (6-Bromhexyl)-trimethylammoniumbromid

- 20 In einen Reaktor wurden 494 kg (5606 mol) Ethylacetat und 244 kg (1000 mol) 1,6-Dibromhexan unter Rühren und gleichzeitigem Aufheizen auf 60°C chargiert. Es wurden bei 1 bar 64 kg (1080 mol) Trimethylamin innerhalb von 3 Stunden zudosiert. Nach einer Nachreaktionszeit von weiteren 3 h wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und über eine Nutsche filtriert und
25 das erhaltene Kristallisat mit Ethylacetat nachgewaschen. Nach erfolgtem Trocknen wurden 288 kg (95,1%) (6-Bromhexyl)-trimethylammoniumbromid von 99,8 %iger Reinheit erhalten.

Beispiel 2: Herstellung von (6-Bromhexyl)-trimethylammoniumbromid mittels einer Temperaturrampe & umgekehrte Chargierreihenfolge

- 30 In einen Reaktor wurden 314 kg Ethylacetat, 29 kg Trimethylamin und 108,5 kg 1,6-Dibromhexan bei 11°C chargiert. Es wurde innerhalb von 2-3 Stunden auf 40°C erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von weiteren 6-7 h wurde das Reaktionsgemisch nochmals innerhalb von 2-3 Stunden auf 60°C erwärmt und anschließend abgekühlt und über eine Nutsche filtriert. Das
35 erhaltene Kristallisat wurde mit Ethylacetat nachgewaschen. Nach erfolgtem Trocknen auf der Nutsche wurden 130,0 kg (96,5%) (6-Bromhexyl)-trimethylammoniumbromid von 100 %iger Reinheit erhalten.

Beispiel 3: Verkürztes Temperatur-Programm (Verkürzte Aufheizzeiten)

- 40 In einen Reaktor wurden 3390 kg Ethylacetat, 452 kg Trimethylamin und 1673 kg 1,6-Dibromhexan bei 15°C chargiert. Es wurde innerhalb von 0,5 Stunden auf 40°C erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von weiteren 7 h wurde das Reaktionsgemisch nochmals innerhalb von 0,5-1 Stunde auf 60°C erwärmt und anschließend abgekühlt und über ein Bandfilter filtriert. Das
45 erhaltene Kristallisat wurde mit Ethylacetat nachgewaschen. Nach erfolgtem Trocknen wurden 2028 kg (97,6%) (6-Bromhexyl)-trimethylammoniumbromid von 99,8 % iger Reinheit erhalten.

Patentansprüche:

- 50 1. Verfahren zur Herstellung von Halogenalkyl-ammoniumsalzen durch Umsetzung von Trimethylamin und einem Dihalogen-C₃-C₂₄-alkan bei einer Temperatur von -15 bis 100°C und bei einem Druck von 1 bis 10 bar, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Umsetzung in Ethylacetat als Lösungsmittel erfolgt, worauf das Reaktionsgemisch nach 5 bis 15 Stunden
55 abgekühlt und filtriert wird und das so erhaltene Halogenalkyl-ammoniumsalz getrocknet

wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Reaktionstemperatur stufenweise mittels einer Temperaturrampe erhöht wird.

5

Keine Zeichnung

10

15

20

25

30

35

40

45

50